

INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
im. Henryka Niewodniczańskiego
ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków, Poland

www.ifj.edu.pl/reports/2003.html
Kraków, maj 2003

Raport Nr 1924/AP

Detektor wychwytu elektronów
– podstawy teoretyczne i przykłady zastosowań

Ireneusz Śliwka

Rozprawa habilitacyjna – Habilitation Thesis

Streszczenie

Przedstawiono budowę detektora wychwytu elektronów (ECD) oraz zjawiska fizyczne będące podstawą jego działania. Na podstawie danych eksperymentalnych oraz w oparciu o opracowany model matematyczno-fizyczny detektora wyjaśniono mechanizm generacji sygnału w detektorze. Praca zawiera opis metod pomiaru śladowych stężeń związków chlorowcowych i SF₆ w powietrzu i w wodzie za pomocą chromatograficznej metody analitycznej, z wykorzystaniem detektora ECD.

Wprowadzony model pozwolił na wyznaczenie czterech stałych czasowych detektora związanych ze zbieraniem elektronów przez impulsy pola elektrycznego, stratą elektronów w procesie wychwytu przez cząsteczki zanieczyszczeń, stratą cząsteczek próbki w reakcji wychwytu z elektronami oraz w wyniku wymywania cząsteczek z detektora przez przepływ gazu nośnego. Zdefiniowano współczynnik wydajności wychwytu elektronów, współczynnik wydajności detekcji oraz czułości detekcji, przydatne do oceny granicy wykrywalności detektora. Opisano sposób przygotowania chromatograficznego układu pomiarowego z detektorem ECD do analiz śladowych oraz sposoby określenia optymalnych warunków pracy w impulsowym i stałoprądowym systemie zasilania detektora.

Podano przykłady ilościowych ciągłych analiz związków chlorowcowych CH₃CCl₃, CCl₃F (F-11), CCl₂FCClF₂ (F113), CHCl₃, i CCl₄ w powietrzu Krakowa w latach 1997-99. Średnie miesięczne stężenia tych związków zostały porównane z danymi ze stacji Mace Head leżącej na tej samej szerokości geograficznej co Kraków. Na przykładzie chromatograficznych ciągłych pomiarów stężenia freonu F-11 pokazano wpływ metod uśredniania i interpolacji na dokładność i precyzję pomiarów. Stwierdzono, że metoda 5-cio punktowej interpolacji Lagrange'a pozwala uzyskać najlepszą dokładność pomiarów. Wzrost dokładności pomiarów można jeszcze uzyskać poprzez obniżenie amplitudy szumu sygnału detektora, co prowadzi do wzrostu stosunku sygnału do szumu. Zastosowano metodę dyskretnej transformacji falkowej do odszumiania chromatogramów i wykazano, że stosowanie filtra falkowego prowadzi do kilkukrotnego zwiększenia dokładności pomiaru badanych związków.

Przedstawiono też metodykę analiz związków chlorowcowych i SF₆ w wodzie jako znaczników antropogenicznych w zagadnieniach hydrogeologii. Do wydzielania SF₆ z wody stosowano metodę analizy fazy nadpowierzchniowej, a próbkę wzbogacano w pułapce wypełnionej kulkami szklanymi i umieszczonej w ciekłym azocie. Analizę SF₆ wykonywano desorbując termicznie próbkę do układu chromatograficznego z detektorem ECD. Uzyskana granica wykrywalności dla SF₆ wynosi około 0,02 fmol/l.

Abstract

A construction of the electron capture detector (ECD) and the physical phenomena of its operation are presented. On the basis of the experimental data and the developed physico-mathematical model of the detector, the mechanism of the detector signal generation is explained. The paper contains description measurements of trace concentrations of chlorofluorocarbons (CFCs) and SF₆ in air and water by the electron capture gas chromatographic method.

The model derived allows to determine four different time constants related to the collection of electrons, the loss of electrons in the capture process by the impurity molecules, the loss of sample molecules by electron capture and the removing rate of molecules from the detector volume by the carrier gas. The electron capture efficiency coefficient, the detection and sensitivity coefficients of the detector have been defined. These coefficients are useful for estimation of the detector's detection limit. A method for preparation of the gas chromatographic measurement system with the ECD to trace analysis as well as ways of the determination of the detector optimal supply conditions in a constant frequency and a constant current modes of its operation are described.

Examples of the ECD application in the long-term quantitative analysis of freons CCl₃F (F-11) and CCl₂FCClF₂ (F113), chloroform (CHCl₃), trichloroethane (CH₃CCl₃) and carbon tetrachloride (CCl₄) in the atmosphere of Krakow in the period of 1997 to 1999 are presented. The monthly mean values of these concentrations have been compared with the data from Mace Head, the station situated at a similar latitude as Krakow. The gas chromatography measurements of freon F-11 in air were used to illustrate the influence of different interpolation methods on the accuracy and precision of measurements. It was shown that the 5-point Lagrange interpolation method yields the best accuracy. The reduction of the noise amplitude of a particular detector response leads to the increased signal to noise ratio and increases the accuracy of the measurements. The discrete wavelet transform (DWT) method for denoising of chromatograms has been used. It has been shown that the application of the DWT filtration leads to several times better measuring accuracy of the investigated compounds.

The methodology of CFCs and SF₆ analysis in water as anthropogenic tracers for hydrological applications is also presented. The extracted SF₆ is measured by enrichment in a trap with glass pellets placed in liquid nitrogen and next desorbed to the gas chromatograph equipped with an ECD. The actual detection limit of SF₆ is approximately 0.02 fmol/l.

Wstęp	6
I. Opis działania i analiza matematyczna detektora ECD.....	11
1. Budowa detektora wychwyty elektronów.....	11
2. Zjawiska fizyczne występujące podczas pracy detektora	11
3. Czynniki wpływające na gęstość elektronów w detektorze.....	15
3.1. Wpływ temperatury i czystości gazu nośnego na wartość prądu jonizacyjnego detektora.....	15
3.2. Sposoby zasilania i pomiaru sygnału detektora.....	18
4. Zasilanie detektora napięciem stałym.....	18
5. Detektor zasilany napięciem impulsowym.....	19
5.1. Uproszczony model detektora ECD zasilanego napięciem impulsowym.....	20
5.2. Określenie optymalnych warunków pracy detektora ECD.....	25
5.3. Charakterystyki detektora wychwyty elektronów zasilanego napięciem impulsowym.....	25
6. Stałoprądowy system pracy detektora wychwyty elektronów.....	29
6.1. Czułość detekcji chromatografu z detektorem wychwyty elektronów pracującym w systemie stałego prądu jonizacyjnego.....	31
7. Metoda dwóch detektorów w badaniach zanieczyszczeń gazu nośnego.....	34
II. Zastosowanie detektora ECD w pomiarach atmosferycznego stężenia związków chlorowcowych	38
1. Atmosferyczne stężenie związków chlorowcowych czynnych w efekcie cieplarnianym i niszczeniu ziemskiej warstwy ozonowej.....	38
2. Pomiar stężenia związków chlorowcowych w powietrzu.....	41
3. Wyznaczenie tendencji zmian stężenia związków chlorowcowych w powietrzu.....	44
4. Interpolacyjna metoda obliczenia stężenia analizowanego związku w próbce powietrza.....	45
4.1. Obliczenie średniego stężenia \bar{c}_m^{-k} za okres jednego miesiąca.....	45

4.2. Obliczenia ilościowe stężenia c_{2n}^k pojedynczego pomiaru i wyznaczenie błędu Δc_{2n}^k mierzonego stężenia.....	47
4.3. Ocena precyzji σS^k czułości detekcji dla różnych metod interpolacji.....	51
4.4. Ocena dokładności Δc pomiaru stężenia badanego związku w próbce powietrza dla różnych metod interpolacji.....	54
5. Wnioski dotyczące metod interpolacyjnych w obliczeniach stężenia analizowanych związków.....	56
6. Zastosowanie dyskretnej transformacji falkowej do poprawy stosunku sygnału do szumu w analizach związków chlorowcowych w powietrzu.....	57
6.1. Kryteria wyboru filtru.....	58
6.2. Wpływ obniżenia amplitudy szumu na dokładność pomiarów.....	59
7. Wyniki badań tendencji zmian stężeń związków chlorowcowych w powietrzu Krakowa.....	61
III. Zastosowanie detektora ECD do analizy związków chlorowcowych w wodzie stosowanych jako znaczniki w badaniach hydrologicznych.....	64
1. Stężenie związków chlorowcowych w atmosferze i hydrosferze.....	65
2. Metody pomiarowe.....	68
3. Optymalizacja metody fazy nadpowierzchniowej w pomiarach stężenia SF ₆ w wodzie.....	70
4. Opis układu pomiarowego.....	74
4.1. Opis przeprowadzonych pomiarów.....	75
4.2. Badanie czystości gazu nośnego.....	77
4.3. Sposób ustalania równowagi termodynamicznej w naczyniu pomiarowym....	78
5. Wyniki pomiarów SF ₆ w powietrzu i w wodzie.....	79
Podsumowanie.....	82
Wykaz ważniejszych oznaczeń i symboli	85
Podziękowania.....	90
Literatura.....	91

Wstęp

Odkrycie chromatografii, wg Witkiewicza [1], dokonane przed 100 laty w Warszawie na początku ubiegłego wieku dzięki pracom M. S. Cwieta, zapoczątkowało rozwój metod analitycznych pomocnych między innymi w przewidywaniu i zapobieganiu zagrożeniom związanym z rozwojem cywilizacji. Największy wkład w badaniach nad skażeniem środowiska ma chromatografia gazowa powstała dopiero po II wojnie światowej w latach 50-tych ubiegłego wieku w Anglii w wyniku prac A. T. Jemsa i A. J. P. Martina [1]. Od tego czasu wśród instrumentalnych metod analizy ilościowej i jakościowej zajmuje ona jedną z czołowych pozycji jako stosunkowo szybka i czuła fizykochemiczna metoda analityczna. Chromatografię gazową charakteryzują: niska granica wykrywalności, wysoka rozdzielczość, krótki czas analizy oraz mała ilość próbki niezbędnej do wykonania analizy [2, 3]. Ma ona zastosowanie głównie w analizie gazów oraz tych substancji, które są lotne w temperaturze do ok. 600 K, a więc do analizy gazów trwałych, związków siarkowych i fosforowych, niektórych olejów i tłuszczów, węglowodorów pochodnych ropy naftowej oraz szerokiego spektrum związków chlorowcowych [4].

Głównymi elementami chromatografu gazowego są kolumna chromatograficzna i detektor. Rola kolumny chromatograficznej polega na rozdzieleniu 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. 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. Wybór rodzaju detektora i kolumny chromatograficznej zależy od rodzaju analizowanych substancji i ich stężenia w próbce. Możliwość stosowania różnych kolumn i detektorów pozwala na prowadzenie analiz szeregu grup związków chemicznych o różnych własnościach fizykochemicznych, co powoduje, że chromatografia gazowa jest metodą bardzo elastyczną pod względem analitycznym.

Charakterystyczną cechą chromatograficznej metody analitycznej jest uzyskanie na wyjściu kolumny chromatograficznej mieszaniny dwuskładnikowej, składającej się z molekuł gazu nośnego i z molekuł kolejnych składników analizowanej próbki. Taka sytuacja pozwala

na wykorzystanie własności fizycznych składników analizowanej próbki, aby ich pojawienie się w detektorze wywoływało w nim generowanie sygnału elektrycznego.

W 1958 roku Lovelock [5] opracował radiojonizacyjny detektor, nazwany później detektorem wychwytu elektronów (Electron Capture Detector – ECD), w którym wykorzystał własności komory jonizacyjnej pracującej w zakresie rekombinacyjnym oraz zdolność do tworzenia jonów ujemnych przez cząsteczki badanej substancji w wyniku procesu przyłączania obecnych w detektorze elektronów swobodnych. Utworzone jony ujemne rekombinując z jonami dodatnimi powodują spadek prądu jonizacyjnego detektora rejestrowanego jako jego sygnał. Zdolność do tworzenia jonów ujemnych w procesie wychwytu z elektronami jest cechą charakterystyczną związków chlorowcowych tj. węglowodorów w których elementem strukturalnym jest wiązanie węgiel-fluorowiec (F, Cl, Br, J) [6].

Pojawienie się detektora ECD pozwoliło, począwszy od lat 60-tych, na śledzenie skażenia środowiska naturalnego człowieka przez związki chlorowcowe. Okazało się, że skażenie biosfery przez te związki w postaci pestycydów czy polichlorowanych bifenyli stale wzrasta i staje się problemem o coraz większym znaczeniu z punktu widzenia jej ochrony. Detektor umożliwił badanie obiegu w przyrodzie środka owadobójczego DDT oraz innych pestycydów [7] stosowanych masowo w rolnictwie po II wojnie światowej. W wyniku tych badań wprowadzono zakaz stosowania tych środków, ponieważ przenikają do żywności i są szkodliwe dla człowieka. Stwierdzono, że związki te mają własności mutagenne i kancerogenne przy długotrwałym oddziaływaniu na organizm człowieka [8], a na przykład dioxyny są niezwykle silnymi toksynami [9, 10].

Innym zagrożeniem o skali globalnej, które zostało odkryte w latach 70-tych w wyniku stosowania detektora ECD w badaniach atmosfery, były związki halogenopochodne tzw. freony [11]. Freony emitowane do troposfery przez przemysł rozpuszczalników, czynników chłodniczych i klimatyzacyjnych oraz przez przemysł kosmetyczny dezodorantów, nie ulegają w niej rozpadowi tylko, dyfundują swobodnie do stratosfery. Tam pod wpływem promieniowania słonecznego ulegają dysocjacji, uwalniając atomy chloru. Te reagując z ozonem powodują jego rozpad, a tym samym ubytek w stratosferze. Hipoteza destrukcji ziemskiej warstwy ozonowej przez freony przedstawiona została po raz pierwszy przez Rowlanda i Molinę w 1974 roku [12]. Potencjalna możliwość zniszczenia ziemskiej warstwy ozonowej przez antropogeniczne związki chlorowcowe wywołała zaniepokojenie międzynarodowej społeczności objawiające się działaniami, których celem była i jest ochrona naturalnego środowiska. W latach 70-tych powstało szereg

stacji pomiarowych w różnych punktach na Ziemi, śledzących zmiany stężenia freonów w atmosferze, w których chromatografy gazowe z detektorami ECD stanowią główne wyposażenie. Hipoteza destrukcji warstwy ozonowej spowodowała intensyfikację prac badawczych nad tym problemem, które doprowadziły do odkrycia w 1987 roku tzw. dziur ozonowych na biegunach polarnych. W ich centrach stwierdzono wysokie stężenia tlenków chloru, co potwierdzało tę hipotezę [13]. Obecnie prowadzone są działania międzynarodowe, które pozwoliły zapobiec kryzysowi ekologicznemu o potencjalnie katastrofalnych następstwach. Produkcja i emisja freonów została prawie całkowicie zaprzestana, a S. Rowland i M. Molina oraz P. Crutzen otrzymali w 1995 roku nagrodę Nobla w dziedzinie chemii za wyjaśnienie procesów chemicznych mających wpływ na warstwę ozonową.

Dzięki wysokiej selektywności detektora ECD w stosunku do związków chlorowcowych i ich niskiej granicy wykrywalności, obszar zastosowań metod analitycznych z zastosowaniem detektora stale się poszerza. Granica wykrywalności detektora dla niektórych związków chlorowcowych osiąga ułamki pikograma. Granica ta nie jest jednakowa dla wszystkich związków i chociaż detektor ECD jest selektywny dla związków elektroujemnych, to współczynnik selektywności może zmieniać się o rzędy wielkości. Detektor ten jest jednym z najczęściej stosowanych detektorów w chromatografii gazowej i znajduje szerokie zastosowanie w naukach medycznych, biomedycznych, farmacji i w wielu zagadnieniach analitycznych. Stosowany jest w analizach pestycydów chlorowcowych, fosforowych, polichlorowanych bifenyli, herbicydów, alkoholi, estrów azotanowych i wielu innych związków, w tym organicznych i nieorganicznych. Główne dziedziny jego zastosowań to wspomniane pomiary pozostałości pestycydów w środowisku oraz pomiary freonów w atmosferze. Ponadto stosowany jest też w pomiarach toksykologicznych medycznych oraz na stanowiskach pracy, w badaniach procesów metabolicznych w medycynie i w badaniach biologicznie czynnych cząsteczek w środkach hormonalnych czy psychotropowych [14].

Inne zastosowania detektora ECD to badania znacznikowe ruchu mas powietrza w meteorologii [15], znacznikowe badania wieku wód podziemnych i kontaktów wodnych w hydrogeologii [16], badania procesów wentylacji w obiektach przemysłowych, w kopalniach czy w budynkach mieszkalnych oraz badania szczelności rurociągów gazowych lub kabli teletechnicznych [17].

Tak szerokie obszary praktycznego stosowania detektora ECD powodują, że od początku powstania, detektor wychwyty elektronów wciąż jest udoskonalany i rozwijane są nowe systemy jego pracy. Od roku 1960, to jest od chwili pojawienia się tego detektora,

w wyniku poznawania mechanizmów fizycznych stanowiących podstawę jego działania, powstawały nowe układy zasilania i pomiaru sygnału detektora, które pozwalają na realizację szeregu wyrafinowanych metod detekcji. Rozwój ten wynikał z teoretycznych prac dotyczących modeli matematycznych opisujących pracę detektora ECD i był związany z dążeniem do obniżania granicy wykrywalności detektora.

Pierwszym modelem opisującym pracę detektora był model kinetyczny podany w 1966 roku przez Wentwotha i in. [18]. Model ten dotyczy impulsowego systemu zasilania detektora i pozwolił wyjaśnić zależności temperaturowe stałych wychwytu elektronów w zależności od rodzaju wychwytu dysocjacyjnego czy niedysocjacyjnego. Uproszczony model reaktorowy pracy detektora przedstawił Lovelock w 1974 roku [19]. Model ten też dotyczy impulsowego systemu zasilania detektora i zasugerował możliwość detekcji kulometrycznej oraz możliwość detekcji z modulacją parametryczną. Model pracy detektora zasilanego napięciem stałym przedstawili Aue i Kapila w 1980 roku [20]. Modelem tym autorzy starali się wyjaśnić obserwowane zjawisko hiperkulometrii, w którym mierzony w detektorze ładunek znacznie przewyższa ilość wprowadzonych cząsteczek do detektora. Występowanie tego zjawiska autorzy wiązali z ładunkiem przestrzennym od chmury jonów dodatnich i ujemnych jaka otacza anodę detektora.

Przedstawione przykładowe prace dotyczące rozwoju modeli teoretycznych pracy detektora ECD nie wyczerpują listy prac i autorów zaangażowanych w to zagadnienie. Lista ta jest obszerna a mimo to pełne wyjaśnienie mechanizmu działania detektora ECD, szczególnie występowanie efektu kulometrycznego i hiperkulometrycznego, wciąż czeka na opracowanie.

Mimo trudności w teoretycznym szczegółowym opisie szeregu aspektów pracy detektora, jego cząstkowe opisy (w wyniku wieloletniego rozwoju) pozwoliły na powstanie następujących systemów pracy detektora ECD. Historycznie najwcześniej stosowano system zasilania detektora napięciem stałym i system zasilania napięciem impulsowym o stałej częstotliwości [21], następnie wprowadzono system zasilania detektora pozwalający na pracę ze stałym prądem jonizacyjnym [22]. W dalszej kolejności powstawały układy do detekcji kulometrycznej oraz detekcji z modulacją parametryczną [23]. Każdy z systemów zasilania detektora ma istotny wpływ na przebieg procesów fizycznych w detektorze, co determinuje jego minimalną granicę wykrywalności oraz zakres dynamiczny.

W połowie od lat 60-tych, czyli w stosunkowo krótkim czasie po pierwszych doniesieniach o odkryciu detektora ECD przez Lovelocka, w Pracowni Detektorów Chromatograficznych Zakładu VI Instytutu Fizyki Jądrowej przy współpracy

Międzyresortowego Instytutu Fizyki i Techniki Jądrowej AGH w Krakowie, pod kierunkiem J. Lasy [24] były prowadzone prace nad konstrukcją detektora ECD i badaniem zjawisk fizycznych stanowiących podstawę jego działania. Autor niniejszego opracowania włączył się w te badania począwszy od roku 1975. Razem z kolegami z pracowni opracował modele matematyczne detektora opisujące jego pracę [25, 26]. Zajmował się badaniem wpływu parametrów impulsów zasilających i rodzaju gazu nośnego na wartość średniej energii elektronów w detektorze [27]. Badał także wpływ geometrii elektrod detektora na przebieg jego charakterystyk takich jak prąd i sygnał detektora w funkcji czasu repetycji impulsów zasilających [28]. Dalsze prace na bazie uzyskanych danych doświadczalnych pozwoliły na opis działania detektora z uwzględnieniem rozkładu przestrzennego ładunku jonów dodatnich i elektronów [29] oraz uwzględnienie wpływu napięć zewnętrznych działających w przerwie między impulsami na występowanie w detektorze tzw. efektu hiperkulometrycznego [30].

Prace te pozwoliły autorowi osiągnąć pewne zaawansowanie w stosowaniu chromatografii gazowej z detektorem ECD w analizach śladowych. Ponieważ panuje przekonanie, że detektor ECD jest detektorem trudnym, a jego stosowanie praktyczne wymaga wiedzy oraz spełnienia wymagań dotyczących aparatury pomiarowej. Dlatego głównym celem było opracowanie podstaw teoretycznych i metodyki stosowania detektora ECD w analizach śladowych, aby ułatwić analitykom posługiwanie się tym narzędziem badawczym.

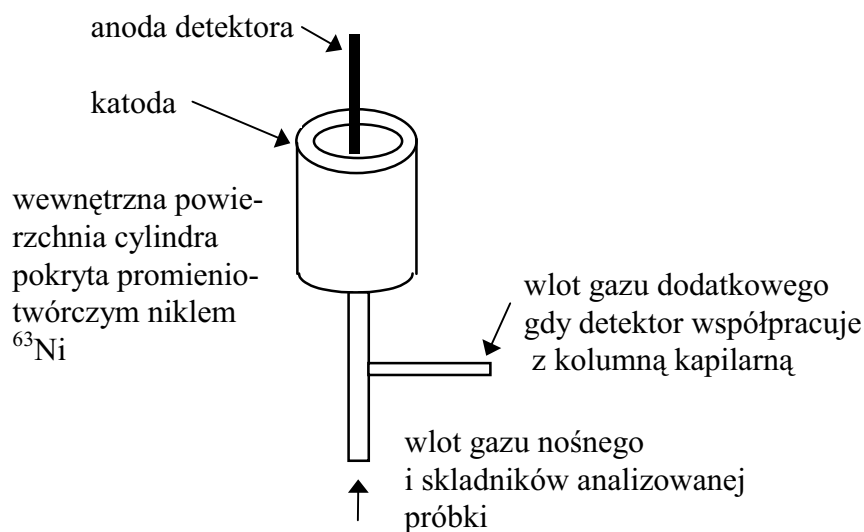
W związku z tym praca została podzielona na trzy względnie autonomiczne części. W części I autor przedstawił fizyczne podstawy działania detektora ECD w oparciu o własny, oryginalny, a przy tym uproszczony model elektronowy detektora opublikowany w pracy [31]. Zostały opracowane sposoby optymalizacji pracy detektora w dwóch systemach zasilania, w systemie zasilania napięciem impulsowym o stałej częstotliwości i w systemie gdy detektor pracuje ze stałym prądem jonizacyjnym oraz pokazano czynniki wpływające na graniczną wykrywalność detektora. Natomiast w częściach II i III przedstawione zostały przykłady zastosowań detektora ECD w analizach śladowych; część II dotyczy zastosowania ECD w ciągłych pomiarach atmosferycznego stężenia związków chlorowcowych w obszarze zurbanizowanym Krakowa wraz ze sposobem opracowania wyników pomiarów, a część III zawiera wyniki badań opartych na wykorzystaniu chromatograficznej metody analitycznej z detektorem ECD, dotyczących wykorzystania antropogenicznych znaczników chlorowcowych w hydrogeologii.

I. Opis działania i analiza matematyczna detektora ECD

1. Budowa detektora wychwyty elektronów

Pod względem konstrukcyjnym detektor wychwyty elektronów jest komorą jonizacyjną o geometrii cylindrycznej (patrz rysunek I.1). Składa się z korpusu, w którym umieszczone jest źródło promieniotwórcze. Obecnie powszechnie stosowany jest nikiel ^{63}Ni emitujący promieniowanie β o maksymalnej energii wynoszącej 67 keV i o półokresie rozpadu wynoszącym 85 lat. Nikiel promieniotwórczy naniesiony jest elektrolitycznie na wewnętrzną powierzchnię korpusu detektora. Wewnątrz korpusu, zwykle na ceramicznym izolatorze, umieszczona jest anoda, do której przyłożone jest napięcie elektryczne powodujące przepływ generowanych w gazie nośnym elektronów do anody detektora.

Na rysunku I.1 przedstawiono schematycznie budowę detektora wychwyty elektronów. Detektor wyposażony jest zawsze w system grzania do temperatury dopuszczalnej dla zastosowanego źródła promieniotwórczego, która dla źródła ^{63}Ni wynosi 673 K.



Rys. I.1. Schemat budowy detektora wychwyty elektronów.

2. Zjawiska fizyczne występujące podczas pracy detektora

Podstawą działania detektora wychwyty elektronów jest zjawisko formowania jonów ujemnych przez cząsteczki badanego związku w reakcji ze swobodnymi elektronami wytworzonymi w wyniku jonizacji gazu nośnego przez promieniowanie β emitowane ze

źródła promieniotwórczego, a następnie ich rekombinacji z jonami dodatnimi gazu nośnego. Zarówno wychwyty elektronów, procesy rekombinacyjne występujące w detektorze i zbieranie ładunków elektrycznych przez układ pomiarowy powiązane są wieloma zależnościami do tego stopnia złożonymi, że ich opis matematyczny jest niezwykle trudny bez upraszczających założeń.

W detektorze mają miejsce:

- procesy jonizacji gazu płynącego przez detektor w wyniku oddziaływania promieniowania β emitowanego przez źródło promieniotwórcze, w wyniku produkowane są jony dodatnie (j^+) gazu nośnego i elektrony (e),
- procesy spowalniania elektronów w zderzeniach z cząsteczkami gazu nośnego prowadzące do uzyskania widma energetycznego odpowiadające ich energii termicznej,
- straty elektronów w objętości czynnej detektora w wyniku:
 - rekombinacji elektronowo-jonowej,
 - wychwyty elektronów przez cząsteczki zanieczyszczeń elektroujemnych gazu nośnego lub cząsteczki związku badanego,
- neutralizacja jonów ujemnych w procesach rekombinacji jonowo-jonowej,
- procesy nie prowadzące do neutralizacji jonów ujemnych, np. procesy odszczepienia elektronów.

Oddziaływanie promieniowania β z gazem nośnym, np. azotem (N_2) powoduje generację elektronów (e) i jonów dodatnich (j^+) azotu:



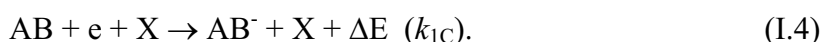
Wprowadzone do detektora atomy lub cząsteczki analizowanego związku reagując z elektronami formują jony ujemne. Energia wiązania elektronu w jonie ujemnym nazywa się powinowactwem elektronowym. Energia powinowactwa wyzwalamana jest jako kwant promieniowania elektromagnetycznego $h\nu$ w wychwycie radiacyjnym elektronu e przez atom A określonym stałą szybkości reakcji k_{1A} :



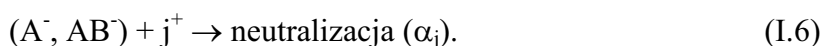
lub jest przyczyną rozerwania cząsteczki AB w wychwycie dysocjacyjnym określonym stałą szybkości reakcji k_{1B} :



Energia ta może być też przejęta przez trzecie ciało X w trzyciałowym procesie wychwytu elektronów określonym stałą szybkości reakcji k_{1C} :



Elektrony (e) i jony ujemne (A^- , AB^-) rekombinują z jonami dodatnimi (j^+) z szybkością określoną przez stałą rekombinacji elektronowej (α_e) lub rekombinacji jonowej (α_j):



Stała szybkości procesu wychwytu elektronów k_1 (uwzględniająca wymienione wyżej trzy rodzaje wychwytu) zdefiniowana jest następująco:

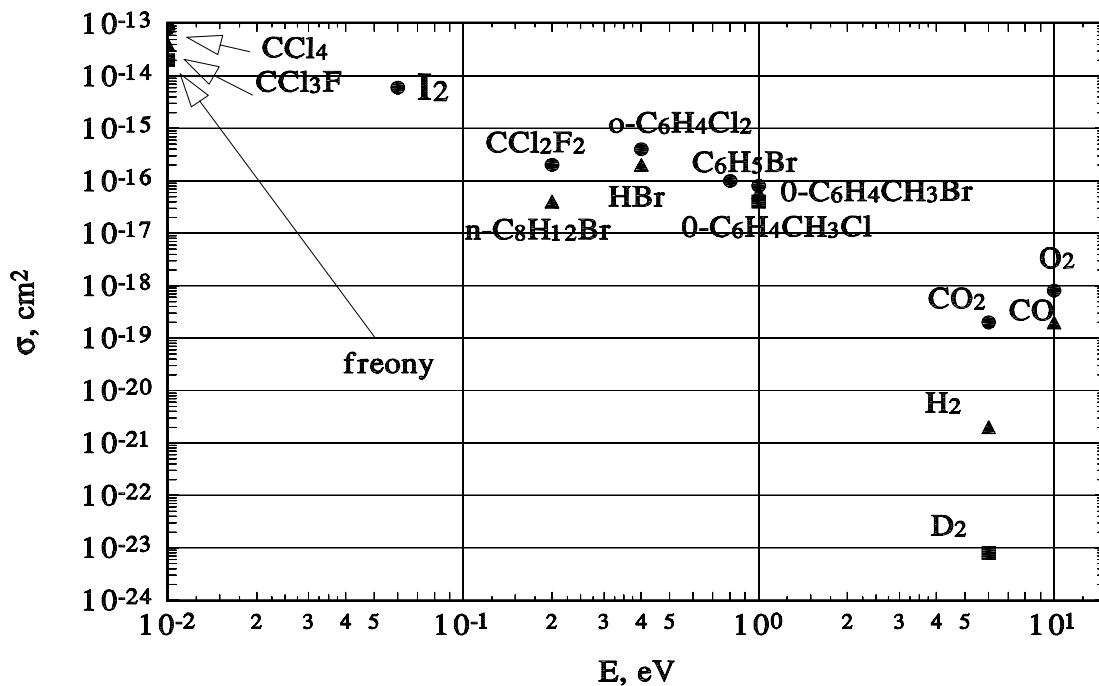
$$dn/dt = -k_1 \cdot n \cdot c, \quad (I.7)$$

gdzie: n i c są gęstościami elektronów i cząsteczek wychytujących elektrony.

Przekrój czynny na wychwyt elektronów (z którym związana jest stała k_1) wykazuje charakter rezonansowy dla większości związków chlorowcowych i osiąga wartości maksymalne dla energii elektronów bliskich energii termicznej. Na rysunku I.2 przedstawiono maksymalne wartości przekroju czynnego (σ) na wychwyt elektronów [1] dla niektórych związków elektroujemnych występujące przy określonej energii elektronów (eV). Z rysunku I.2 wynika, że optymalny sygnał detektora można uzyskać tylko wówczas, gdy w detektorze elektrony będą posiadać odpowiednią energię. Energię elektronów można zmieniać przez zmianę natężenia pola elektrycznego występującego w detektorze, przez stosowanie gazu nośnego wielocząsteczkowego (azotu) lub gazu szlachetnego z domieszką gazu wielocząsteczkowego (argon + metan). Elektrony w zderzeniach z cząsteczkami gazu tracą energię aż do poziomu energii dysocjacji cząsteczek gazu lub domieszki.

Wartości stałej k_1 są rzędu $10^{-7} \text{ cm}^3/(\text{s} \cdot \text{cząsteczkę})$. Tak duże wartości stałej szybkości reakcji formowania jonów ujemnych decydują o dużej czułości i niskiej granicy wykrywalności detektora ECD. W tabeli I.1 przedstawiono wartości stałej reakcji wychwytu dla wyszczególnionych związków [2].

Cząsteczki analizowanego związku podczas pobytu w detektorze mogą utworzyć jony ujemne w wyniku wychwytu dysocjacyjnego, a produkty rozpadu cząsteczki po rekombinacji z jonami dodatnimi charakteryzują się mniejszą wartością stałej wychwytu elektronu od cząsteczki wyjściowej. Produkty rozpadu cząsteczki w wychwycie dysocjacyjnym lub jony ujemne utworzone w wychwycie niedysocjacyjnym po rekombinacji z jonami dodatnimi mogą podczas pobytu w detektorze kilkakrotnie uczestniczyć w formowaniu jonów



Rys. I.2. Maksymalne wartości przekroju czynnego na wychwyty elektronów dla różnych związków i energii elektronów [1].

Wartości stałej szybkości wychwyty elektronów k_1 [2].

Tabela I.1

Związek AB	k_1 cm ³ /(s.cząsteczkę)	Produkt wychwyty
CH ₂ Cl ₂	1×10^{-11}	Cl ⁻
CHCl ₃	4×10^{-9}	Cl ⁻
CCl ₄	4×10^{-7}	Cl ⁻
CH ₃ CCl ₃	1×10^{-8}	Cl ⁻
CH ₂ ClCHCl ₂	1×10^{-10}	Cl ⁻
CF ₄	7×10^{-13}	-
CF ₃ Cl	4×10^{-10}	Cl ⁻
CF ₃ Br	1×10^{-8}	Br ⁻
CF ₂ Br ₂	2×10^{-7}	Br ⁻
C ₆ F ₆	9×10^{-8}	M ⁻
C ₆ F ₅ CF ₃	2×10^{-7}	M ⁻
C ₆ F ₁₁ CF ₃	2×10^{-7}	M ⁻
SF ₆	2×10^{-7}	M ⁻
C ₁₀ H ₈ (azulen)	4×10^{-7}	M ⁻
Nitrobenzen	3×10^{-9}	M ⁻
Tlen	1×10^{-12}	O ₂ ⁻

ujemnych. Zjawisko to powoduje wytworzenie większego sygnału detektora niż wynika to z ilości cząsteczek wprowadzonych do detektora i jest odpowiedzialne za tak zwany efekt hiperkulometryczny.

3. Czynniki wpływające na gęstość elektronów w detektorze

Z przytoczonego opisu mechanizmu działania detektora wychwytu elektronów wynika, że wydajność produkcji jonów ujemnych związana jest z gęstością elektronów w detektorze oraz z ich średnią energią. Do czynników mających bezpośredni wpływ na gęstość elektronów i ich energię należą:

- rodzaj i aktywność źródła promieniotwórczego,
- rodzaj gazu nośnego,
- temperatura detektora,
- stężenie zanieczyszczeń elektroujemnych w gazie nośnym,
- sposób zasilania detektora.

3.1. Wpływ temperatury i czystości gazu nośnego na wartość prądu jonizacyjnego detektora

Podstawowymi czynnikami decydującymi o poprawnej pracy detektora jest czystość gazu nośnego i temperatura detektora [3]. Temperatura detektora wpływa na ilość cząsteczek L_T gazu w jednostce objętości:

$$L_T = L_o \cdot \frac{p_T}{p_o} \cdot \frac{273}{T}, \quad (\text{I.8})$$

gdzie: T – temperatura gazu, K,

L_o – liczba Loschmidta równa $2,687 \cdot 10^{19}$ cząsteczek/cm³,

p_T – ciśnienie gazu w detektorze, Pa,

p_o – ciśnienie gazu w warunkach normalnych, $1033 \cdot 10^5$ Pa.

Wzrost temperatury detektora powoduje zmniejszenie gęstości gazu, co z kolei powoduje spadek wydajności jonizacji gazu przez promieniowanie β , a tym samym zmniejszenie wartości natężenia prądu jonizacyjnego detektora.

Temperatura detektora wpływa na wartości stałych rekombinacji jonowo-elektronowej i jonowo-jonowej według zależności:

$$\alpha_T = \alpha_o \cdot \left(\frac{273}{T} \right)^m, \quad (\text{I.9})$$

gdzie α_o - współczynnik rekombinacji w temperaturze 273 K. Wykładnik m może przyjmować wartości od 1/2 do 9/2 w zależności od charakteru rekombinacji (dysocjacyjnej, radiacyjnej, trzyciałowej). Wzrost temperatury detektora powoduje zmniejszenie wartości współczynników rekombinacji, co objawia się wzrostem stężenia elektronów w detektorze.

Zależność stałej procesu wychwytu elektronów przez cząsteczki analizowanego związku lub zanieczyszczenia gazu nośnego (k_1) od temperatury opisuje prawo Arheniusa w postaci:

$$k_1 = A_1 \cdot \left(\frac{300}{T} \right)^{3/2} \cdot \exp\left(\pm \frac{\Delta E}{k \cdot T} \right), \quad (\text{I.10})$$

gdzie: A_1 - stała, niezależna od temperatury,

ΔE - energia wydzielana lub pochłaniana podczas procesu wychwytu, eV,

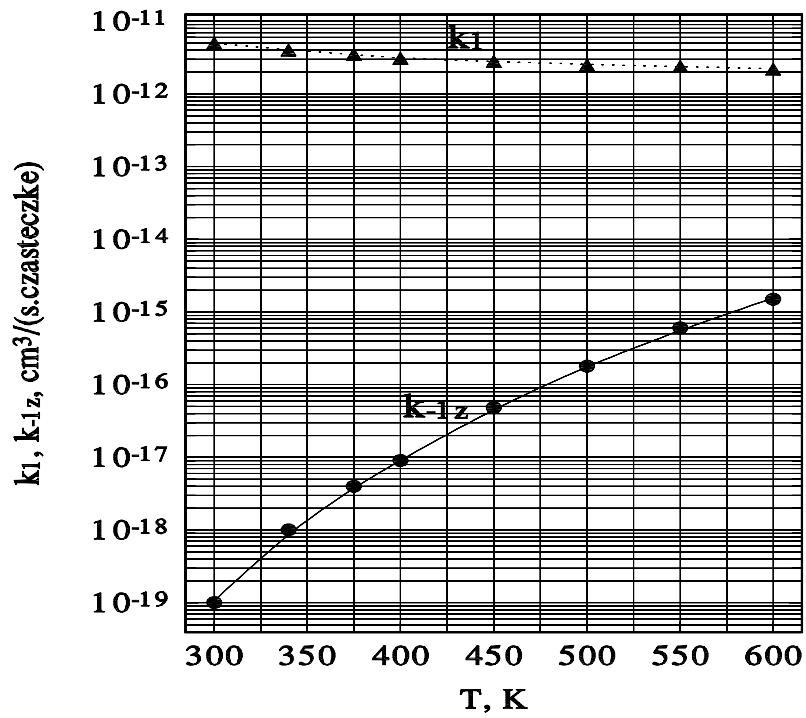
k - stała Boltzmana, ($k = 8,6167 \cdot 10^{-5}$ eV/K).

W zależności od charakteru wychwytu elektronu przez elektroujemną cząsteczkę, wartość stałej k_1 ze wzrostem temperatury będzie rosła ($-\Delta E$ - wychwyt dysocjacyjny) lub malała ($+\Delta E$ - wychwyt niedysocjacyjny). Warto zaznaczyć, że wartość stałej k_1 może ulegać zmianie o kilka rzędów wielkości przy zmianie temperatury detektora od temperatury pokojowej do temperatury 573 K.

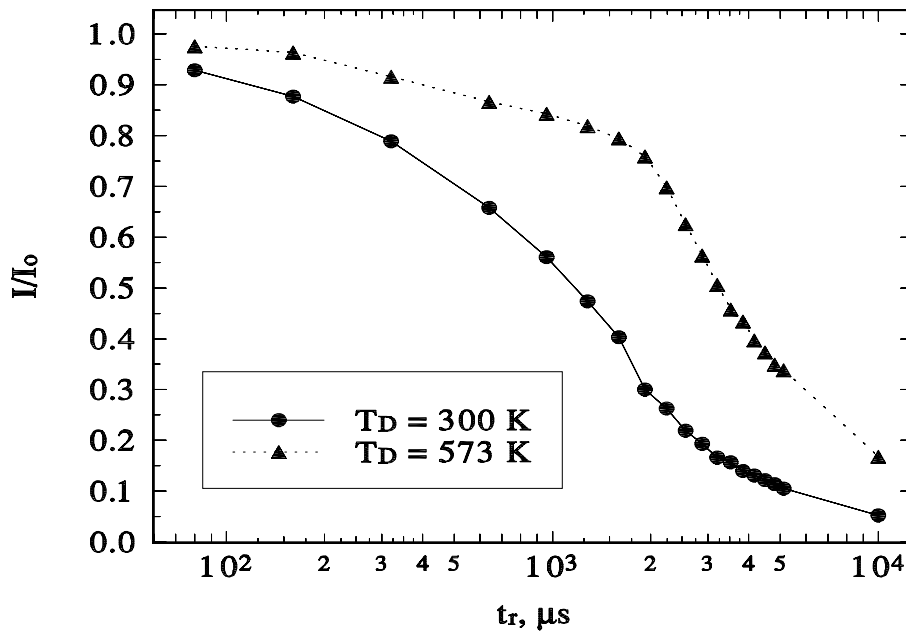
W detektorze występuje zjawisko odszczepiania elektronów od jonów ujemnych silnie zależne od temperatury, a wynikające ze zderzania się jonu ujemnego z neutralnymi cząsteczkami gazu nośnego. Wartość stałej odszczepiania, oznaczanej przez k_{-1} określa zależność:

$$k_{-1} = k_{-1z} \cdot L_T, \quad (\text{I.11})$$

gdzie k_{-1z} jest stałą procesu odszczepienia elektronu od jonu ujemnego w wyniku zderzeń z cząsteczkami gazu nośnego, $\text{cm}^3/(\text{s} \cdot \text{jon})$.



Rys. I.3. Zależność stałej wychwytu elektronów k_1 i stałej odszczepienia elektronów dla cząsteczek tlenu w azocie [4].



Rys. I.4. Zależność względnego prądu jonizacyjnego detektora wychwytu elektronów od czasu repetycji impulsów zasilających dla temperatury pracy 300 i 573 K.

Na rysunku I.3 przedstawiono zależność stałej k_1 od temperatury odpowiedzialnej za formowanie jonów ujemnych tlenu w azocie i stałej k_{-1z} określającej odszczepienie elektronów od jonów ujemnych tlenu. Przedstawiona na rysunku I.3 zależność stałej odszczepienia elektronów od jonów ujemnych tlenu od temperatury ma duże praktyczne znaczenie. Każdy gaz nośny posiada zanieczyszczenie w postaci tlenu. Zwiększenie temperatury detektora z 300 K do 600 K powoduje prawie dwukrotne zmniejszenie ilości jonów ujemnych utworzonych przez cząsteczki tlenu. Wzrost temperatury detektora niweluje w znacznym stopniu ubytek elektronów spowodowany obecnością cząsteczek tlenu w gazie nośnym. Efekt ten przedstawiono na rysunku I.4 prezentującym zależność względnego prądu jonizacyjnego detektora od jego temperatury.

3.2. Sposoby zasilania i pomiaru sygnału detektora

Istotny wpływ na przebieg procesów fizycznych zachodzących w detektorze wychwytu elektronów, a w efekcie końcowym na jego granicę wykrywalności, ma sposób zasilania napięciem elektrod detektora. Wyróżnia się trzy sposoby zasilania detektora:

- a – napięciem stałym o amplitudzie od 0.1 do 30 V,
- b – napięciem impulsowym prostokątnym o stałej częstotliwości,
- c – napięciem impulsowym o zmiennej częstotliwości, przy stałym prądzie jonizacyjnym.

4. Zasilanie detektora napięciem stałym

Schemat zasilania detektora napięciem stałym i charakterystyki prądowe detektora w tym systemie zasilania przedstawiono na rys. I.5 a i b. Gdy przez detektor płynie tylko gaz nośny (stężenie cząsteczek analizowanego związku $c = 0$), wówczas zależność prądu jonizacyjnego od przyłożonego napięcia ma przebieg jak dla komory jonizacyjnej osiągając wartość prądu nasycenia I_o . Jeżeli gaz nośny zawiera składnik analizowanej próbki, wówczas charakterystyki prądowe mają przebieg jak na rys. I.5b. Największy sygnał uzyskuje się, gdy detektor zasilany jest napięciem wymuszającym punkt pracy na „kolanie” charakterystyki prądowo-napięciowej. Wtedy prąd jonizacyjny detektora zasilanego napięciem stałym określony jest prawem Beera w postaci:

$$I_c = I \cdot e^{-K_c \cdot c}, \quad (I.12)$$

gdzie: I – jest prądem detektora w nieobecności analizowanego związku, A,

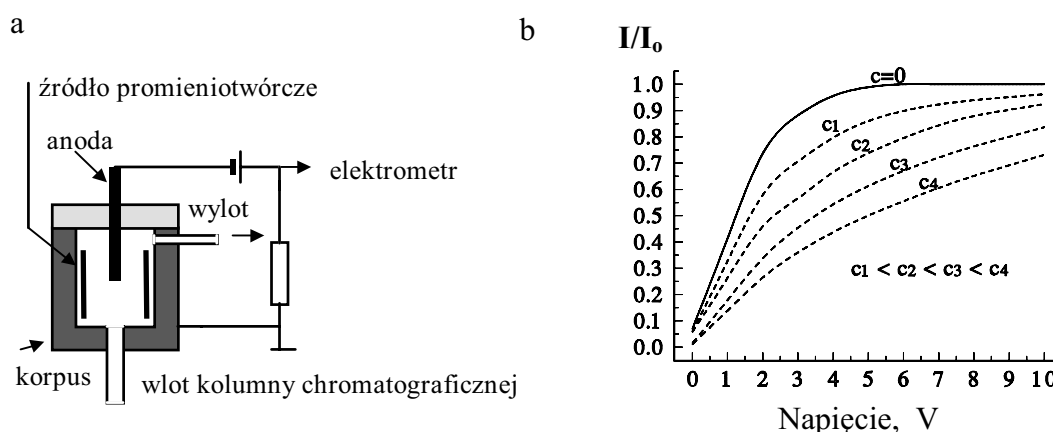
c – stężenie analizowanego związku w detektorze, cząsteczek/ cm^3 ,

K_c – stała proporcjonalności.

Dla małych wartości stężeń c , sygnał detektora ΔI w przybliżeniu określa zależność:

$$\Delta I = I \cdot K_c \cdot c \quad (I.13)$$

Gdy detektor wychwyty elektronów zasilany jest napięciem stałym, zawsze między jego elektrodami występuje pole elektryczne powodujące przepływ prądu jonizacyjnego między nimi. Zawsze więc elektrony przyspieszane są w polu elektrycznym i nigdy nie mogą osiągnąć energii bliskiej energii termicznej, a zatem poziom wykrywalności detektora nie może osiągnąć wartości optymalnej.

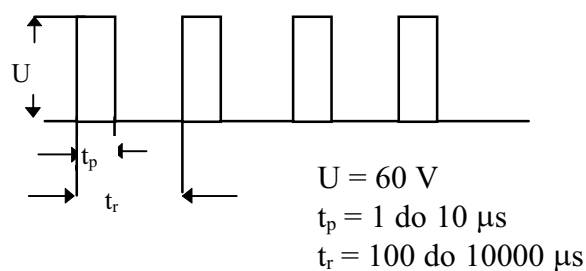


Rys. I.5. Schemat detektora wychwyty elektronów , a - układ zasilania napięciem stałym, b - Charakterystyki prądowo-napięciowe detektora dla analizowanego związku o stężeniu $c = 0$, oraz $0 < c_1 < c_2 < c_3 < c_4$.

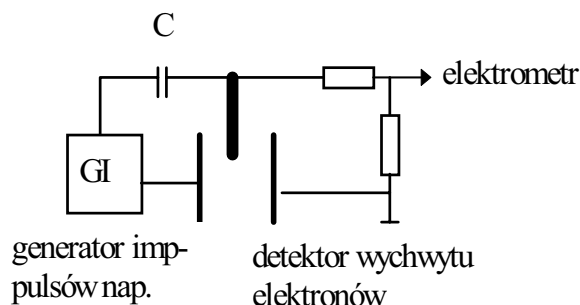
5. Detektor zasilany napięciem impulsowym

W celu umożliwienia elektronom uzyskania energii termicznej, a tym samym umożliwienia występowania procesu wychwyty elektronów z maksymalną wydajnością, zasila się detektor napięciem impulsowym, którego kształt i parametry przedstawiono na rysunku I.6.

Podczas trwania impulsu napięciowego, to jest w czasie od 1 do 10 μs , występuje w detektorze pole elektryczne, natomiast w czasie przerwy między impulsami, trwającej od 100 do 3000 μs , między elektrodami nie występuje pole elektryczne. Elektrony mogą więc tracić swoją energię w zderzeniach sprężystych i niesprężystych z cząsteczkami gazu nośnego. Schemat zasilania detektora ECD napięciem impulsowym przedstawiono na rys. I.7.



Rys. I.6. Kształt i parametry napięcia impulsowego zasilającego detektor wychwyty elektronów.



Rys. I.7. Schemat zasilania detektora wychwyty elektronów napięciem impulsowym.

Detektor zasilany napięciem impulsowym o odpowiednio dobranym czasie repetycji charakteryzuje się najniższą granicą wykrywalności.

5.1. Uproszczony model detektora ECD zasilanego napięciem impulsowym

Przedstawiony poniżej model matematyczny w sposób uproszczony opisuje zjawiska występujące w detektorze, mimo to pozwala na wyeksponowanie czynników fizycznych wpływających na analityczne parametry detektora [5].

Założenia modelu:

- sygnał detektora związany jest tylko ze zmianą gęstości elektronów ,
- w detektorze ustala się średnia gęstość elektronów (n), jonów dodatnich (j^+) i ujemnych (j^-),
- gaz nośny zawiera zanieczyszczenia w postaci tlenu (O_2) i związków chlorowcowych (F),
- wychwyty elektronów ma charakter dysocjacyjny,
- O_2^- traci elektron w procesie odszczepienia.

Prąd jonizacyjny detektora określa równanie:

$$I = q \cdot v_d \cdot S_a \cdot n \cdot \frac{t_p}{t_r} = q \cdot V \cdot \frac{v_d \cdot S_a}{V} \cdot n \cdot \frac{t_p}{t_r}, \quad (\text{I.14})$$

gdzie: q – ładunek elektronu, $1,6 \cdot 10^{-19} \text{C}$,

v_d – prędkość dryfu elektronów, cm/s ,

S_a – powierzchnia anody detektora, cm^2 ,

V – objętość detektora, cm^3 ,

n – średnia gęstość elektronów, elektronów/cm^3 ,

t_r – czas repetycji impulsów napięciowych zasilających detektor, μs ,

t_p – czas trwania impulsu napięciowego, μs .

Oznaczając przez: $(v_d \cdot S_a)/V = k_3$ – jako współczynnik zbierania elektronów, $1/\text{s}$,

$1/k_3 = \tau_1$ – stałą czasową procesu zbierania elektronów, s ,

wyrażenie (I.14) można napisać w postaci:

$$I = q \cdot V \cdot \frac{n}{t_r} \cdot \frac{t_p}{\tau_1}. \quad (\text{I.15})$$

Ustaloną równowagę między produkcją elektronów w detektorze w wyniku jonizacji gazu nośnego przez promieniowanie β emitowane przez źródło promieniotwórcze, a ich ubytkiem w wyniku wychwytu można wyrazić w formie równania:

$$\frac{a}{V} - \frac{n}{\tau_2} - \frac{I}{q \cdot V} = 0, \quad (\text{I.16})$$

gdzie: a – określa produkcję elektronów w detektorze, elektronów/s ,

$\tau_2 = 1/K_D$ – stała czasowa wszystkich procesów powodujących usuwanie elektronów z detektora, s ,

K_D – jest stałą uwzględniającą wychwytyt elektronów przez cząsteczki zanieczyszczenia i rekombinację elektronów z jonami dodatnimi j^+ i jonów ujemnych zanieczyszczenia (tlenu O_2^-) z jonami dodatnimi j^+ , $1/\text{s}$.

Oznaczając: $\mathfrak{S} = (\tau_1/t_p)(t_r/\tau_2)$ oraz $I_o = a \cdot q$, gdzie I_o jest jonizacyjnym prądem nasycenia detektora otrzymamy:

$$\frac{I}{I_o} = \frac{1}{1 + \mathfrak{S}}. \quad (\text{I.17})$$

Gdy do detektora zostaną wprowadzone cząsteczki analizowanej próbki o stężeniu c , wówczas ustali się w nim nowa równowaga między produkcją elektronów, a ich ubytkiem w procesie wychwytu, oraz równowaga między szybkością wprowadzania tych cząsteczek a szybkością ubytku w procesie wychwytu i wymywania ich z detektora przez gaz nośny:

$$\frac{a}{V} - \frac{n_c}{\tau_2} - \frac{p \cdot b_m}{V} - \frac{I_c}{q \cdot V} = 0, \quad (\text{I.18})$$

$$\frac{b_m}{V} - \frac{p \cdot b_m}{V} - \frac{c}{\tau_v} = 0, \quad (\text{I.19})$$

gdzie; n_c – gęstość elektronów w detektorze w obecności cząsteczek próbki, elektronów/s,

I_c – prąd jonizacyjny detektora, A,

b_m – szybkość wprowadzania cząsteczek próbki do detektora w maksimum pików chromatograficznego, cząsteczek/s,

c – stężenie cząsteczek próbki w detektorze. cząsteczek/cm³,

$\tau_v = V/u$, – stała czasowa usuwania cząsteczek próbki przez gaz nośny, s,

u – wydatek gazu nośnego, cm³/s,

p – współczynnik wydajności wychwytu elektronów.

Współczynnik wydajności wychwytu elektronów definiowany jest następująco:

$$p = \frac{k_{1c} \cdot n_c \cdot c \cdot V}{b_m}. \quad (\text{I.20})$$

Po obliczeniu z równania (I.18) i (I.19) n_c i c , wstawieniu do równania (I.15) otrzymamy równanie określające prąd jonizacyjny detektora w obecności w nim cząsteczek analizowanego związku:

$$I_c = I \cdot (1 - p \cdot \xi), \quad (\text{I.21})$$

gdzie: $\xi = \frac{b_m}{a}. \quad (\text{I.22})$

Sygnal detektora wyniesie:

$$\Delta I = I - I_c = I \cdot p \cdot \xi. \quad (\text{I.23})$$

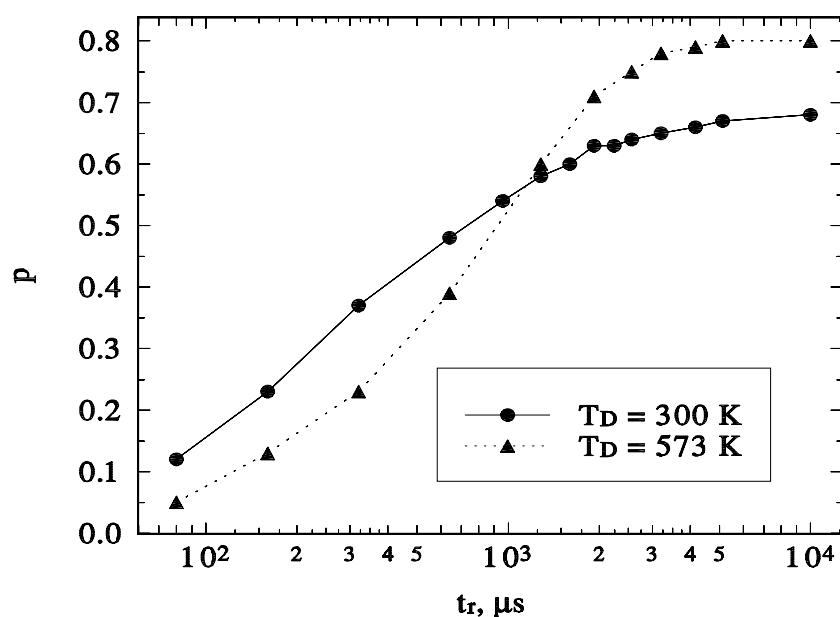
Z wzoru (I.23) wynika, że sygnał detektora zależy od:

- wartości prądu jonizacyjnego, a ten od aktywności źródła promieniotwórczego,
- wartości parametru p , czyli od wydajności procesu wychwytu elektronów,
- wartości ξ , czyli od stosunku b_m/a .

Z równań (I.18), (I.19) i (I.20) można wyliczyć:

$$p = \frac{\frac{\tau_v}{\tau_n}}{\frac{\tau_v}{\tau_n} \cdot (1 + \xi) + 1}, \quad (\text{I.24})$$

gdzie
$$\tau_n = \frac{1}{k_{1c} \cdot n}. \quad (\text{I.25})$$



Rys. I.8. Zależność współczynnika wydajności wychwytu elektronów (p) od czasu repetycji impulsów zasilających dla dwóch temperatur pracy detektora dla stałego stężenia freonu F-11.

Wydajność wychwytu elektronów (p) zdefiniowana wzorem (I.24) jest funkcją stałej wychwytu k_1 analizowanego związku, jego stężenia (c) i szybkości (b_m) wprowadzanych jego cząsteczek do detektora oraz gęstości elektronów w detektorze. Ponieważ wartość stałej k_1 zależy od energii elektronów, więc wydajność wychwytu elektronów (p) musi zależeć od

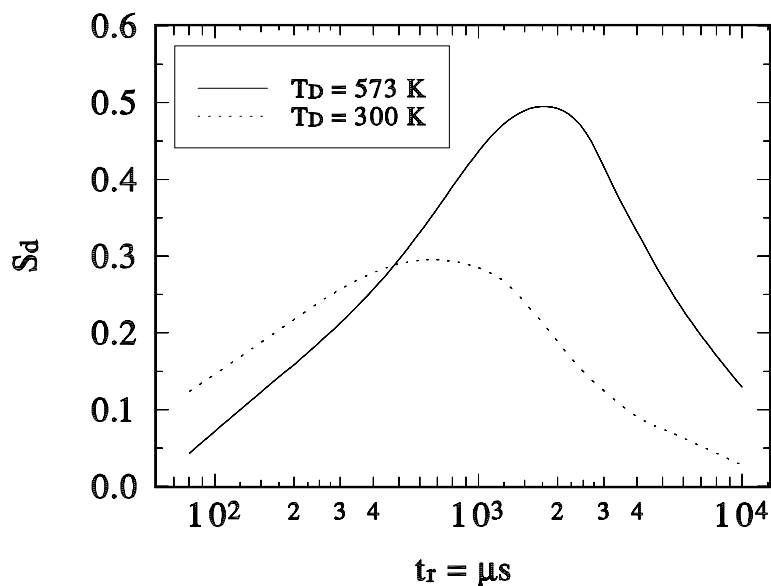
czasu repetycji impulsów napięciowych zasilających detektor oraz od jego temperatury. Na rysunku I.8 przedstawiono przykładowo zależność wydajności wychwytu elektronów dla detektora pracującego w temperaturze 300 i 573 K, dla stałej masy freonu F-11 wynoszącej 13 pg. Z rysunku I.8 wynika, że zarówno temperatura pracy detektora jak i repetycja impulsów zasilających detektor musi być starannie dobrana, aby wydajność wychwytu osiągała wartość maksymalną.

Ponieważ detektory mogą posiadać różną konstrukcję i różne systemy zasilania, wprowadzono definicję współczynnika sprawności detekcji S_d , określającego wydajność zamiany N cząsteczek badanej próbki w detektorze na ładunek Q mierzony przez układ pomiarowy detektora:

$$S_d = \frac{Q}{q \cdot N}. \quad (\text{I.26})$$

Dla piku opisanego krzywą Gaussa, dla maksimum piku otrzymamy:

$$S_d = \frac{\Delta I}{q \cdot b_m}. \quad (\text{I.27})$$



Rys. I.9. Zależność sprawności detekcji S_d od czasu repetycji impulsów zasilających detektor dla dwóch temperatur pracy.

Z równań (I.23) i (I.27) otrzymamy:

$$S_d = p \cdot \frac{I}{I_o}. \quad (\text{I.28})$$

Sprawność detekcji (S_d), zdefiniowana wzorem (I.26) i obliczona z wzoru (I.27) przedstawiona jest na rysunku I.9 w funkcji czasu repetycji impulsów zasilających detektor. Z rysunku wynika, że w temperaturze detektora wynoszącej 573 K, tylko 50% wytworzonych ładunków elektrycznych zbieranych jest przez układ pomiarowy.

5.2. Określenie optymalnych warunków pracy detektora ECD

Z równań (I.24) i (I.28) można określić optymalny stosunek I/I_o , przy którym sygnał detektora jest największy. Stosunek ten wynosi:

$$\left(\frac{I}{I_o} \right)_{opt.} = \frac{1 + \xi + \eta - [\eta \cdot (1 + \xi + \eta)]^{1/2}}{1 + \xi}, \quad (\text{I.29})$$

gdzie: $\eta = \frac{u}{a \cdot k_{1c} \cdot \tau_2}$.

Dla analiz śladowych, dla których $\xi \ll 1$, oraz dla związków silnie elektroujemnych, dla których $k_{1c} \approx 10^{-7} \text{ cm}^3/(\text{s} \cdot \text{cząsteczkę})$

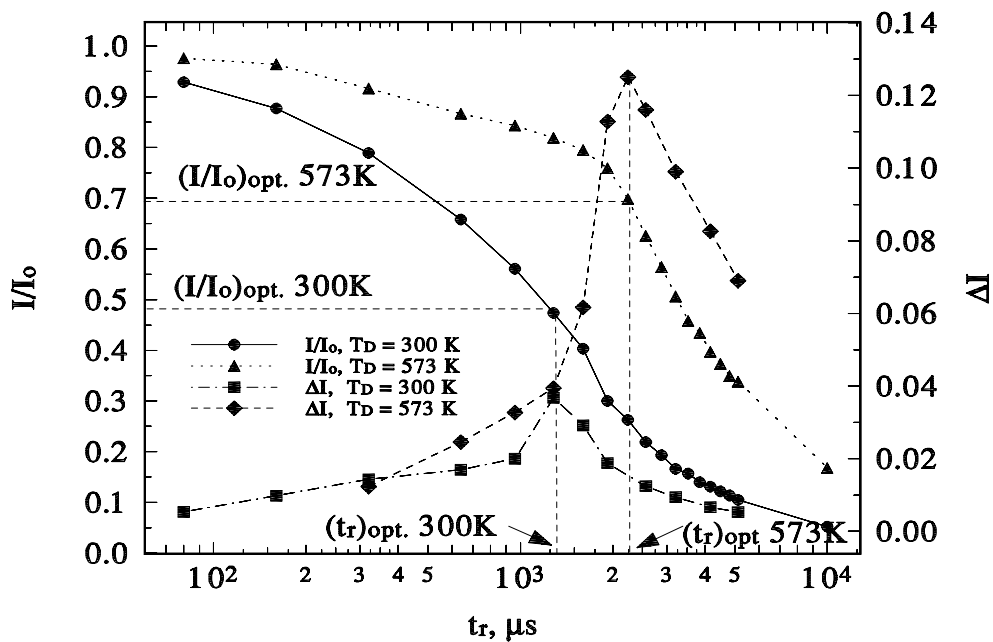
$$\left(\frac{I}{I_o} \right)_{opt.} = 0,75. \quad (\text{I.30})$$

Dla związków słabo elektroujemnych, $k_{1c} < 10^{-7} \text{ cm}^3/(\text{s} \cdot \text{cząsteczkę})$

$$\left(\frac{I}{I_o} \right)_{opt.} = 0,5. \quad (\text{I.31})$$

5.3. Charakterystyki detektora wychwytu elektronów zasilanego napięciem impulsowym

Sygnał detektora określony równaniem (I.23) zależy od stężenia analizowanej próbki, wartości prądu detektora (I) i wartości wydajności wychwytu. Te ostatnie wielkości są funkcją repetycji impulsów zasilających, jak to przedstawiono na rysunkach I.8 i I.9. Dlatego sygnał detektora jako iloczyn tych wielkości ma przebieg taki jak przedstawiono na rysunku I.10.



Rys. I.10. Zależność sygnału detektora dla stałego stężenia freonu F-11 od czasu repetycji impulsów zasilających dla dwóch temperatur pracy detektora, dla których liniami kreskowanymi przedstawiono optymalne stosunki prądów I/I_0 i optymalne czasy repetycji t_r .

Z rysunku I.10 wynika, że przy każdej temperaturze pracy detektora występuje optymalny czas repetycji impulsów zasilających, przy którym sygnał detektora osiąga wartość maksymalną. Maksymalna wartość sygnału występuje przy określonym stosunku prądu jonizacyjnego w punkcie pracy detektora do jego prądu nasycenia, oznaczonego przez I_0 . Teoretycznie określony optymalny stosunek prądów (wzór I.30) dobrze zgadza się z wartością doświadczalną dla detektora w temperaturze 573 K. W temperaturze 300 K w detektorze nie występują optymalne warunki detekcji freonu F-11 i dlatego doświadczalna wartość stosunku prądów występuje taka jak dla związków słabo elektroujemnych.

W impulsowym systemie zasilania detektora wychwytu elektronów uzyskuje się poziom wykrywalności związków chlorowcowych rzędu 10^{-15} g, natomiast liniowy zakres dynamiczny detektora wynosi około 500. Przedstawiony matematyczny model detektora wychwytu elektronów pozwala określić zakres dynamiczny detektora (ZD) zależnością:

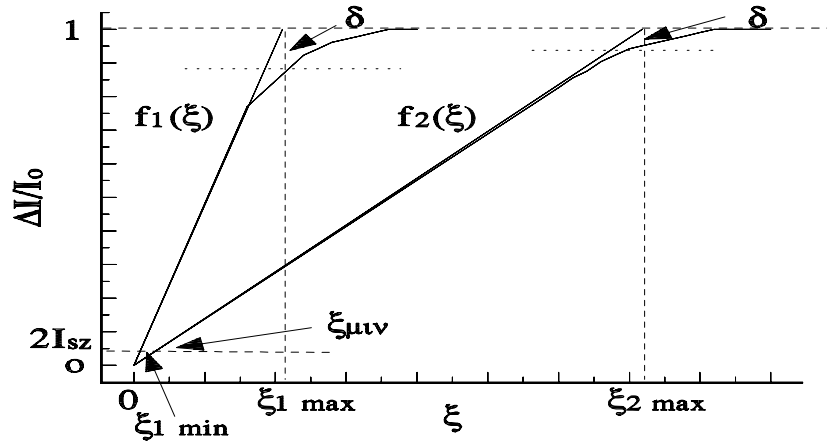
$$ZD = 0,5 \cdot \frac{I_0}{I_{sz}} \cdot \frac{\delta}{1-\delta} \cdot \left(\frac{I}{I_0} \right)_{opt}, \quad (I.32)$$

gdzie: I_0 - jonizacyjny prąd nasycenia detektora, A,

I - prąd pracy detektora przy wybranej częstotliwości impulsów zasilających, A,

I_{sz} - fluktuacje prądu detektora, A,

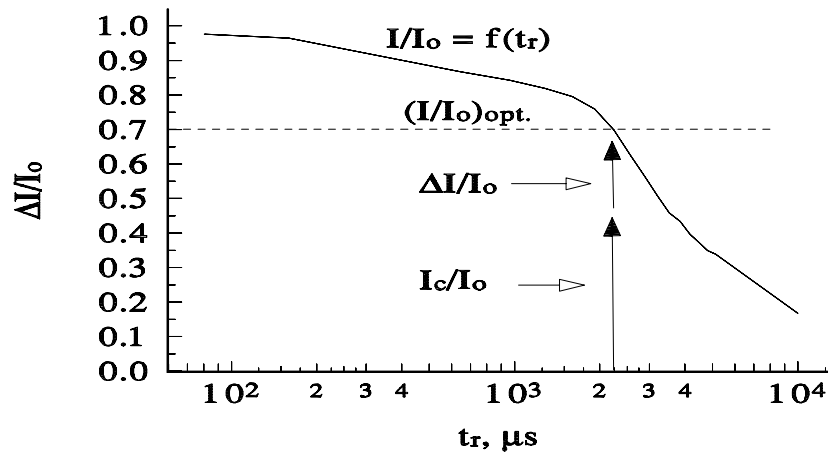
δ - odchyłka charakterystyki detektora $\Delta I = f(\xi)$ od przebiegu liniowego.



Rys. I.11. Zależność zakresu dynamicznego detektora ($ZD = \xi_{\max}/\xi_{\min}$) dla dwóch różnych stosunków prądów I/I_0 . Dla charakterystyki $f_1(\xi)$, stosunek prądów I/I_0 jest większy od I/I_0 dla charakterystyki $f_2(\xi)$.

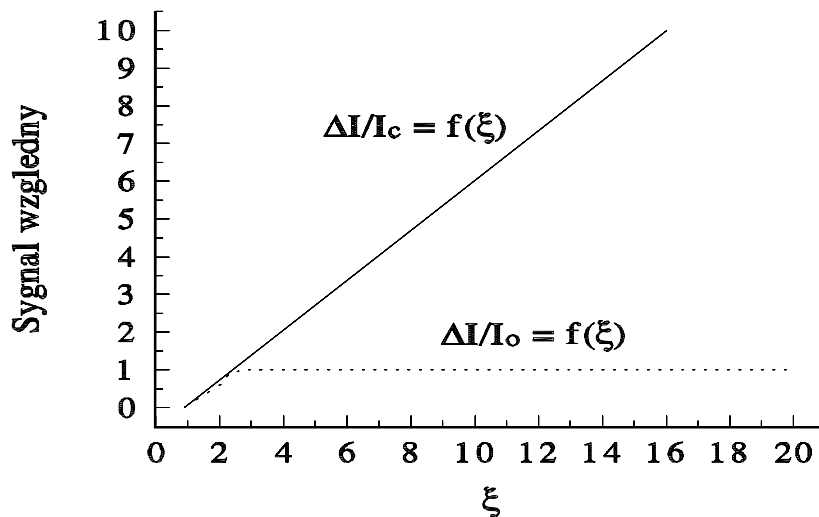
Zależność (I.32) podaje zakres dynamiczny detektora wychwyty elektronów pracującego przy optymalnym stosunku prądów $(I/I_0)_{opt}$, przy którym występuje jego graniczna wykrywalność. Dla innego stosunku prądów I/I_0 zmieni się zakres dynamiczny, ponieważ ulegną zmianie wartości ξ_{\min} i ξ_{\max} jak to przedstawiono na rysunku I.11.

Z przedstawionych na rysunku I.11 charakterystyk i zależności (I.32) wynika, że zakres dynamiczny detektora wychwyty elektronów ulega zmianie w zależności od wybranego stosunku prądów I/I_0 . Im ten stosunek jest bliższy jedności, tym detektor może pracować przy wyższych stężeniach bez zniekształcenia kształtu pików, ale kosztem pogorszenia granicy wykrywalności. Możliwość zmiany zakresu dynamicznego detektora wychwyty elektrycznego i zakresu analizowanych stężeń została wykorzystana do kalibracji detektora standardami o wysokich stężeniach analizowanych związków i wzbogacania próbek o niskich stężeniach do poziomu stężenia standardów [6].



Rys. I.12. Sposób określenia prądu I_c .

Szeroki zakres dynamiczny detektora, rzędu 10^4 , można uzyskać w detektorze interpretując jego sygnał jako stosunek $\Delta I/I_c$ [1]. Prąd I_c jest wyliczonym prądem i jest równy prądowi pracy detektora, który występuje przy określonej częstotliwości impulsów zasilających detektor, pomniejszonemu o sygnał detektora. Poglądowo sposób określenia prądu I_c przedstawiono na rysunku I.12. Na rysunku I.13 porównano zakresy dynamiczne detektora wychwyty elektronów określone jako $\Delta I/I_o$ i $\Delta I/I_c$.



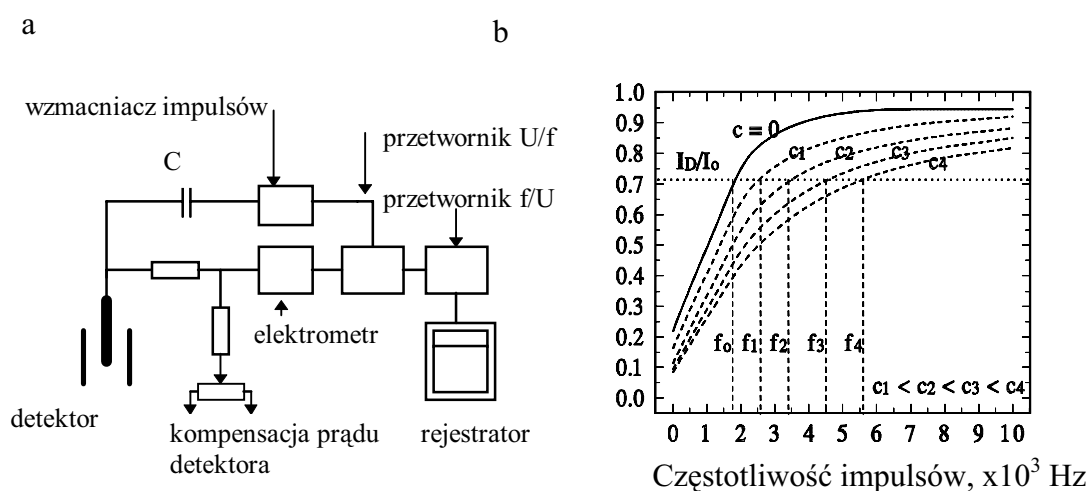
Rys. I.13. Porównanie zakresu dynamicznego detektora wychwyty elektronów gdy jego sygnał określono jako stosunek: $\Delta I/I_o$ lub $\Delta I/I_c$.

6. Stałoprądowy system pracy detektora wychwyty elektronów

W celu poszerzenia liniowego zakresu dynamicznego stosuje się tak zwany stałoprądowy system pracy detektora [7, 8]. W systemie tym, przedstawionym na rys. I.14, detektor wychwyty elektronów zasilany jest napięciem impulsowym uzyskiwanym z przetwornika „napięcie/częstotliwość” sterowanego z elektrometru mierzącego jego prąd jonizacyjny. Elektrometr i przetwornik stanowią układ ujemnego sprzężenia zwrotnego, który utrzymuje stałą zadaną wartość prądu jonizacyjnego detektora niezależnie od składu gazu w nim się znajdującego. Wprowadzony do detektora składnik analizowanej próbki powoduje zmianę jego prądu jonizacyjnego, natomiast elektrometr tak steruje przetwornikiem, aby zmieniająca się częstotliwość generowanych impulsów utrzymywała stałą wartość prądu.

W efekcie sygnałem układu jest zmienna częstotliwość impulsów przetwornika, która w kolejnym przetworniku „częstotliwość/napięcie” przetwarzana jest na napięciowy sygnał analogowy rejestrowany przez rejestrator.

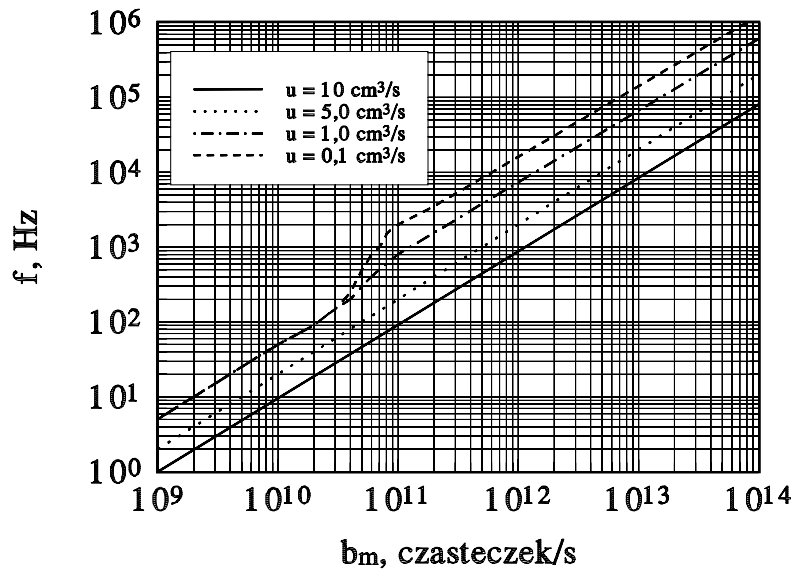
W układzie pomiarowym ustala się częstotliwość f_0 dla gazu nośnego. Wartość częstotliwości f_0 jest tym mniejsza, im mniejszy jest poziom zanieczyszczeń gazu nośnego. Dla składnika próbki ustala się zmienną częstotliwość tak jak zmienia się stężenie w eluowanym z kolumny chromatograficznej piku. Przyjmując częstotliwość dla maksimum piku równą f , sygnał detektora wynosi:



Rys. I.14. a – Schemat układu stałoprądowej pracy detektora wychwyty elektronów, b – Zależność względnego prądu jonizacyjnego detektora od częstotliwości impulsów zasilających dla różnych stężeń związku badanego.

$$\Delta f = f - f_0 = K_f \cdot c, \quad (\text{I.33})$$

gdzie K_f jest stałą dla określonego układu pomiarowego, a c jest stężeniem składnika w maksimum pików.



Rys. I.15. Przykład charakterystyk detektora wychwyty elektronów w stałoprądowym systemie pracy [9] dla różnych wartości wydatków gazu nośnego.

Detektor wychwyty elektronów pracujący w systemie stałego prądu jonizacyjnego posiada liniowy zakres dynamiczny rzędu 10^4 , natomiast poziom wykrywalności jest o rząd mniejszy od uzyskiwanego w systemie zasilania impulsami o stałej częstotliwości.

Należy pamiętać, że w systemie stałego prądu jonizacyjnego liniowa zależność między sygnałem układu a stężeniem występuje dla związków słabo elektroujemnych, charakteryzowanych stałą wychwyty elektronów k_1 rzędu 10^{-14} $\text{cm}^3/(\text{cząsteczkę}\cdot\text{s})$. Dla związków silnie elektroujemnych zależność między sygnałem a stężeniem jest nieliniowa. Nieliniowość tę można zmniejszyć zmieniając amplitudę impulsów zasilających detektor lub zwiększając wydatek gazu nośnego jak to przedstawiono na rysunku I.15. Na rysunku tym przedstawiono zależność częstotliwości impulsów zasilających detektor w funkcji szybkości b_m wprowadzanych cząsteczek. Liniową zależność między częstotliwością (f) a szybkością b_m uzyskuje się stosując albo duże wydatki gazu nośnego albo wybierając wartość stałego prądu jonizacyjnego na poziomie $10\% I_0$.

6.1. Czulość detekcji chromatografu z detektorem wychwytu elektronów pracującym w systemie stałego prądu jonizacyjnego [10]

Czulość detekcji (S , $\mu\text{V}\cdot\text{s}/\text{ppt}$) dla określonego związku zdefiniowana jest jako współczynnik proporcjonalności między powierzchnią piku badanego związku (P , $\mu\text{V}\cdot\text{s}$) a stężeniem tego związku w próbce powietrza (C , ppt) wg wzoru:

$$P = S \cdot C. \quad (\text{I.34})$$

Pole powierzchni piku chromatograficznego o kształcie Gaussa określa zależność:

$$P = 1.065 \cdot \Delta f \cdot w_h \cdot \gamma, \quad (\text{I.35})$$

gdzie: Δf – amplituda sygnału detektora ECD dla stałoprądowego systemu pracy, Hz,

w_h – szerokość piku chromatograficznego w połowie wysokości, s,

γ – współczynnik konwersji przetwornika napięcie-częstotliwość, $\mu\text{V}/\text{Hz}$.

W oparciu o uproszczony model detektora ECD [5] względny prąd jonizacyjny detektora można przedstawić w postaci:

$$\frac{I}{I_o} = \frac{1}{\frac{K_D \cdot t_r}{k_3 \cdot t_p} + 1}, \quad (\text{I.36})$$

gdzie: I_o – jonizacyjny prąd nasycenia detektora, A,

I – ustalona wartość prądu jonizacyjnego detektora w systemie stałoprądowym, A,

K_D – stała uwzględniająca usuwanie elektronów z objętości detektora w wyniku ich rekombinacji z jonami dodatnimi i procesu wychwytu przez zanieczyszczenia gazu nośnego, 1/s,

t_r – czas repetycji impulsów napięciowych zasilających detektor, s,

k_3 – stała uwzględniająca usuwanie elektronów przez pole elektryczne wywołane impulsami napięciowymi zasilającymi detektor, 1/s,

t_p – czas trwania impulsu napięciowego pola elektrycznego, s.

W stałoprądowym systemie pracy detektora wychwytu elektronów elektroniczny układ zmienia częstotliwość impulsów napięciowych zasilających detektor tak, aby niezależnie od składu gazu przepływającego przez detektor wartość prądu płynącego między jego elektrodami pozostała stała. Ponieważ $f_o = 1/t_{ro}$ dla ustalonej wartości prądu jonizacyjnego (I) z wzoru (I.36) otrzymamy:

$$f_o = \frac{K_D}{k_3 \cdot t_p} \cdot \frac{\frac{I}{I_o}}{1 - \frac{I}{I_o}} \quad (I.37)$$

Wprowadzenie do chromatografu składnika próbki o stężeniu c wywoła w detektorze zmianę częstotliwości, która w maksimum pik osiągnie wartość f_c gdy stężenie składnika w detektorze osiągnie wartość c_D . Wartość częstotliwości f_c określa zależność:

$$f_c = \frac{K_D + k_1 \cdot c_D}{k_3 \cdot t_p} \cdot \frac{\frac{I}{I_o}}{1 - \frac{I}{I_o}} \quad (I.38)$$

Amplituda sygnału detektora wyniesie:

$$\Delta f = f_c - f_o \quad (I.39)$$

Po wstawieniu wzoru (I.37) i (I.38) do (I.39) otrzymamy:

$$\frac{\Delta f}{f_o} = \frac{k_1}{K_D} \cdot c_D \quad (I.40)$$

W detektorze wychwyty elektronów zasilanym impulsami napięciowymi o stałej częstotliwości zmiana gęstości elektronów w detektorze musi być wywołana obecnością w nim cząsteczek analizowanego związku. Jeżeli w nieobecności cząsteczek analizowanego związku gęstość elektronów wynosi n , a w obecności n_c :

$$n_c = n \cdot \left(1 - p \cdot \frac{b_m}{a} \right), \quad (I.41)$$

to

$$\frac{\Delta n}{n} = p \cdot \frac{b_m}{a} \quad (I.42)$$

W stałoprądowym systemie pracy detektora wychwyty elektronów zmiana częstotliwości impulsów zasilających musi być również wywołana wprowadzeniem do niego cząsteczek analizowanego związku. Korzystając z zależności matematycznych zawartych w pracy [5] oraz dla stężeń analizowanego związku, dla których $b_m/a < 1$ oraz $I/I_o < 1$ można stwierdzić, że

$$\frac{\Delta f}{f_o} \approx p \cdot \frac{b_m}{a} \quad (I.43)$$

Dla próbki zawierającej N cząsteczek i generującej pik o kształcie Gaussa, szybkość wprowadzania cząsteczek do detektora w maksimum pik (b_m) wynosi:

$$b_m = \frac{N}{1.065 \cdot w_h} \quad . \quad (I.44)$$

Wyrażając masę dozowanej próbki (m_d) w g, a objętość pętli dozującej (V_p) w cm^3 , liczba cząsteczek (N) składnika o masie cząsteczkowej MW wyniesie:

$$N = c \cdot \frac{V_p \cdot N_A}{MW} \quad . \quad (I.45)$$

Korzystając z zależności między stężeniem (c) wyrażonym w g/cm^3 a stężeniem (C) wyrażonym w ppt w postaci:

$$c \left(\text{g}/\text{cm}^3 \right) = \frac{MW}{V_o} \cdot \frac{T_o}{T_p} \cdot 10^{-12} \cdot C_{(ppt)}, \quad (I.46)$$

gdzie: V_o – objętość mola, cm^3 ,

T_o i T_p – temperatura normalna i temperatura pętli dozującej, K,
oraz wstawiając wzór (I.45) i (I.46) do równania (I.44) otrzymamy:

$$b_m = \frac{V_p \cdot L_T}{1.065 \cdot w_h} \cdot 10^{-12} \cdot C \quad . \quad (I.47)$$

Sygnal detektora wyrażony jako zmiana częstotliwości (Δf) układu zasilającego dla stałej wartości prądu jonizacyjnego uzyskamy wstawiając (I.47) do (I.43), zastępując parametr a przez I_o/q w postaci:

$$\Delta f = f_o \cdot \frac{p \cdot q}{I_o} \cdot \frac{V_p \cdot L_T}{1.065 \cdot w_h} \cdot 10^{-12} \cdot C \quad . \quad (I.48)$$

Wstawiając wzór (I.48) do (I.35) otrzymamy zależność określającą powierzchnię piku w postaci:

$$P = \gamma \cdot f_o \cdot p \cdot V_p \cdot \frac{L_T \cdot q}{I_o} \cdot 10^{-12} \cdot C \quad . \quad (I.49)$$

Stąd czułość detekcji (S) wyrażona w jednostkach powierzchni piku, w stosowanym układzie pomiarowym w $\mu\text{V} \cdot \text{s}$, na jednostkę stężenia wyrażoną w ppt, określa zależność [10]:

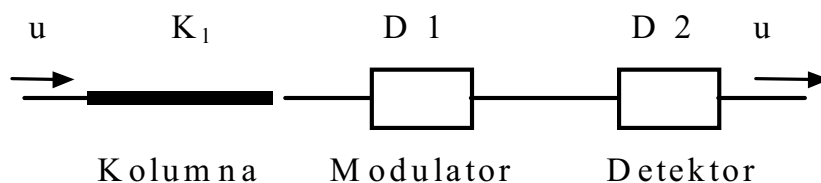
$$S = f_o \cdot p \cdot V_p \cdot \frac{L_T \cdot q}{I_o} \cdot 10^{-12} \quad . \quad (I.50)$$

Znajomość teoretycznego wyrażenia (I.50) określającego czułość detekcji S pozwala na zrozumienie, jakie parametry fizyczne i w jaki sposób wpływają na mechanizm stabilnej pracy układu pomiarowego. Należy do nich przede wszystkim temperatura detektora (wpływająca na wartość I_o , p , f_o), temperatura kolumny chromatograficznej (wpływa na

wartość f_o), stabilna praca stałoprądowego układu zasilania detektora (wpływa na γ i f_o), oraz stały poziom zanieczyszczeń chlorowcowych gazu nośnego (wpływa na f_o). Utrzymanie stałej wartości wymienionych parametrów w długim przedziale czasu jest zagadnieniem trudnym do realizacji i związane jest z klasą stosowanej aparatury pomiarowej. W praktyce laboratoryjnej można prowadzić pomiary z zadawalającą precyzją korzystając z chromatografu niższej klasy stosując odpowiednią strategię dozowania wzorca i próbki powietrza oraz odpowiednie schematy interpolacyjne (patrz część II, rozdział 4) pozwalające na monitorowanie chwilowej czułości detekcji układu pomiarowego podczas pomiarów. Pozwala to na obliczenia ilościowe stężeń analizowanych związków w próbce powietrza niezależnie od wahań czułości układu pomiarowego w czasie.

7. Metoda dwóch detektorów w badaniach zanieczyszczeń gazu nośnego

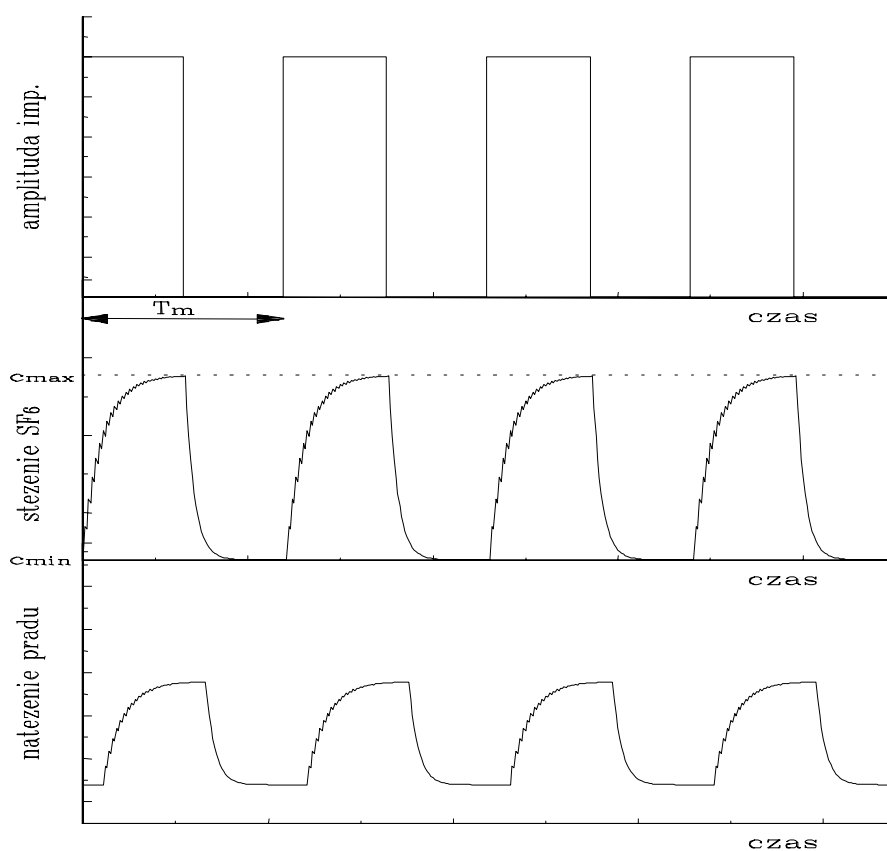
Opisana w pracy [11] metoda modulacji parametrycznej pozwala też na ocenę czystości gazu nośnego tj. na określenie sumarycznej zawartości substancji chlorowcowych obecnych w gazie nośnym powodujących zmniejszenie liczby elektronów w detektorze ECD. Ma to znaczenie szczególnie w badaniach ekstremalnie niskich zawartości związków chlorowcowych w wodzie (patrz część III, rozdział 4).



Rys. I.16. Schemat zestawu detekcyjnego: modulator – detektor.

Na rys. I.16 przedstawiono zestaw dwóch detektorów ECD połączonych szeregowo. Detektor D1 spełnia rolę modulatora zasilanego napięciem o niskiej częstotliwości, natomiast detektor D2 pracuje w optymalnych warunkach zasilania. Gdy między elektrodami modulatora występuje napięcie ($U = U_0$), wówczas produkowane w gazie nośnym elektrony i jony dodatkowo tworzą prąd jonizacyjny modulatora i stężenie elektronów w nim jest minimalne. Cząsteczki elektroujemne zanieczyszczeń gazu mogą wówczas przepływać swobodnie do detektora D2 generując w nim sygnał. Gdy w modulatorze nie występuje pole

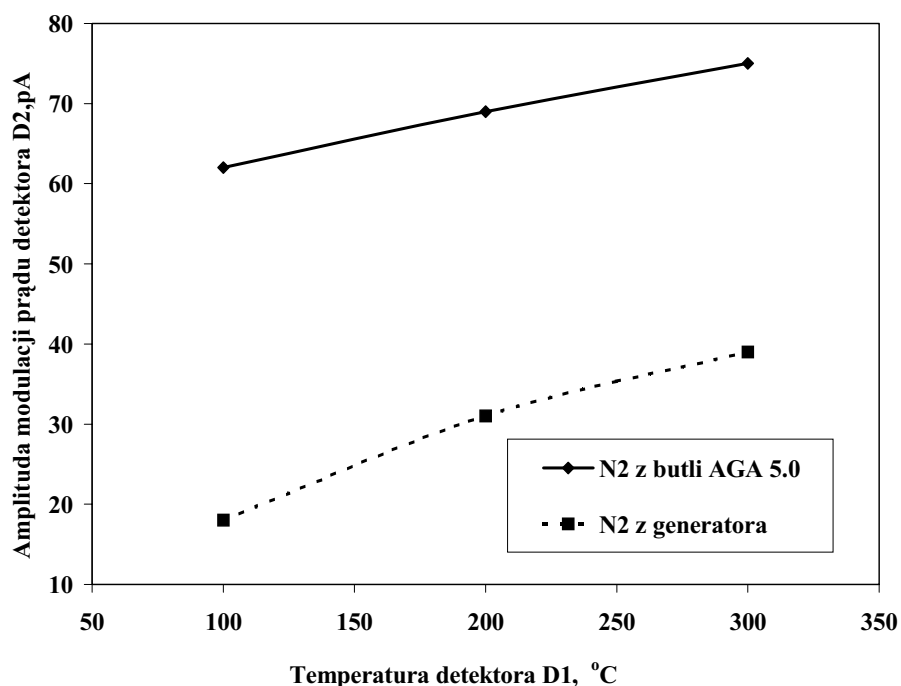
elektryczne ($U = 0$), elektrony tworzą swobodną chmurę, reagują z cząsteczkami zanieczyszczeń chlorowcowych i w wyniku wychwytu dysocjacyjnego powodują rozpad cząsteczek na inne o mniejszym powinowactwie do elektronów. W tym przedziale czasu do detektora D2 nie dopływają cząsteczki o dużym powinowactwie do elektronów i w detektorze tym płynie większy prąd jonizacyjny niż w stanie poprzedniego zasilania modulatora. W efekcie sygnał detektora jest zmodulowany w takt zmian napięcia w modulatorze jak to przedstawiono na rysunku I.17.



Rys. I.17. Przykład kształtu napięcia zasilającego modulator (rysunek górny), zmiany stężenia analizowanego związku na wyjściu modulatora (rysunek środkowy) oraz zmiany prądu jonizacyjnego detektora (rysunek dolny).

Przykład zmian w czasie napięcia zasilającego modulator D1 przedstawiono na górnym rys. I.17. Środkowa część rysunku I.17 przedstawia zmianę w czasie stężenia zanieczyszczeń w postaci np. cząstek SF_6 opuszczających modulator D1 i wprowadzanych do detektora D2. Dolna część rysunku I.17 przedstawia zmiany w czasie prądu jonizacyjnego detektora D2.

Względny stopień czystości gazu nośnego azotu badano wykorzystując omawianą metodę dwóch detektorów. Zasilając pierwszy z detektorów wychwyty elektronów (D1 - patrz rysunek I.16) napięciem stałym o wartości 60 V w odstępach kilku sekund, uzyskiwano w detektorze D2 zmiany prądu jonizacyjnego proporcjonalne do zawartości sumy



Rys. I.18. Zależność amplitudy modulacji DI prądu detektora D2 w funkcji temperatury detektora D1 dla różnej czystości azotu jako gazu nośnego, $T_{D2} = 300$ °C.

stężeń związków elektroujemnych zawartych w gazie nośnym. Gaz nośny uważano za czysty, gdy amplituda zmian DI prądu jonizacyjnego w detektorze D2 nie przekraczała 50 pA.

Przykład zmian amplitudy DI prądu jonizacyjnego detektora D2, gdy detektor D1 był zasilany napięciem wg sekwencji z rysunku I.17 przedstawiono na rysunku I.18 dla różnych temperatur detektora D1 i dwu różnych gazów nośnych. Amplituda zmian prądu jonizacyjnego detektora D2 dla gazu nośnego typu AGA 5.0 jest większa od amplitudy dla gazu z generatora azotu, co świadczy o obecności w nim innych związków chlorowcowych, mimo niskiego stężenia SF_6 .

Analiza matematyczna pracy zestawu dwóch detektorów połączonych szeregowo w oparciu o uproszczony model detektora ECD pozwala wyznaczyć teoretyczną zależność pomiędzy amplitudą (DI) zmian prądu jonizacyjnego detektora D2, a sumarycznym stężeniem

c_z zanieczyszczeń chlorowcowych w gazie nośnym, którego poziom wyrażony w ppt można oszacować z uproszczonego wzoru:

$$c_z \approx \frac{DI}{q} \cdot \frac{I_{o2}}{I_2} \cdot \frac{10^{12}}{L_T \cdot u}, \quad (1.51)$$

gdzie: DI – amplituda zmian prądu jonizacyjnego detektora D2, pA,

I_{o2} – prąd jonizacyjny nasycenia detektora D2, pA,

I_2 – prąd punktu pracy detektora D2, pA,

L_t – liczba cząstek gazu wg wzoru (I.8), cząsteczek/cm³,

u – wydatek gazu nośnego, cm³/s.

Obserwowane zmiany DI prądu jonizacyjnego detektora D2 w takt zmian napięcia zasilającego detektor D1 (przedstawione na rysunku 1.18) pozwalają ze wzoru (1.51) na ilościowe obliczenie wielkości zanieczyszczeń chlorowcowych w gazie nośnym w każdym z badanych gazów. I tak dla azotu z generatora $DI = 40$ pA, co odpowiada $c_z = 18.6$ ppt zanieczyszczeń chlorowcowych, natomiast dla azotu z butli AGA $DI = 75$ pA, co odpowiada $c_z = 35$ ppt zanieczyszczeń chlorowcowych.

Jak widać z przedstawionych obliczeń, zasilanie zestawu detektorów przedstawionych na rysunku I.16 gazem wprost z butli pozwala na ocenę jego czystości. Zasilanie układu chromatografu tym gazem i ponownie przeprowadzony eksperyment pozwala na ocenę szczelności układu pneumatycznego chromatografu.

Inną miarą jakościową czystości gazu nośnego i poprawności pracy całego zestawu chromatografu jest wartość czasu repetycji (t_r), przy której prąd jonizacyjny detektora osiąga wartość równą ½ prądu nasycenia (I_o). Im ten czas jest dłuższy, (1000 do 3000 μ s), tym gaz nośny jest czystszy. Warunek ten dotyczy detektora ECD zasilanego napięciem impulsowym o stałej częstotliwości.

W systemie pracy stałego prądu jonizacyjnego detektora ECD miarą czystości gazu nośnego jest częstotliwość f_o jaka ustala się w układzie pomiarowym, gdy przez detektor płynie tylko gaz nośny. Gdy $f_o < 1$ kHz dla ustalonego prądu detektora $I = 1$ nA, można wtedy uznać, że gaz nośny jest czysty i układ pomiarowy pozwala na analizy śladowe.

II. Zastosowanie detektora ECD w pomiarach atmosferycznego stężenia związków chlorowcowych

Niszczący wpływ związków chlorowcowych (Chlorofluorocarbons - CFCs) na ziemską warstwę ozonową został udokumentowany w wielu pracach. Z tego powodu produkcja związków chlorowcowych w wyniku międzynarodowych porozumień została ograniczona.

Od początku lat 70-tych na świecie badany jest wzrost stężenia freonów (F-11, F-12), które obarcza się odpowiedzialnością za ubytek ozonu w stratosferze i częściowo za udział w narastającym efekcie cieplarnianym. W ostatnich latach prowadzone są pomiary stężenia innych związków chlorowcowych takich jak freon F-113, chloroform, 1,1,1-trichloroetan czy czterochlorek węgla. Pomiary stężenia wymienionych związków prowadzone są wyłącznie metodą chromatografii gazowej z zastosowaniem detektora wychwyty elektronów (ECD). Obserwacja wzrostu stężenia związków chlorowcowych w skali roku wymaga ciągłej i cyklicznej pracy chromatografu gazowego oraz dostępności wzorców o składzie i stężeniu zbliżonym do występujących w atmosferze. Ponadto układ chromatograficzny powinien charakteryzować się stabilną pracą w długim okresie czasu.

W niniejszym rozdziale przedstawiono sposób pomiaru i ilościowego określenia stężenia freonu F-11 (CCl_3F), F-113 ($\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$), chloroformu (CHCl_3), 1,1,1-trichloroetanu (CH_3CCl_3) i czterochloru węgla (CCl_4) w powietrzu, co pozwala na obserwację tendencji rocznych zmian ich stężeń. W pracy podano również metodę obliczeń ilościowych uwzględniającą zmienną w czasie czułość układu pomiarowego.

1. Atmosferyczne stężenie związków chlorowcowych czynnych w efekcie cieplarnianym i niszczeniu ziemskiej warstwy ozonowej

Związki chlorowcowe, zarówno pochodzenia naturalnego jak i przemysłowego tzw. freony, występują obecnie jako gazy śladowe w całym środowisku naturalnym człowieka, a ich średnie stężenie w atmosferze (patrz tabela II.1) [1] jest na poziomie od ppb do ułamków ppt.

Głównym źródłem wprowadzania związków chlorowcowych do atmosfery jest przemysł rozpuszczalników, czynników chłodniczych i klimatyzacyjnych oraz przemysł kosmetyczny stosujący je w pojemnikach aerozolowych. Mimo tak niskiego stężenia tych związków w atmosferze ziemskiej, ich obecność jest widoczna we wpływie na stężenie

Wykaz związków chlorowcowych [1] aktywnych w efekcie cieplarnianym i w niszczeniu ziemskiej warstwy ozonowej.

Tabela II.1

Związek	Wzór chemiczny	Temperatura wrzenia °C	Stężenie w atmosferze ppt
CFC-14	CF ₄	-128,0	100
CFC-1141	CF ₂ =CH ₂	-85,7	<0,1
CFC-23	CHF ₃	-82,2	<0,1
CFC-13	CF ₃ Cl	-81,4	15
CFC-41	CH ₃ F	-78,5	<0,1
CFC-116	CF ₃ CF ₃	-78,2	10
CFC-1114	CF ₂ =CF ₂	-76,3	<0,1
Sześćciofluorek siarki	SF₆	-63,8	5,1
CFC-13B1 (H-1301)	CF ₃ Br	-57,8	3,5
CFC-32	CH ₂ F ₂	-51,6	<0,1
CFC-125	CF ₂ HCF ₃	-48,4	<0,1
CFC-143a	CF ₃ CH ₃	-47,6	<0,1
CFC-22	CHClF ₂	-40,8	120
CFC-115	CF ₂ ClCF ₃	-38,7	15
CFC-12	CF₂Cl₂	-29,8	560
CFC-1113	CFCl=CF ₂	-27,9	<0,1
CFC-134a	CH ₂ FCF ₃	-25,9	<0,1
CFC-40	CH ₃ Cl	-24,2	800
CFC-152a	CH ₃ CHF ₂	-24,7	<0,1
CFC-1122	CHCl=CF ₂	-17,7	<0,1
CFC-22B1	CHF ₂ Br	-14,5	<0,1
CFC-124	CF ₃ CFHCl	-11,8	<0,1
CFC-124a	CF ₂ ClCHF ₂	-10,2	<0,1
CFC-142b	CH ₃ CF ₂ Cl	-9,8	5,0
CFC-31	CH ₂ ClF	-9,1	10,1
CFC-C318	C ₄ F ₈	-6,1	<0,1
CFC-12B1 (H-1211)	CF ₂ ClBr	-4,0	3,0
CFC-114a	CF ₃ CFCl ₂	3,0	8,0

CFC-40B1 (H-4001)	CH ₃ Br	3,6	25,0
CFC-114	CF ₂ ClCF ₂ Cl	3,7	6,0
CFC-21	CHCl ₂ F	8,9	1,5
CFC-31B1	CH ₂ BrF	17,5	<0,1
CFC-1112a	CF ₂ =CCl ₂	19,0	<0,1
CFC-11	CFCl₃	23,8	260
CFC-12B2 (H-1202)	CF ₂ Br ₂	24,5	<0,1
CFC-123	CF ₃ CHCl ₂	28,0	<0,1
CFC-141b	CH ₃ CFCl ₂	32,3	1,0
CFC-1130a	CH ₂ =CCl ₂	37,0	<0,1
Bromek etylu	C ₂ H ₅ Br	38,4	<0,1
CFC-30 (Chlorek metylu)	CH ₂ Cl ₂	40,0	50
Jodek metylu	CH ₃ I	42,4	5,0
CFC-113a	CF ₃ CCl ₃	45,8	10
CFC-114B2 (H-2402)	CF ₂ BrCF ₂ Br	47,5	<0,1
CFC-113	CF₂ClCFCl₂	47,7	80
CFC-225ca	CF ₃ CF ₂ CHCl ₂	51,0	<0,1
CFC-225b	CF ₂ ClCF ₂ CHCl	56,0	0,1
CFC-20 (Chloroform)	CHCl₃	61,2	20
CFC-140a	CH₃CCl₃	73,5	40
CFC10	CCl₄	76,5	100
CFC-1120	CHCl=CCl ₂	87,0	30
CFC-112	CFCl ₂ CFCl ₂	92,8	<0,1
CFC-1100	CCl ₂ =CCl ₂	121,0	50

- dane zawarte w literaturze [1] uzupełniono o aktualne stężenia związków występujące w atmosferze, tłustym drukiem zaznaczono związki mierzone przez IFJ w Krakowie.

stratosferycznego ozonu, w występowaniu okresowych „dziur” ozonowych nad biegunami ziemskimi oraz w nasilaniu się efektu cieplarnianego. Od szeregu lat badane są tendencje zmian stężenia freonów F-12 i F-11, które obarcza się główną odpowiedzialnością za ubytek ozonu w stratosferze. Związki te występują obecnie w stężeniach odpowiednio 550 ppt i 265 ppt, a ich średni czas przebywania w troposferze wynosi 110 lat dla F-12 i 65 lat dla F-11, co stanowi zagrożenie o opóźnionym skutku działania, ponieważ obecną działalność

człowieka w zakresie emisji tych związków do atmosfery ludzkość odczuje w następnych stuleciach.

O wadze zagrożenia świadczą działania międzynarodowe tj. Konwencja Wiedeńska z 1985 r. i Protokół Montrealski z 1987 r., których postanowienia mają ograniczyć światową produkcję freonów z roku 1986 o 50 % do roku 2000. Ponieważ freony są i będą w atmosferze przez następne kilkadziesiąt lat, to należy ich stężenie i tendencje zmian tych stężeń mierzyć w czasie nie tylko w skali globalnej, ale i w skali lokalnej, celem weryfikacji porozumień międzynarodowych w zakresie ograniczenia ich emisji.

W światowym programie badawczym związanym ze śledzeniem globalnych tendencji zmian stężeń freonów w atmosferze finansowanym przez NASA, USA jako program Advanced Global Atmospheric Gases Experiment (AGAGE) [2], wykorzystuje się dane pomiarowe z sieci pięciu stacjonarnych stacji pracujących w trybie ciągłym, rozmieszczonych w wybranych punktach Ziemi z dala od ośrodków przemysłowych w tzw. obszarach „czystych”. Są to stacje na Barbadosie, Cape Grim w Australii, Cape Meares w USA, Mace Head w Irlandii i Samoa na Pacyfiku. Dane pomiarowe z tych stacji są podstawą do wyznaczania stężeń globalnych oraz wielkości emisji globalnej w czasie w oparciu o odpowiednie modele teoretyczne.

W Europie Środkowej tego typu pomiary są prowadzone w Krakowie od 1997 roku. Dalsza kontynuacja tych pomiarów uzupełni światowe dane o pomiary w tej części Europy oraz pozwoli na ocenę wykonania przez Polskę ustaleń Protokołu Montrealskiego.

Jak już wspomniano, od ponad 30 lat na świecie badany jest wzrost stężenia freonów (F-11, F-12), które obarcza się odpowiedzialnością za ubytek ozonu w stratosferze. W ostatnich latach prowadzone są pomiary stężenia innych związków chlorowcowych takich jak freon F-113, chloroform, 1,1,1-trichloroetan czy czterochlorek węgla, które występują w troposferze w stężeniach odpowiednio 80 ppt, 20 ppt, 70 ppt i 100 ppt [2, 3].

Pomiary stężenia wymienionych związków prowadzone są metodą chromatografii gazowej z zastosowaniem detektora wychwyty elektronów (ECD). Wynika to z faktu, że zakres stężeń w jakim występują te związki chlorowcowe w powietrzu jest odpowiedni do możliwości detekcyjnych detektora.

2. Pomiar stężenia związków chlorowcowych w powietrzu

Układ do ciągłych pomiarów stężenia związków chlorowcowych w powietrzu został zbudowany w Pracowni Fizyki Środowiska Instytutu Fizyki Jądrowej w Krakowie w ramach

realizowanego w latach 1995-97 projektu badawczego 3 TO9B 120 08 finansowanego przez KBN [4]. W niniejszej pracy, na przykładzie dwuletnich ciągłych pomiarów ilościowych stężenia freonu F-11, F-113, chloroformu, 1,1,1-trichloroetanu i czterochlorku węgla w powietrzu Krakowa (tabela II.1), podano sposób opracowywania wyników pomiarów celem uzyskania tendencji zmian stężeń tych związków w czasie. Przedstawiono metodę obliczania czułości detekcji układu pomiarowego eliminującą niestabilną pracę układu pomiarowego oraz podano metodę wyznaczenia całkowitego błędu pomiaru stężenia .

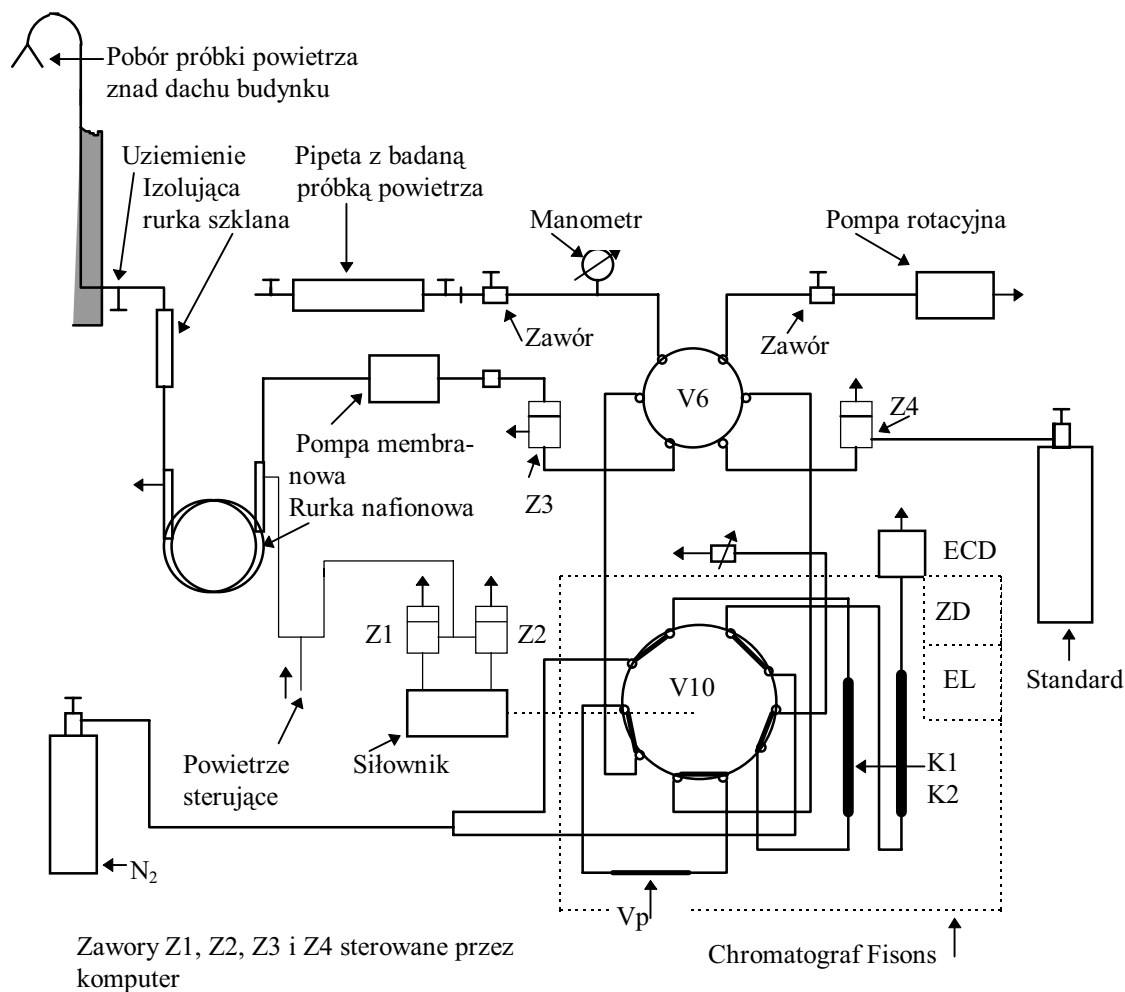
Opis układu pomiarowego

Schemat układu pomiarowego przedstawiono na rysunku II.1. Do analizy związków chlorowcowych zastosowano chromatograf firmy Fisons serii 8000 wyposażony w detektor wychwytu elektronów (ECD) pracujący w systemie stałego prądu jonizacyjnego. Chromatograf wyposażono w zawór 10-cio drożny V10 napędzany pneumatycznie, do którego przyłączone są kolumny analityczne K1 i K2 pracujące w systemie „back flush”. Zawór 6-cio drożny V6 pozwala na zmianę systemu pracy chromatografu. W zależności od położenia zaworu pętla dozująca V_p może być napełniana próbką powietrza pobieraną z dachu budynku laboratoryjnego zasysaną przez pompę membranową lub może być napełniana standardem wtórnym z butli pod własnym ciśnieniem wynoszącym 0,5 atm. W drugim położeniu zaworu 6-cio drożnego pętla dozująca może być napełniana powietrzem z pipety pomiarowej po uprzednim odpompowaniu pompą rotacyjną. Kolumny K1 i K2 posiadają odpowiednio długość 2 i 10 ft, średnicę 4 mm i wypełnione są 10% SP2100 na Supelcoporcie 80/100 mesh. Trójdrożne zawory elektromagnetyczne Z1 i Z2 sterują pracą zaworu 10-cio drożnego, natomiast trójdrożne zawory Z3 i Z4 przełączają zasilanie pętli V_p analizowanym powietrzem lub standardem. Sygnał detektora rejestrowany jest przez komputer, który steruje również pracą zaworów elektromagnetycznych w ustalonym cyklu czasowym.

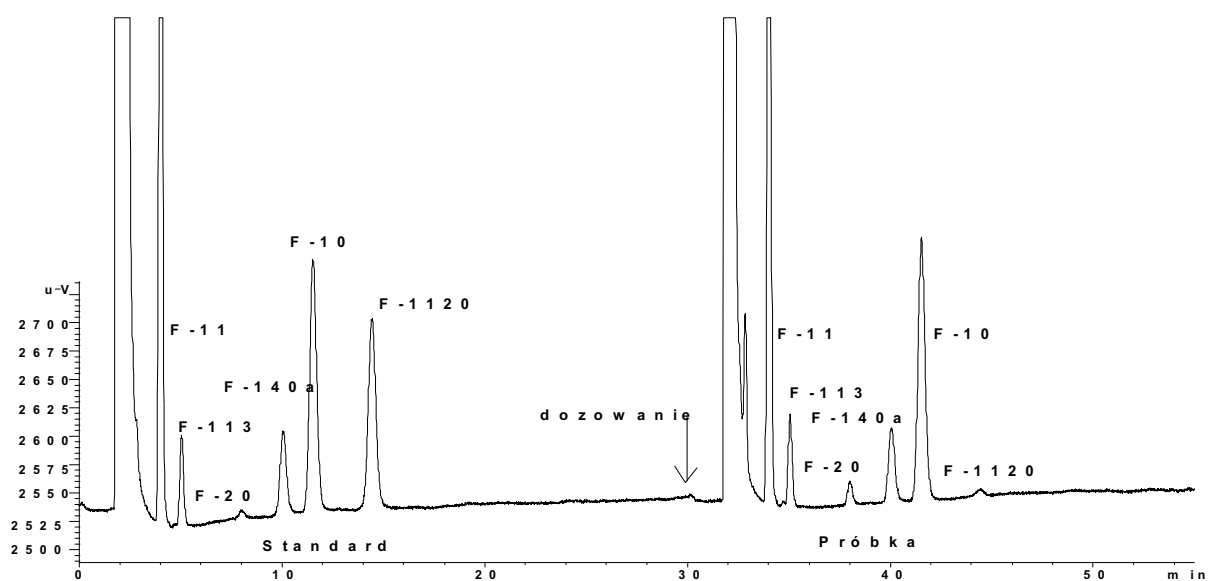
Zastosowane kolumny chromatograficzne pozwalają na analizę freonu F-11, F-113, CHCl_3 , CH_2Cl_2 i CCl_4 w czasie około 13 minut. Analizy realizowane są w cyklu trwającym 30 minut w sekwencji: standard - próbka powietrza - standard - próbka powietrza itd. z częstością 24 analiz próbek powietrza na dobę. Przykład analizy standardu i próbki powietrza przedstawiono na rysunku II.2.

Układ pomiarowy przedstawiony na rysunku II.1 jest sterowany komputerowo. Próbka powietrza i wzorca dozowana jest przemiennie w odstępach 30 minutowych. Chromatogramy próbki powietrza i wzorca zawierające w swoich sekwencjach piki freonu F-11, F-113,

chloroformu, 1,1,1-trichloroetanu i CCl_4 rejestrowane są w programie komputera. Powierzchnie wymienionych pików uzyskane w wyniku całkowania w profesjonalnym



Rys. II. 1. Schemat układu pomiarowego.



Rys. II. 2. Przykład analizy standardu i próbki powietrza.

programie komputerowym ChemStation firmy Hewlett Packard zapisywane są w arkuszu programu Excel. Kolejne kolumny arkusza Excel zawierają datę i godzinę analizy, czas retencji, wysokość i powierzchnię piku dla każdego z wymienionych składników próbki powietrza i wzorca. Jako wzorzec stosowane jest powietrze Firmy AGA skalibrowane uprzednio w oparciu o wzorzec wykonany przez R. Weissa z Uniwersytetu Kalifornijskiego, San Diego, USA. Szczegółowy opis pomiarów i dane wzorca pierwotnego zawarte są w pracach [4, 5]. Przykład pomiaru stężenia freonu F-11 w maju 1998 roku przedstawiono na rysunku II.3.

3. Wyznaczenie tendencji zmian stężenia związków chlorowcowych w powietrzu [6]

Celem ciągłych pomiarów stężeń związków chlorowcowych w powietrzu jest uzyskanie danych nie tylko o sezonowych i lokalnych zmianach bezwzględnych wartości tych stężeń w powietrzu, ale przede wszystkim poznanie wartości tendencji zmian tych stężeń w czasie. Znajomość wartości tendencji zmian stężeń pozwala na konstruowanie lokalnych modeli bilansu strumienia związków chlorowcowych do atmosfery pomocnych w badaniach atmosferycznych i klimatycznych. Odniesienie wartości tendencji zmian stężeń do analogicznych wielkości mierzonych w stacjach „czystych” pozwala na ocenę stopnia antropopresji jakiej podlega lokalna atmosfera w zakresie emisji tych związków. Innym zastosowaniem tych badań jest hydrogeologia, gdzie funkcja tendencji zmian stężenia związków chlorowcowych w czasie jest wykorzystywana jako funkcja wejścia do systemów hydrologicznych w badaniach znacznikowych wieku młodych wód podziemnych.

Obliczenie tendencji zmian stężenia związków chlorowcowych w czasie wykonano metodą regresji liniowej ważonej dla danych pomiarowych średnich miesięcznych stężeń \bar{c}_m^k k -tego ($k = 1, \dots, 5$) składnika analizowanej próbki powietrza w czasie, korzystając z zależności:

$$c^k(t) = a^k \cdot t + c_0^k, \quad (\text{II.1})$$

gdzie: $c^k(t)$ – obliczone stężenie k -tego składnika po czasie t od początku pomiarów, ppt,

c_0^k – obliczone początkowe stężenie k -tego składnika, ppt,

a^k – tendencja zmian stężenia, ppt/miesiąc,

$t = T_m \cdot m$ – czas, miesiące,

T_m – okres jednego miesiąca,

m – numer kolejnego miesiąca od początku pomiarów.

Miesięczną tendencję zmian stężenia a^k składnika k można wyliczyć ze wzoru [7]:

$$a^k = \frac{1}{T} \cdot \frac{\left(\sum_{1}^M \frac{1}{s_m^2} \right) \cdot \left(\sum_{1}^M \frac{1}{s_m^2} \cdot m \cdot \bar{c}_m^{-k} \right) - \left(\sum_{1}^M \frac{1}{s_m^2} \cdot m \right) \cdot \left(\sum_{1}^M \frac{1}{s_m^2} \cdot \bar{c}_m^{-k} \right)}{\left(\sum_{1}^M \frac{1}{s_m^2} \right) \cdot \left(\sum_{1}^M \frac{1}{s_m^2} \cdot m^2 \right) - \left(\sum_{1}^M \frac{1}{s_m^2} \cdot m \right)^2}, \quad (\text{II.2})$$

gdzie: M – całkowita liczba miesięcy podczas prowadzenia pomiarów,

\bar{c}_m^{-k} – średnie stężenie w m -tym miesiącu, ppt,

s_m – odchylenie standardowe średniego stężenia w m -tym miesiącu, ppt.

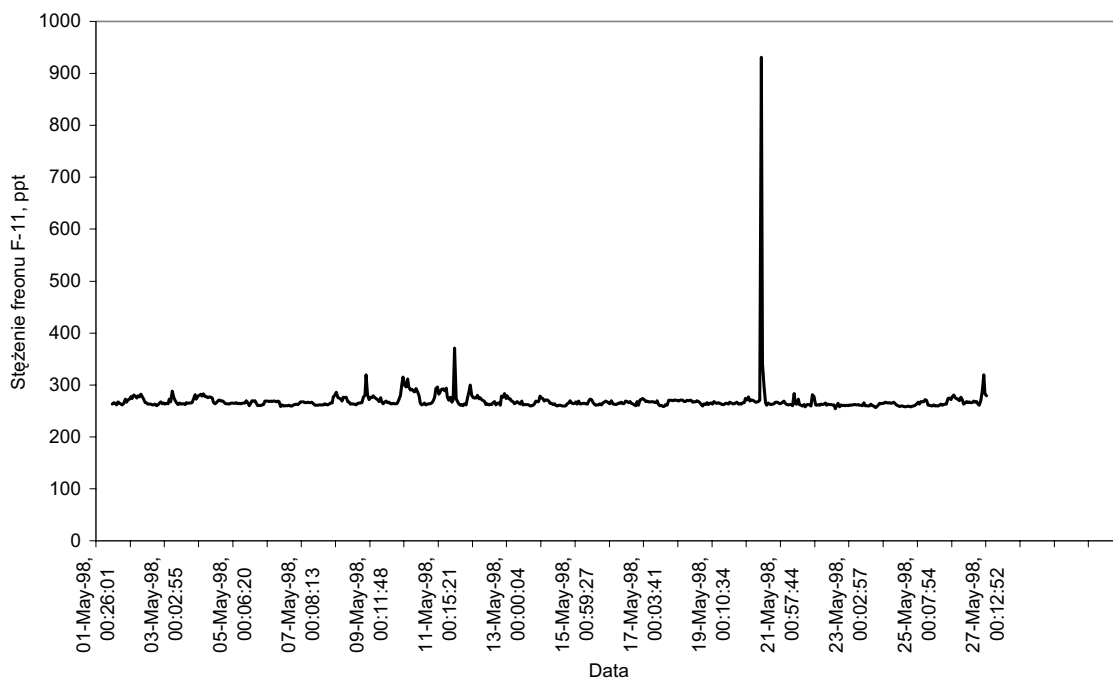
4. Interpolacyjna metoda obliczenia stężenia analizowanego związku w próbce powietrza

Wyznaczenie wartości tendencji zmian stężeń związków chlorowcowych w powietrzu wymaga używania stabilnej w czasie chromatograficznej aparatury pomiarowej oraz stosowania zaawansowanych metod matematycznej obróbki danych pomiarowych. Celem ograniczenia wpływu niestabilnej pracy układu pomiarowego na ilościowy wynik analiz w długich okresach czasu do chromatografu gazowego dozowana jest przemiennie próbka powietrza i wzorca. W wyniku takiej procedury pomiarowej zestaw danych pomiarowych zawiera zmienne w czasie powierzchnie pików mierzonego składnika k i zmienne w czasie powierzchnie pików składnika k pochodzącego z wzorca (patrz rys. II.2). Przedstawione dalej metody interpolacyjne pozwalają w różny sposób uwzględnić zmienną w czasie czułość detekcji układu pomiarowego. Wybór metody interpolacyjnej musi być podyktowany po pierwsze, poprawnością określenia nieznanego chwilowego stężenia c_{2n}^k (analizowanego k -tego składnika w n -tej próbce) oraz po drugie, wartością błędu pojedynczego pomiaru Δc_{2n}^k nieznanego stężenia c_{2n}^k , jaki przy jej stosowaniu można uzyskać.

4.1. Obliczenie średniego stężenia \bar{c}_m^{-k} za okres jednego miesiąca

Wyznaczenie tendencji zmian stężenia a^k ze wzoru (II.2) wymaga znajomości średnich miesięcznych stężeń \bar{c}_m^{-k} w okresie prowadzonych pomiarów. W czasie bezawaryjnej

miesięcznej pracy układu pomiarowego tj. przez 30 dni można uzyskać $N = 720$ chwilowych pomiarów stężeń uzyskanych w cyklicznej cegodzinnej analizie próbki powietrza. Uśrednienie tych danych pomiarowych wykonano dwiema metodami, stosując zwykłą średnią arytmetyczną oraz stosując tzw. metodę średniej ważonej. Okazało się, że metoda średniej ważonej dla pomiarów prowadzonych w obszarze zurbanizowanym Krakowa i podlegającym silnej antropopresji jest bardziej efektywna, ponieważ chroni uzyskaną średnią przed wpływem pojawiających się statystycznie incydentalnych wzrostów chwilowych stężeń przekraczających niejednokrotnie o kilka rzędów stany podstawowe stężeń badanych związków. Przykład incydentalnego wzrostu stężenia freonu F-11 przedstawiono na rysunku II.3.



Rys. II.3. Przykład incydentalnego wysokiego stężenia freonu F-11 w powietrzu.

Metodę uśredniania wyników pomiarów w oparciu o średnią arytmetyczną można stosować w pomiarach prowadzonych w obszarach „czystych”, gdzie praktycznie takie przekroczenia nie występują.

Obliczenia średniej ważonej stężenia \bar{c}_m^{-k} za okres jednego miesiąca można wyliczyć na podstawie wzoru:

$$\bar{c}_m^k = \frac{\sum_{n=1}^{N_m} (p_n^k \cdot c_{2n}^k)}{\sum_{n=1}^{N_m} p_n^k}, \quad (\text{II.3})$$

gdzie: N_m – liczba danych dla miesięcznej serii pomiarowej,

c_{2n}^k – uzyskane stężenia chwilowe, ppt,

p_n^k – wagi pomiarów stężeń chwilowych.

Wagi p_n^k pomiarów chwilowych stężeń c_{2n}^k określa zależność:

$$p_n^k = \left(\frac{\Delta c_1^k}{\Delta c_{2n}^k} \right)^2, \quad (\text{II.4})$$

gdzie: Δc_1^k - błąd pomiaru pierwszego stężenia chwilowego w serii pomiarowej, ppt,

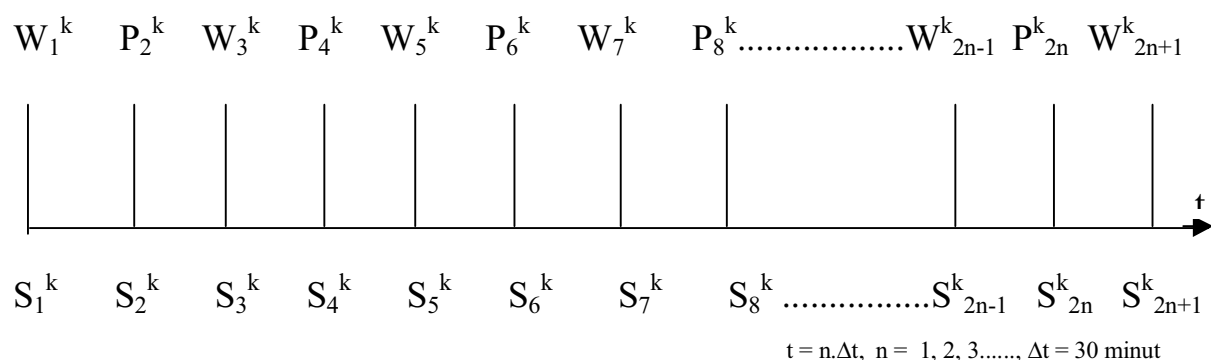
Δc_{2n}^k - błąd pomiaru n -tego stężenia chwilowego w serii pomiarowej, ppt.

4.2. Obliczenia ilościowe stężenia c_{2n}^k pojedynczego pomiaru i wyznaczenie błędu Δc_{2n}^k mierzonego stężenia [8]

Dla uzyskania średniego miesięcznego stężenia \bar{c}_m^k trzeba dysponować chwilowymi danymi pomiarowymi stężeń c_{2n}^k i ich całkowitych błędów Δc_{2n}^k z tego okresu czasu. W pomiarach ilościowych związków chlorowcowych w powietrzu podstawowym parametrem fizycznym układu pomiarowego jest czułość detekcji S^k dla określonego związku k znajdującego się w analizowanej próbce powietrza. Wielkość ta może być wyrażona w funkcji parametrów fizycznych układu pomiarowego (patrz część I, wzór I.50). Znajomość teoretycznego wyrażenia (I.50) określającego czułość detekcji S^k pozwala na zrozumienie, jakie parametry fizyczne i w jaki sposób wpływają na mechanizm stabilnej pracy układu pomiarowego. Utrzymanie stałej wartości wymienionych parametrów w długim przedziale czasu jest zagadnieniem trudnym do realizacji i związane jest z klasą stosowanej aparatury pomiarowej. W praktyce laboratoryjnej (patrz część I, rozdział 6.1) można prowadzić pomiary z zadawalającą precyzją korzystając z chromatografu niższej klasy stosując odpowiednią strategię dozowania wzorca i próbki powietrza oraz odpowiednie schematy interpolacyjne pozwalające na monitorowanie chwilowej czułości detekcji układu podczas

pomiarów. Pozwala to na obliczenia ilościowe stężeń analizowanych związków w próbce powietrza niezależnie od wahań czułości układu pomiarowego w czasie.

W ciągłych pomiarach prowadzonych metodą chromatografii gazowej ilość analizowanego składnika próbki powietrza określa się poprzez wyznaczenie jego chwilowego współczynnika czułości detekcji, porównując powierzchnię jego pików z powierzchnią kilku pików wzorca według określonego schematu interpolacyjnego dla strategii dozowania: wzorzec - próbka powietrza, przedstawionej na rysunku II. 4.



Rys. II.4. Schemat czasowy dozowania wzorca i próbek powietrza w ciągłych pomiarach stężeń związków chlorowcowych w powietrzu (opis w tekście).

Na rysunku II.4 przedstawiono oś czasu t , na której wyróżnione są w miejscach nieparzystych $(2n-1, 2n+1)$ punkty dozowania wzorca o stężeniu w^k , w których układ posiada znaną chwilową czułość detekcji S_{2n-1}^k, S_{2n+1}^k dla składnika k we wzorcu. Natomiast w miejscach parzystych $(2n)$ występują punkty dozowania próbek powietrza, w których układ posiada nieznaną chwilową czułość detekcji S_{2n}^k dla składnika k w próbce powietrza. Odstęp czasu pomiędzy dozowaniem próbki wzorca i próbki powietrza wynosi $\Delta t = 30$ min. Odstęp czasu pomiędzy dwoma dozowaniami wzorca wynosi $h = 1$ godzina. Punkty nieparzyste dozowania wzorca są węzłami interpolacji w schematach interpolacyjnych zależnych od postaci matematycznej funkcji $F_{2n}^k(W)$ (patrz tabela II.2), pozwalających określić chwilową nieznaną czułość detekcji S_{2n}^k dla składników k próbki powietrza. Kolejne powierzchnie pików składnika k pochodzące od wzorca (W^k) i próbki analizowanego powietrza (P^k) dla n -tej analizy określają zależności:

$$W_{2n-1}^k = S_{2n-1}^k \cdot w^k, \quad (\text{II.5})$$

$$P_{2n}^k = S_{2n}^k \cdot c_{2n}^k, \quad (\text{II.6})$$

$$W_{2n+1}^k = S_{2n+1}^k \cdot w^k, \quad (\text{II.7})$$

gdzie: W_{2n-1}^k, W_{2n+1}^k – powierzchnie pików analizowanego k -tego składnika we wzorcu, $\mu\text{V} \cdot \text{s}$,

P_{2n}^k – powierzchnia pików analizowanego k -tego składnika w próbce powietrza, $\mu\text{V} \cdot \text{s}$,

w^k – znane stężenie k -tego składnika we wzorcu, ppt,

c_{2n}^k – nieznane stężenie k -tego składnika w próbce powietrza, ppt,

S_{2n-1}^k, S_{2n+1}^k – chwilowa czułość detekcji układu pomiarowego podczas analizy k -tego składnika wzorca, $\mu\text{V} \cdot \text{s/ppt}$,

S_{2n}^k – nieznana chwilowa czułość detekcji układu pomiarowego podczas analizy k -tego składnika w próbce powietrza, $\mu\text{V} \cdot \text{s/ppt}$.

Dla dozowania w punktach parzystych ($2n$) stężenie składnika k w analizowanej n -tej próbce powietrza na podstawie wzoru (II.6) wyniesie:

$$c_{2n}^k = \frac{P_{2n}^k}{S_{2n}^k}. \quad (\text{II.8})$$

Nieznana interpolowana czułość detekcji S_{2n}^k we wzorze (II.8) ma postać [8]:

$$S_{2n}^k = \bar{S}^k \cdot \frac{F_{2n}^k(W)}{w^k}, \quad (\text{II.9})$$

gdzie: \bar{S}^k – jest średnią wartością względnego współczynnika czułości detekcji dla serii pomiarowej dozowania tylko wzorca w^k ,

$F_{2n}^k(W)$ – interpolowana powierzchnia pików k -tego składnika wzorca niezbędna do ilościowego określenia stężenia składnika k w próbce powietrza, zależna od postaci matematycznej funkcji $F_{2n}^k(W)$ (patrz tabela II.2), $\mu\text{V} \cdot \text{s}$.

Matematyczna postać funkcji $F_{2n}^k(W)$ dla różnych metod uśredniania i interpolacji [8].

Tabela II.2

Średnie kroczące				
Metoda	Postać funkcji $F_{2n}^k(W)$	Stała d	Okres uśredniania T_u , godziny	Parametr n
1	$\frac{1}{24} \cdot \sum_{j=1}^{24} W_{2n+25-2j}$	$\frac{\sqrt{24}}{24}$	24	$n \geq 12$
2	$\frac{1}{12} \cdot \sum_{j=1}^{12} W_{2n+13-2j}$	$\frac{\sqrt{12}}{12}$	12	$n \geq 6$
3	$\frac{1}{6} \cdot \sum_{j=1}^6 W_{2n+9-2j}$	$\frac{\sqrt{6}}{6}$	6	$n \geq 3$
Interpolacje kroczące				
4	W_{2n-1}	1	1	$n \geq 1$
5	$\frac{1}{2} \cdot \sum_{j=1}^2 W_{2n+3-2j}$	$\frac{\sqrt{2}}{2}$	2	$n \geq 1$ $q_1=q_2 = 0,5$
6	$\sum_{i=1}^3 q_i \cdot W_{2n+3-2i}$	$\sqrt{\sum_{i=1}^3 q_i^2}$	3	$n \geq 2$ $q_1 = 0,375$ $q_2 = 0,750$ $q_3 = -0,125$
7	$\sum_{i=1}^5 q_i \cdot W_{2n+5-2i}$	$\sqrt{\sum_{i=1}^5 q_i^2}$	5	$n \geq 3$ $q_1 = -0,0390625$ $q_2 = 0,4687500$ $q_3 = 0,7031250$ $q_4 = -0,1562500$ $q_5 = 0,0234375$

Wartość współczynnika \bar{S}^k jest bliska 1, jednak jego obecność we wzorze (II.9) wynika z faktu, że posiada on odchylenie standardowe σS^k będące miarą stabilności pracy układu pomiarowego oraz precyzji stosowanej matematycznej metody interpolacji czułości detekcji. Obecność we wzorze (II.9) współczynnika \bar{S}^k pozwala na jego uwzględnienie w analizie błędu Δc_{2n}^k pojedynczego pomiaru stężenia c_{2n}^k . Dla punktów parzystych ($2n$), w których wyliczane jest ze wzoru (II.8) nieznanne stężenie c_{2n}^k składnika k próbki powietrza, formuły matematyczne funkcji $F_{2n}^k(W)$ zostały przedstawione w tabeli II.2. Każda z przedstawionych w tabeli II.2 metod interpolacji wprowadza swój indywidualny błąd Δc_{2n}^k pojedynczego chwilowego pomiaru. Z matematycznej analizy wzoru (II.8) i (II.9) oraz korzystając z prawa przenoszenia błędów dla funkcji wielu zmiennych niezależnych, błąd pojedynczego chwilowego pomiaru można obliczyć z zależności [8]:

$$\Delta c_{2n}^k = c_{2n}^k \sqrt{\left(\frac{\Delta w^k}{w^k}\right)^2 + \left(\frac{\sigma S^k}{\bar{S}^k}\right)^2 + \left(\frac{\Delta P^k}{P_{2n}^k}\right)^2 \cdot \left[1 + \left(d \cdot \frac{c_{2n}^k}{w^k} \cdot \bar{S}^k\right)^2\right]}, \quad (\text{II.10})$$

gdzie: Δw^k – błąd użytego w pomiarach wzorca o stężeniu w^k , ppt,

σS^k – odchylenie standardowe parametru \bar{S}^k (patrz tabela II.3),

ΔP^k – błąd określenia powierzchni piku składnika k w próbce powietrza, $\mu\text{V} \cdot \text{s}$.

Analiza wzoru (II.10) dowodzi, że całkowity błąd pojedynczego pomiaru jest funkcją stężenia c_{2n}^k , względnego błędów użytego wzorca ($\Delta w^k/w^k$), względnego błędów pomiaru powierzchni piku chromatograficznego ($\Delta P^k/P_{2n}^k$), zależy od współczynnika zmienności $v = \sigma S^k/\bar{S}^k$ i stałej d zależnej od stosowanej metody interpolacji (patrz tabela II.2).

4.3. Ocena precyzji σS^k czułości detekcji dla różnych metod interpolacji [8]

Wartość współczynnika \bar{S}^k i jego odchylenia standardowego σS^k można wyznaczyć doświadczalnie dozuając cyklicznie do chromatografu zamiast próbki powietrza tę samą próbkę wzorca o stężeniu w^k . Interpolacja powierzchni piku dla składnika k wzorca z pomocą

funkcji $F_{2n}^k(W)$ powinna prowadzić do sytuacji, w której średnia wartość względnych chwilowych czułości detekcji \bar{S}^k powinna być możliwie bliska 1, a ich odchylenie standardowe σS^k powinno być możliwie małe.

Wydaje się, że najprostszą metodą obliczenia wartości funkcji $F_{2n}^k(W)$ jest średnia wartość z powierzchni pików wzorca np. z okresu 24, 12 lub 6-ciu godzin pracy aparatury tak, aby punkt pomiarowy dla którego wyznaczamy interpolowaną wartość funkcji $F_{2n}^k(W)$ znajdował się pośrodku uśrednianego zakresu. Ten sposób postępowania i wyznaczenia funkcji $F_{2n}^k(W)$ przedstawiają pozycje 1, 2 i 3 w tabeli II.2. Inną metodą jest test jednopunktowy, w którym wartością funkcji $F_{2n}^k(W)$ jest powierzchnia piku składnika wzorca bezpośrednio sąsiadującego z pikiem próbki (pozycja 4 w tabeli II.2). Kolejną metodą obliczenia funkcji $F_{2n}^k(W)$ jest interpolacja dwupunktowa Newtona-Lagrange'a [9]. W tej metodzie przyjmuje się do obliczeń funkcji $F_{2n}^k(W)$ powierzchnie piku wzorca jako średnie z powierzchni dwóch pików sąsiadujących z powierzchnią piku analizowanej próbki (pozycja 5 w tabeli II.2). W dalszych badaniach przeprowadzono obliczenia funkcji $F_{2n}^k(W)$ według trójpunktowej i pięciopunktowej metody interpolacyjnej Lagrange'a [9], korzystając z wartości parametrów q podanych w pozycjach 6 i 7 tabeli II.2.

Dla wszystkich testowanych metod uśredniania i interpolacji podczas obliczania wartości funkcji $F_{2n}^k(W)$ węzły interpolacji leżały w punktach nieparzystych $(2n-1, 2n+1)$ osi czasu, w równych odstępach czasu o skoku $h = 1$ godzina. Interpolowane wartości funkcji $F_{2n}^k(W)$ dotyczyły zawsze środka tego przedziału tzn. parametr interpolacji (v) na podstawie którego obliczano parametry q każdej funkcji interpolacyjnej (tabela II.2) wynosił $v = 0.5$ [9].

Przykładowo, dla przedstawionych w tabeli II.2 postaci funkcji $F_{2n}^k(W)$ i serii $l = 328$ pomiarów wzorca freonu F-11, wykonano obliczenia porównawcze względnego średniego współczynnika czułości detekcji \bar{S}^k oraz odchylenia standardowego σS^k korzystając ze wzorów:

$$\bar{S}^k = \frac{1}{N_i} \cdot \sum_{i=1}^{N_i} S_i^k, \quad (\text{II.11})$$

$$\sigma S^k = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_i} (S_i^k - \bar{S}^k)^2}{N_i - 1}}, \quad (\text{II.12})$$

gdzie: S_i^k – względny chwilowy współczynnik detekcji w punktach dozowania wzorca w^k ,
 N_i – liczba danych pomiarowych użytych w obliczeniach .

Wyniki obliczeń porównawczych średniej względnej czułości detekcji \bar{S}^k i odchylenia standardowego σS^k wg wzorów (II.11) i (II.12) dla omówionych metod uśredniania i interpolacji funkcji $F_{2n}^k(W)$ przedstawiono dla freonu F-11 w tabeli II.3. Obliczenia porównawcze metod interpolacji zamieszczone w tabeli II.3 wykonano dla tej samej liczby $N_i = 280$ danych wziętych do obliczeń z serii $l = 328$ danych pomiarowych.

W idealnie stabilnie pracującym układzie pomiarowym wszystkie powierzchnie pików od dozowanego standardu w^k powinny mieć tę samą powierzchnię, a funkcja \bar{S}^k powinna przyjąć wartość równą 1. Różnica ΔS^k między wartością średnią z serii pomiarowej a 1 jest miarą dokładności stosowanej metody interpolacyjnej. Statystyczny rozkład określony odchyleniem standardowym σS^k jest precyzją danej metody. W celu określenia najbardziej przydatnej w analizach ilościowych metody interpolacyjnej wprowadzono parametr δ_s zdefiniowany następująco:

$$\delta_s = \Delta S^k \cdot \sigma S^k \cdot 10^6 \quad (\text{II.13})$$

gdzie: $\Delta S^k = |\bar{S}^k - 1|$ – dokładność metody interpolacyjnej,

\bar{S}^k – jest średnią wartością z serii N_i pomiarów wg wzoru (II.11),

σS^k – jest odchyleniem standardowym obliczonym wg wzoru (II.12) dla serii N_i pomiarów.

Im mniejsza wartość parametru δ_s , tym dana metoda lepiej przybliża do wartości rzeczywistej nieznaną wartość chwilowej czułości detekcji składnika k w punktach pomiarowych próbek powietrza. Dla przedstawionych metod interpolacji powyższe kryterium dla analiz freonu F-11 przyjmuje wartości przedstawione w tabeli II.3.

Wyniki obliczeń parametrów \bar{S} , σS , ΔS i δ_S wykonanych dla freonu F-11 opisanymi metodami uśredniania i interpolacji.

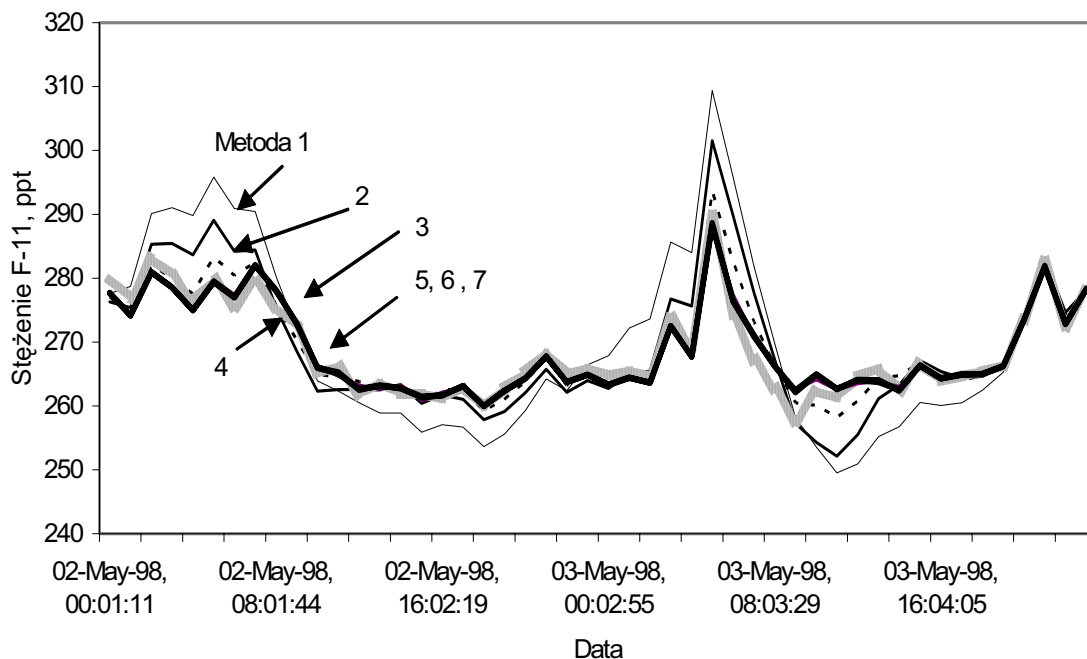
Tabela II.3

Metody z tabeli 1	Okres Uśredniania T_u , godzin	\bar{S}	σS	ΔS	δ_S
1	24	1,000388	0,0153	3,88E-4	5,95
2	12	1,000155	0,00792	1,55E-4	1,23
3	6	1,0000382	0,004	3,81E-5	0,152
4	1	1,000233	0,0041	2,33E-4	0,953
5	2	1,000015	0,00277	1,5E-5	0,0415
6	3	1,0000095	0,00292	9,5E-6	0,0378
7	5	1,000011	0,00281	1,1E-5	0,0322

4.4. Ocena dokładności Δc pomiaru stężenia badanego związku w próbce powietrza dla różnych metod interpolacji [8]

Jak już poprzednio wyjaśniano, celem ograniczenia wpływu niestabilnej pracy układu pomiarowego na ilościowy wynik analizy, do chromatografu gazowego dozowana jest przemiennie próbka powietrza i wzorca. W wyniku takiej procedury pomiarowej zestaw danych pomiarowych zawiera zmienne w czasie powierzchnie pików mierzonego składnika k i zmienne w czasie z biegiem aparatury powierzchnie pików składnika k pochodzącego z wzorca. Przedstawione powyżej metody interpolacyjne pozwalają w różny sposób uwzględnić zmianę w czasie czułości detekcji układu pomiarowego. Wybór metody interpolacyjnej musi być podyktowany po pierwsze: poprawnością określenia nieznanego stężenia c_{2n}^k oraz po drugie: wartością błędu pojedynczego pomiaru Δc_{2n}^k nieznanego stężenia c_{2n}^k , jaki przy jej stosowaniu można uzyskać.

Wpływ omawianych metod interpolacyjnych na wartości mierzonego stężenia c_{2n}^k wyliczanego ze wzoru (II.8) przedstawiono na rysunku II.5.

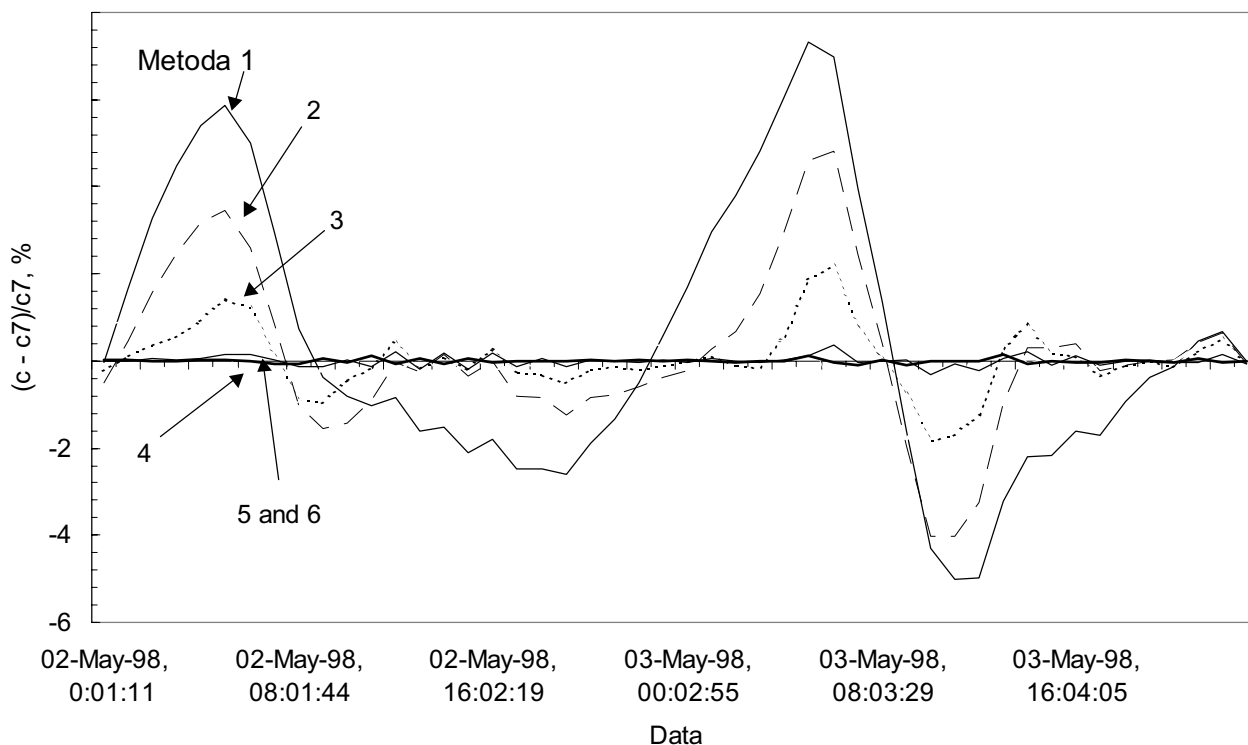


Rys. II. 5 Obliczone stężenia freonu F-11 różnymi metodami interpolacji.

Obliczone stężenia przedstawione na rysunku II.5 dotyczą dwudobowej serii pomiarowej freonu F-11 z maja 98, gdzie w obliczeniach użyto danych zawartych w tabelach II.3 i II.4. Z rysunku II.5 wynika, jedynie metody interpolacji 5, 6 i 7 z tabeli II.2 pozwalają na obliczenie rzeczywistego stężenia freonu F-11 w powietrzu (pogubiona linia na rysunku II.5). Pozostałe metody bądź zaniżają, bądź zawyżają wynik pomiarów, co procentowo pokazano na rysunku II.6. Na rysunku II.6 przedstawiono względną procentową różnicę stężeń freonu F-11 w powietrzu obliczonych omawianymi metodami, odniesionymi do metody interpolacji 5-cio punktowej (pozycja 7 w tabeli II.2 i II.3), którą uważamy za najbardziej dokładną. Obliczenia przedstawione na rysunku II.6 wykonano stosując wzór:

$$\frac{\Delta c}{c[7]} = \frac{c[m] - c[7]}{c[7]} \cdot 100\% \quad (\text{II.14})$$

- gdzie: m – oznacza numer metody interpolacyjnej w tabeli II.2, dla której wykonano obliczenia,
- Δc – różnica stężeń obliczonych dla metody m i metody 7,
- $c[m]$ – stężenie obliczone według wzoru (II.8) z wykorzystaniem m -tej metody interpolacyjnej, ppt,
- $c[7]$ – stężenie obliczone wg wzoru (II.8) z wykorzystaniem 5-cio punktowej metody interpolacyjnej (poz. 7 w tabeli II.2), ppt.



Rys. II. 6. Względna dokładność obliczonych stężeń freonu F-11.

Śledzenie atmosferycznych zmian stężenia freonu F-11 wymaga pomiarów prowadzonych z dokładnością niższą od 1 %. Z rysunku II.6 wynika, że metody 1, 2, 3 i 4 nie pozwalają na przeprowadzenie obliczeń mierzonego stężenia z wymaganą dokładnością. Natomiast metody interpolacyjne 5, 6 i 7 pozwalają na pomiar stężenia freonu F-11 z dokładnością rzędu 0,5 %.

5. Wnioski dotyczące metod interpolacyjnych w obliczeniach stężenia analizowanych związków

Stwierdzono [8], że przy obecnej stabilności pracy aparatury pomiarowej jedynie metody interpolacji 5, 6 i 7 z tabeli II.2 pozwalają na obliczanie rzeczywistego stężenia związków chlorowcowych w powietrzu. Pozostałe metody bądź zaniżają, bądź zawyżają wynik pomiarów. Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że najmniejsze błędy całkowite pojedynczego pomiaru stężenia uzyskuje się w pomiarach ciągłych stosując w interpretacji danych pomiarowych metody interpolacyjne 5, 6 i 7 z tabeli II.2.

Śledzenie atmosferycznych zmian stężenia np. dla freonu F-11 wymaga pomiarów prowadzonych z dokładnością niższą od 1 %. Metody interpolacyjne 5, 6 i 7 pozwalają na pomiar stężenia freonu F-11 z dokładnością rzędu 0,5 % (patrz tabela II.3).

Gdy występuje zmienność chwilowa i dryft w czasie czułości detekcji, metoda pięciopunktowa Lagrange'a, dopasowująca poszukiwaną wartość powierzchni pików wzorca w miejscu pomiaru próbki do zmiennego w czasie biegu aparatury, wydaje się być najlepszą. Pozwala ona z najmniejszym całkowitym błędem Δc_{2n}^k pojedynczego chwilowego pomiaru obliczyć rzeczywiste stężenie c_{2n}^k związków chlorowcowych w powietrzu. Dla stabilnie pracującej aparatury pomiarowej, gdy nie obserwuje się znaczącego dryfu aparatury ani zmian cyklicznych czułości detekcji, metoda dwupunktowa jako najprostsza, może być stosowana.

6. Zastosowanie dyskretnej transformacji falkowej do poprawy stosunku sygnału do szumu w analizach związków chlorowcowych w powietrzu

Zmniejszenie amplitudy szumów aparatury pomiarowej powoduje obniżenie poziomu wykrywalności oraz pozwala na zwiększenie dokładności analiz składników o niskich stężeniach. Amplitudę szumu detektora zastosowanego w chromatografii gazowej wywołują fluktuacje wielu czynników decydujących o jego pracy. Można wyróżnić czynniki pneumatyczne, termiczne i elektroniczne wpływające na wartość szumu detektora. Obniżenie poziomu amplitudy szumu detektora dokonuje się przez stabilizację wymienionych czynników decydujących o jego stabilnej pracy. Dalszą metodą obniżenia poziomu szumu jest zastosowanie filtracji sygnału detektora.

W ostatnich latach wzrasta zainteresowanie metodami filtracji, zwłaszcza danych spektrometrycznych. Do popularnych metod odszumiania sygnałów należą: metoda aproksymacji wielomianowej Savitsky-Galaya (SG), metoda transformacji Fouriera (FFT) i metoda dyskretnej transformacji falkowej (DWT – Discreet Wavelet Transform) [10, 11]. Ta ostatnia metoda najlepiej nadaje się do obniżenia poziomu amplitudy szumu chromatogramów, w których występują sygnały o ostrych kształtach i zmiennym czasie trwania. Z danych zawartych w pracach [10, 11] wynika, że metoda DWT pozwala na kilkukrotne obniżenie poziomu amplitudy szumów.

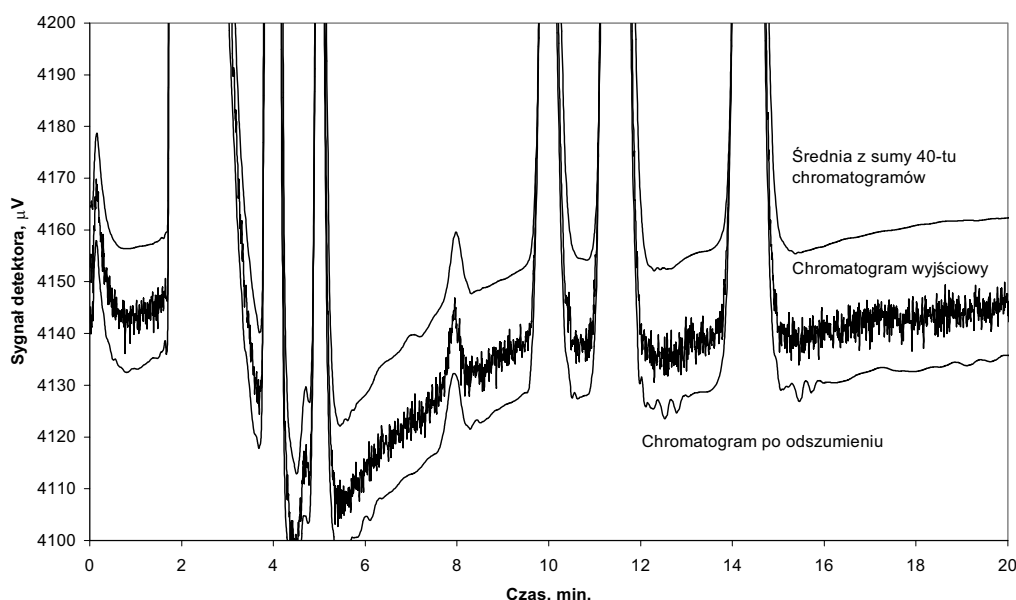
Poniżej przedstawiono wyniki wykorzystania filtru falkowego do obniżenia amplitudy szumów chromatogramów uzyskiwanych w automatycznym chromatografii monitorującym śladowe stężenia związków chlorowcowych w powietrzu [5]. Zagadnieniom transformacji

falkowej poświęcono wiele opracowań monograficznych [10–13]. Procedura obniżania amplitudy szumu z zastosowaniem DWT obejmuje trzy fazy: dekompozycję falkową sygnału na poziomie λ , wybór progu odcięcia i zerowania współczynników detali oraz rekonstrukcję falkową [14, 15].

6.1. Kryteria wyboru filtru

Dobór parametrów filtru jest związany z poszukiwaniem funkcji bazowej transformacji falkowej. Dla syntetycznego chromatogramu poszukiwanie funkcji bazowej okazało się mało przydatne. Badano syntetyczny kształt chromatogramu składający się z kilku pików o kształcie gaussowskim, na które nałożono szumy statystyczne o zadanej amplitudzie szumów. Wybierane z menu programu komputerowego różne funkcje bazowe pozwalały na powrót zawierającego szum chromatogramu do wyjściowego kształtu, co nie pozwalało na ich optymalny wybór.

„Idealny” przebieg chromatogramu, do którego powinna prowadzić filtracja szumu z przebiegu rzeczywistego, uzyskano dzięki koncepcji J. Rośka [13], polegającej na zastosowaniu chromatogramu będącego średnią z kilkudziesięciu chromatogramów uzyskanych dla tej samej próbki standardu. Na rysunku II.7 przedstawiono w powiększeniu chromatogram próbki standardu, średnią z sumy 40-tu chromatogramów standardu oraz chromatogram uzyskany po zastosowaniu filtru falkowego.



Rys. II.7. Widok chromatogramu wyjściowego, średniej z sumy 40-tu chromatogramów i chromatogramu po odszumieniu.

Skuteczność filtracji szumu metodą falek badano na chromatogramie rzeczywistym przedstawionym na rysunku II.7. Dobierając eksperymentalnie parametry funkcji bazowej transformacji uzyskano przebieg chromatogramu przedstawiony na rysunku II.7, który uznano za zadawalający. Przebieg ten uzyskano stosując falki Daubechies piątego rzędu (db5) [13] wykonując 5 poziomów analizy, a zerowanie odpowiednich współczynników dokonano metodą twardego odcięcia. Po dokonaniu filtracji szumu obliczano wartość parametru *rms* (root mean square), będącym pierwiastkiem z różnicy kwadratów pomiędzy chromatogramem idealnym oraz po filtracji. Parametr *rms* dla idealnej filtracji powinien być równy zero. Ponieważ taki przypadek nie występuje, dlatego tak dobierano punkt odcięcia, aby parametr *rms* osiągał wartość najmniejszą. Zarówno dla chromatogramów syntetycznych, jaki i dla metody idealnego chromatogramu uzyskanego metodą sumowania, parametr *rms* osiąga wartość najmniejszą dla progu odcięcia wynoszącego 3,5 [13].

6.2. Wpływ obniżenia amplitudy szumu na dokładność pomiarów

W ciągłych pomiarach stężenia związków chlorowcowych prowadzonych metodą przemiennego dozowania próbki standardu i próbki powietrza, stężenie składnika *k* w *i*-tej próbce powietrza określone jest z zależności II.8, błąd pomiaru stężenia z zależności II.10. We wzorze II.10 wielkość ΔP^k można przedstawić w postaci [13]:

$$\Delta P^k = A_s \cdot w_h \cdot 1.065, \quad (\text{II.15})$$

gdzie, w_h – szerokość połówkowa piku, s,

$A_s = 4 \cdot \sigma_N$ – amplituda szumu, μV ,

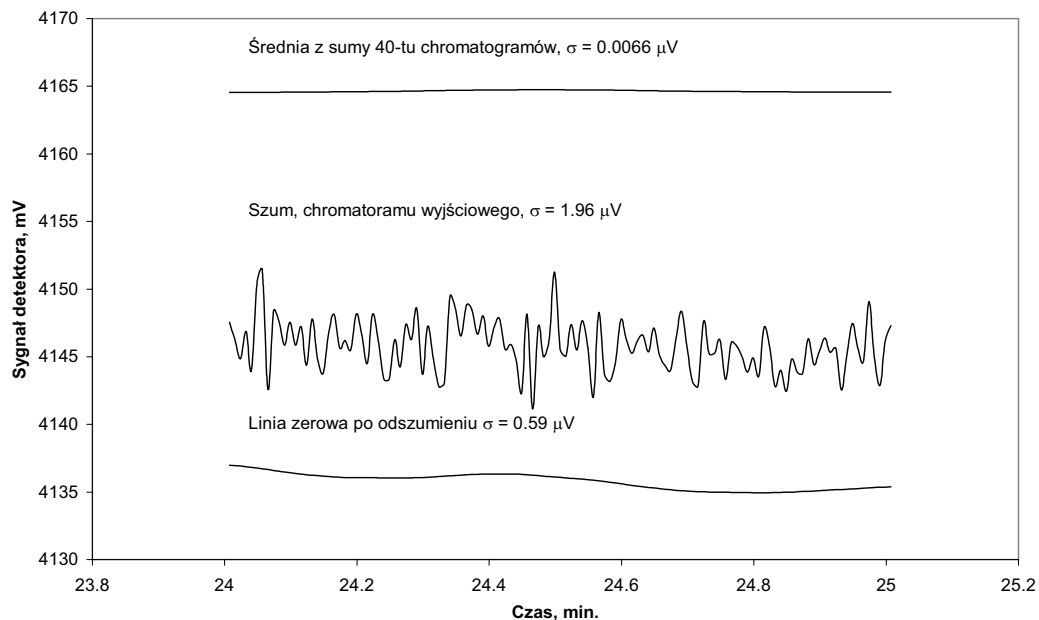
σ_N – odchylenie standardowe rozrzutu statystycznego amplitud szumu, μV .

Odchylenie standardowe (σ_N) wynosi odpowiednio 1.96 μV i 0.59 μV dla chromatogramu nie odszumionego i odszumionego (patrz rys. II.8). W tabeli II.4 podano wartości ΔP obliczone dla doświadczalnie określonych szerokości pików w połowie wysokości (w_h), powierzchni pików *P* wyrażone w jednostkach powierzchni, oraz stosunki $\Delta P/P$ wyrażone w % dla analizowanych związków przed i po odszumieniu chromatogramów.

Wpływ odszumienia na dokładność pomiaru powierzchni pików.

Tabela II.4

Związek	w_h S	P $\mu V \times s$	Przed odszumieniem		Po odszumieniu	
			$\sigma_N = 1.96 \mu V$		$\sigma_N = 0.59 \mu V$	
			ΔP $\mu V \times s$	$\Delta P/P$ %	ΔP $\mu V \times s$	$\Delta P/P$ %
F-11	10,2	32 000	85	0,265	25,6	0,08
F-113	12,6	2 500	105	4,2	31,6	1,26
CHCl ₃	17,1	350	143	40,8	43	12,28
CH ₃ CCl ₃	21	3 800	175	4,6	52,8	1,38
CCl ₄	23,4	14 000	195	1,4	58,8	0,42



Rys. II.8. Amplituda szumów linii zerowej, średniej z sumy 40-tu chromatogramów, chromatogramu wyjściowego i po odszumieniu.

Wpływ stosowania filtru falkowego na dokładność pomiaru.

Tabela II.5

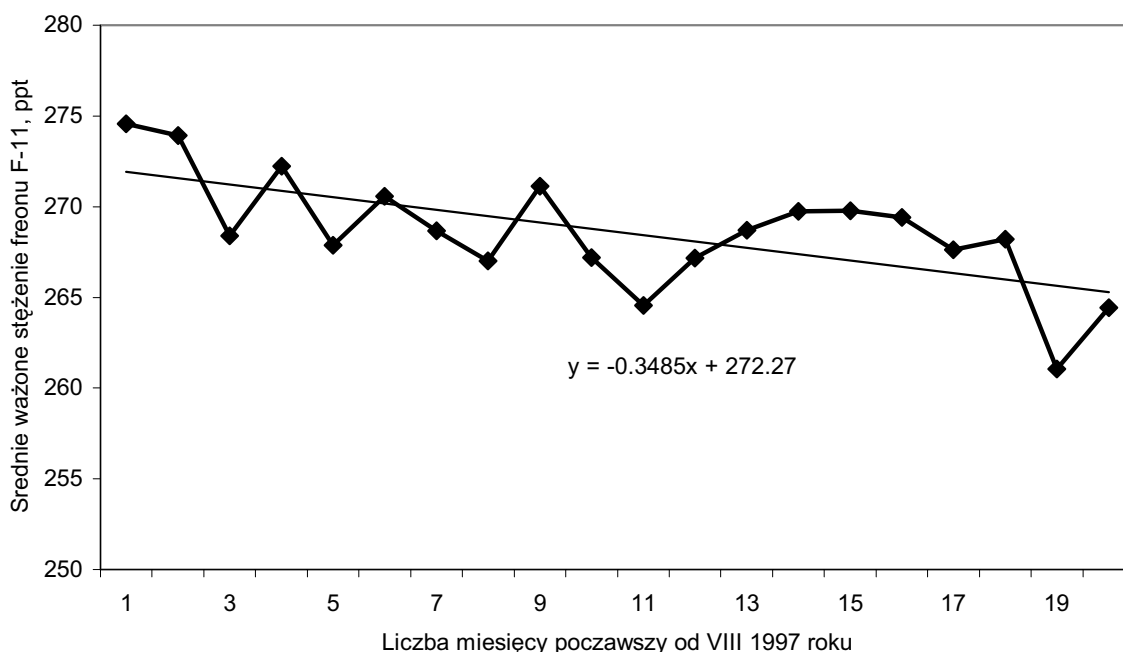
Związek	F-11	F-113	CHCl ₃	CH ₃ CCl ₃	CCl ₃
<i>c</i> , ppt	265,93	79,73	51,42	62,36	109,66
Przed filtrowaniem					
Δc_b , ppt	2,66	5,77	30,09	5,89	5,81
Po filtrowaniu					
Δc_a , ppt	2,52	4,07	22,26	3,92	5,52
Wzrost dokładności pomiaru					
$\frac{\Delta c_b - \Delta c_a}{\Delta c_b} \times 100, \%$	5,3	29,4	26	33,4	4,9

Z danych zawartych w tabeli II.4 wynika, że zmniejszenie poziomu fluktuacji linii zerowej powoduje zmniejszenie czynnika ($\Delta P/P$) we wzorze II.10, co ma istotne znaczenie dla określenia błędu pomiaru, zwłaszcza dla freonu F-113, chloroformu i CH₃CCl₃. W celu określenia wpływu filtracji chromatogramów metodą filtru falkowego na błąd pomiaru obliczono względne błędy pomiaru stężenia omawianych związków wykonanych od 1 do 6 sierpnia 1999 roku. W tabeli II.5 przedstawiono wyniki obliczeń błędu pojedynczego pomiaru stężenia w dniu 2 sierpnia o godz. 4⁴⁵ wymienionych związków dla chromatogramów przed i po filtracji. Z danych zawartych w tabeli II.5 wynika, że zastosowanie filtru falkowego poprawia dokładność pomiarów.

Przedstawiony przykład zastosowania dyskretnego filtrowania falkowego dowodzi o skuteczności tej metody pozwalającej na poprawę dokładności pomiaru stężenia analizowanych związków. Filtrowanie falkowe usuwa z chromatogramu szum o wysokiej częstotliwości pozostawiając składową o niskiej częstotliwości, której amplituda jest co najmniej trzykrotnie pomniejszona w stosunku do szumu wyjściowego. W przedstawionym przykładzie związki analizowane były przy użyciu kolumn pakowanych, gdzie czas trwania pików wynosił od 10 do 24 sek. Dla pików o tak długim czasie trwania w określeniu skuteczności filtrowania również amplituda szumu wolnozmiennego musiała być uwzględniona. Stosowanie filtru falkowego okazuje się bardzo skuteczne dla śladowych analiz, gdy wysokość pików analizowanego składnika (w naszym przypadku chloroformu [16]) tylko kilkakrotnie przewyższa poziom amplitudy fluktuacji linii zerowej układu pomiarowego.

7. Wyniki badań tendencji zmian stężeń związków chlorowcowych w powietrzu Krakowa

Opisana matematyczna procedura obróbki danych pomiarowych uzyskanych w wyniku dwuletnich badań w latach 1997-99 pozwoliła na wyznaczenie tendencji zmian stężeń freonu F-11, F-113, chloroformu, 1,1,1-trichloroetanu i czterochlorku węgla w powietrzu Krakowa. W obliczeniach chwilowych pojedynczych stężeń tych związków stosowano metodę pięciopunktową Lagrange'a interpolacji czułości detekcji (pozycja 7 w tabeli II.2) uznaną jako najbardziej efektywną przy obecnej stabilności aparatury pomiarowej [8]. Wartości wyznaczonych tendencji dla poszczególnych związków oraz ich średnich stężeń w styczniu 1998 r zawiera tabela II.6. W tabeli tej dla porównania przedstawione są wartości tendencji oraz stężeń tych związków dla stacji „czystej” Mace Head w Irlandii, leżącej na zbliżonej do Krakowa szerokości geograficznej i prowadzącej tego typu pomiary od 1987 roku [17, 18].



Rys. II.9. Przykład zmian średnich ważonych miesięcznych stężeń freonu F-11 mierzonych w Krakowie w okresie VIII.97 ÷ VI.99.

Na rysunku II.9 przedstawiono przykład mierzonych w Krakowie zmian średniego ważonego stężenia freonu F-11. Na rysunku tym podano równanie prostej regresji ważonej opisującej spadek stężenia freonu F-11 w czasie.

Zestawienie wyników pomiarów średnich stężeń \bar{c}_m^k i ich tendencji zmian a^k związków chlorowcowych w powietrzu Krakowa i Mace Head.

Tabela. II.6

Stacja Pomiarowa	IFJ Kraków, Polska 50°N, 20°W 250 m n.p.m.		Mace Head, Irlandia 53°N, 10°W 25 m. n.p.m.	
	Średnie stężenie \bar{c}_m^k w 01.1998 r ppt	Tendencja a^k w okresie 08.1997 ÷ 06.1999 ppt/rok	Średnie stężenie \bar{c}_m^k w 01.1998 r ppt	Tendencja a^k w okresie 03.1994 ÷ 03.1998 ppt/rok
F-11	270,2	-4,18	263,9	-1,34
F113	82,74	4,12	83,23	-0,375
CHCl ₃	35,58	1,65	15,24	0,53
CH ₃ CCl ₃	80,23	-12,0	69,62	-16,7
CCl ₄	111,65	-5,34	99,06	-1,03

Uzyskane w wyniku dwuletnich badań dane dotyczące tendencji zmian stężeń związków chlorowcowych zamieszczone w tabeli II.6 wskazują, że obszar Krakowa podlega silnej antropopresji w zakresie emisji tych związków do atmosfery [19]. Świadczą o tym bezwzględne wartości stężeń przewyższające stężenia uzyskane dla stacji „czystej” w Mace Head, niemniej jednak obserwuje się trendy spadkowe tych stężeń podobnie jak na stacji w Mace Head. Jedynie freon F-113 odbiega od tej tendencji i jego stężenie narasta. Dane te zostaną wykorzystane w konstruowaniu lokalnych modeli bilansu strumienia tych związków do atmosfery po uwzględnieniu danych meteorologicznych dla miasta Krakowa związanych z kierunkiem napływu mas powietrza.

III. Zastosowanie detektora ECD do analizy związków chlorowcowych w wodzie stosowanych jako znaczniki w badaniach hydrologicznych

Oddziaływanie człowieka na przyrodę objawia się między innymi jako jego wpływ na skład chemiczny atmosfery ziemskiej. W minionym stuleciu wyemitowano do atmosfery w wyniku działalności przemysłowej miliardy ton gazów takich jak: dwutlenek węgla, metan, tlenki azotu czy związki chlorowcowe tzw. freony. Obecność tych związków w atmosferze ziemskiej jest widoczna w ich wpływie na stężenie stratosferycznego ozonu, w występowaniu okresowych „dziur” ozonowych nad biegunami ziemskimi oraz w nasilaniu się efektu cieplarnianego. Przykładowo od początku lat 70-tych badane są tendencje zmian stężenia freonów F-12 i F-11, obarczanych główną odpowiedzialnością za ubytek ozonu w stratosferze [1]. Innym badanym związkiem chlorowcowym jest sześćofluorek siarki (SF_6), który należy do gazów śladowych czynnych w efekcie cieplarnianym. Wysoki potencjał cieplarniany SF_6 nie stanowi na razie realnego zagrożenia ze względu na jego jeszcze niskie stężenie w troposferze [2]. Stwierdzono, że od roku 1970 do chwili obecnej stężenie freonów F-12 i F-11 wzrosło 5-krotnie, a SF_6 nawet 100-krotnie do obecnego poziomu 5.1 ppt. Fakt ten stanowi, niezależnie od negatywnych skutków tego zjawiska, „naturalny” impuls znacznikowy w globalnych badaniach dynamiki ruchu mas powietrza pomiędzy półkulami ziemskimi [3], czy w badaniach dyfuzji powietrza pomiędzy troposferą i stratosferą. Ponieważ 70% powierzchni globu stanowią oceany, a związki chlorowcowe wnikają też do hydrosfery, to inną dziedziną zastosowań tego impulsu znacznikowego są badania stałych czasowych mieszania się wód powierzchniowych i głębinowych w oceanach czy jeziorach, poprzez wyznaczanie profili głębokościowych stężeń tych związków [4] oraz w pomiarach wieku młodych wód gruntowych w hydrogeologii [5]. Te badania znacznikowe, jak i badanie wpływu związków chlorowcowych na stężenie ozonu w stratosferze czy budowa modeli matematycznych opisujących procesy fizykochemiczne w stratosferze i troposferze oraz wyznaczających strumienie masy pomiędzy atmosferą i hydrosferą w skali globu, wymagają wiarygodnych metod pomiarowych niskich stężeń [6] związków biorących udział w tych procesach i ich zmian w długich przedziałach czasu.

W niniejszej pracy przedstawiono metody pomiaru ultraśladowych stężeń SF_6 oraz freonów F-12 i F-11 w wodzie jako znaczników antropogenicznych stosowanych w badaniach oceanograficznych i hydrogeologicznych [7]. Przedstawiono wyniki pomiarów terenowych dla SF_6 jako znacznika, który ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne może uzupełnić lub zastąpić w przyszłości metodę trytową w hydrogeologii.

1. Stężenie związków chlorowcowych w atmosferze i hydrosferze [7]

Związki chlorowcowe zarówno pochodzenia naturalnego jak i przemysłowego (freony) występują obecnie w całym środowisku naturalnym człowieka, a ich średnie stężenie troposferyczne jest na poziomie od ppb do ppt.

W tabeli III.1 podano własności fizyczne freonów F-12, F-11 i SF₆ oraz ich średnie stężenia C_p aktualnie mierzone w troposferze.

Własności fizyczne związków chlorowcowych stosowanych jako znaczniki.

Tabela III.1

Związek	Wzór chemiczny	Masa cząsteczkowa	Temp. wrzenia, °C	Stężenie C_p 1998, ppt	Stężenie C_p^* fg/cm ³ _{pow}
Sześćciofluorek siarki	SF ₆	146	- 63	4,4	26,8
F-12	CCl ₂ F ₂	120,9	- 29,8	539	2715
F-11	CCl ₃ F	137,4	23,7	261	1494
* fg = 10 ⁻¹⁵ g					

Stężenie C_L tych związków w wodach powierzchniowych będących w równowadze z atmosferą można wyznaczyć z prawa Henry'ego :

$$C_L = K \cdot C_p, \quad (\text{III.1})$$

gdzie: C_L – stężenie w wodzie powierzchniowej, g/cm³_{H2O},

C_p – stężenie w atmosferze, g/cm³_{pow},

K – stała podziału w układzie gaz – ciecz, będąca rozpuszczalnością danego związku w wodzie, (g/cm³_{H2O})/(g/cm³_{pow}).

Stała podziału K jest funkcją temperatury i dla związków z tabeli III.1 można ją wyznaczyć z empirycznych zależności [8, 9]:

$$\text{SF}_6: \ln K = -145,9193 + 211,6180 \cdot (100/T) + 63,9141 \cdot \ln(T/100), \quad (\text{III.2})$$

$$\text{F-12}: \ln K = -120,2198 + 182,5306 \cdot (100/T) + 51,5898 \cdot \ln(T/100), \quad (\text{III.3})$$

$$\text{F-11}: \ln K = -132,0488 + 203,2156 \cdot (100/T) + 57,2320 \cdot \ln(T/100), \quad (\text{III.4})$$

gdzie: T – temperatura bezwzględna wody.

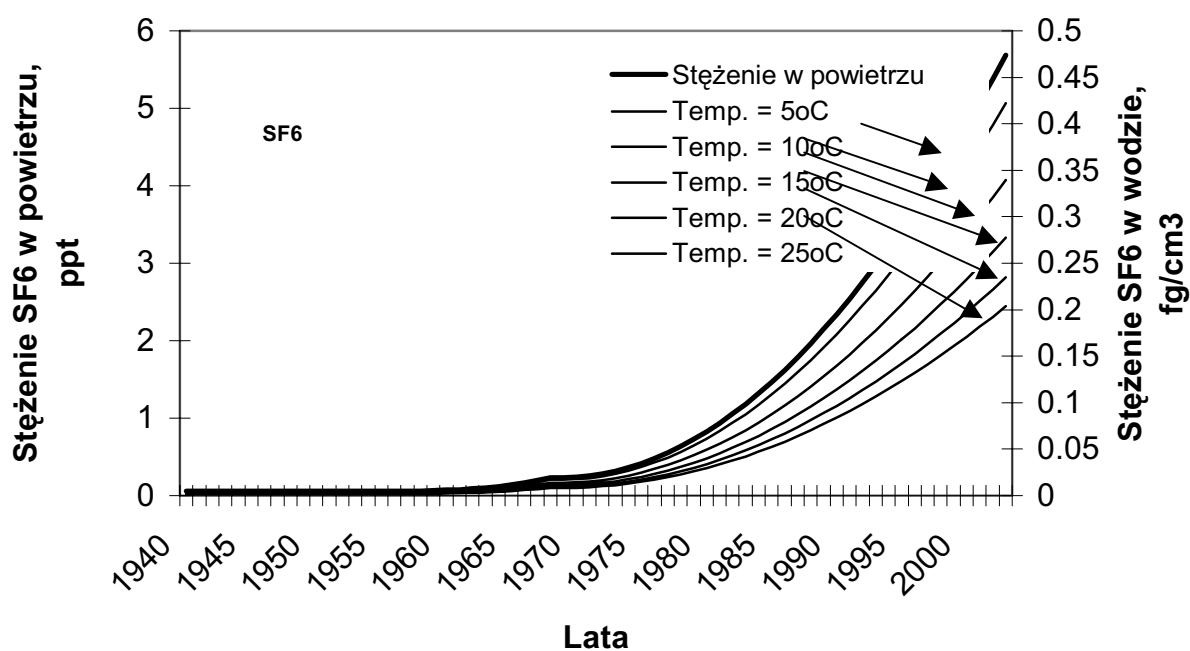
Dla przykładowej średniej temperatury wody powierzchniowej wynoszącej $t = 10^{\circ}\text{C}$ obliczone stężenia C_L tych związków wg wzoru (III.1) i stałych podziału K wg wzorów (III.2), (III.3), (III.4) przedstawiono w tabeli III.2.

Stężenia związków chlorowcowych w wodzie powierzchniowej.

Tabela III.2

Związek	K (10°C)	C_L fg/cm ³ _{H2O}	C_{Lmin} fg/cm ³ _{H2O}	C_{Lmin}^* fmol/l _{H2O}
SF6	0,0095	0,268	0,0027	0,018
F-12	0,127	353	3,53	29,2
F-11	0,49	747	7,47	55,5

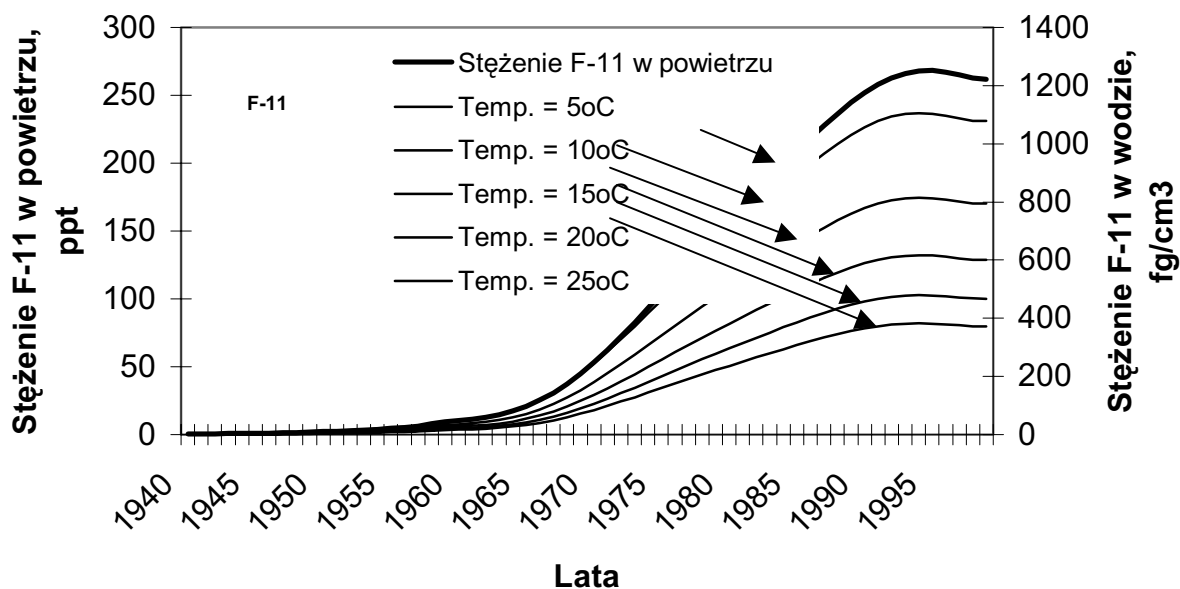
* fmol = 10⁻¹⁵ mola



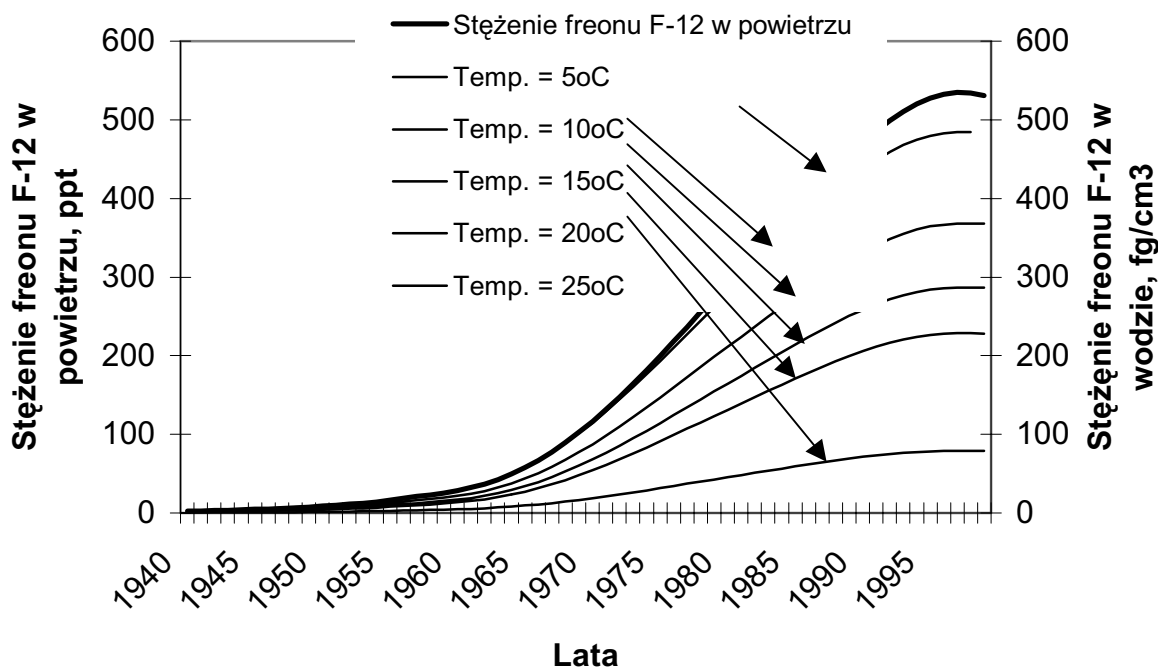
Rys. III.1. Stężenie SF₆ w atmosferze i wodzie powierzchniowej w równowadze z atmosferą w podanej temperaturze.

W tabeli III.2 podano też dane minimalnych stężeń C_{Lmin} jakie powinny być możliwe do pomiaru przez opracowywane metody analityczne. Przyjmuje się, że metody takie powinny umożliwiać pomiar stężeń 100-krotnie niższych niż w wodzie powierzchniowej.

Na rysunkach III.1, III.2, i III.3 przedstawiono stężenie (w $\text{fg}/\text{cm}^3 \text{H}_2\text{O}$) wymienionych gazów w wodzie powierzchniowej, będącej w równowadze z atmosferą w podanych temperaturach i podanym przedziale czasu.



Rys. III.2. Stężenie freonu F-11 w powietrzu i wodzie powierzchniowej w równowadze z atmosferą w podanej temperaturze.



Rys. III.3. Stężenie freonu F-12 w powietrzu i wodzie powierzchniowej w równowadze z atmosferą w podanej temperaturze.

2. Metody pomiarowe

Chromatograficzna metoda analityczna z detektorem wychwytu elektronów (ECD) pozwala na bezpośredni pomiar stężenia związków chlorowcowych w atmosferze. Metoda ta jest powszechnie stosowana w badaniach laboratoryjnych, jak i stacjach pomiarowych rozmieszczonych na Ziemi. Niska wykrywalność związków chlorowcowych detektorem ECD powoduje, że pomiar stężenia realizuje się przez zasysanie otaczającego powietrza do pętli dozującej ($V_p = 2$ do 5 cm^3) i podawanie wprost do chromatografu. W tabeli III.3 przedstawiono przykładowe poziomy wykrywalności detektora ECD wyrażone w fg oraz wielokrotność masy omawianych związków ponad ten poziom, którą zawiera pętla dozująca o objętości $V_p = 2 \text{ cm}^3$ dla próbki powietrza przy ich obecnym stężeniu w troposferze (patrz tabela III.1). Dla porównania w tabeli III.3 podano też minimalną objętość próbki wody o stężeniu 100-krotnie mniejszym niż w wodzie powierzchniowej (patrz tabela III.2), dla której można przy zadanym poziomie wykrywalności detektora dokonać pomiaru stężenia tych związków w wodzie.

Poziomy wykrywalności detektora ECD wykonanego w IFJ, typ DNW 600.

Tabela III.3

Związek	Poziom detekcji ECD, fg	Wielokrotność masy w próbce powietrza dla $V_p=2 \text{ cm}^3$	Minimalna objętość próbki wody, $\text{cm}^3_{\text{H}_2\text{O}}$
SF ₆	9,0	6	3000
F-12	90	60	25
F-11	30	100	4

W przypadku analiz próbek wody bezpośrednie wprowadzanie ich do układu chromatograficznego jest w większości przypadków niemożliwe. Duże stężenie pary wodnej powoduje uszkodzenie kolumny i detektora. Z tych powodów konieczne jest wyizolowanie związków lotnych z wody i podanie ich w postaci gazowej do układu chromatograficznego. Skrajnie niskie stężenia związków chlorowcowych zawartych w wodzie (patrz tabela III.2) wymagają wzbogacania próbki. Należy też podkreślić, że stężenia związków chlorowcowych w laboratoriach, gdzie prowadzi się analizy, są wyższe od stężeń w analizowanych próbkach

wody. Również gazy nośne używane do zasilania układu chromatograficznego, jak i do ekstrakcji próbki gazowej z wody zawierają te związki. Grozi to kontaminacją i zafałszowaniem wyników pomiarów. Sytuacja ta wymusza stosowanie specjalnych technik poboru próbek wody i ich obróbki przed wprowadzeniem do chromatografu oraz dodatkowych pułapek oczyszczających gazy w procedurze pomiarowej, zapobiegających kontaminacji. Procedura pomiarowa stężeń związków chlorowcowych w wodzie obejmuje kilka etapów. Są to:

- 1 – przygotowanie chromatograficznego układu pomiarowego z detektorem ECD do analiz śladowych,
- 2 – kalibracja układu pomiarowego,
- 3 – bezkontaminacyjny pobór próbek wody do pojemników w terenie i ich transport do laboratorium,
- 4 – bezkontaminacyjna analiza próbek wody w oparciu o opracowaną metodę ekstrakcji gazu z wody ze wzbogacaniem próbki,
- 5 – opracowanie danych pomiarowych.

W tabeli III.4 na podstawie danych literaturowych porównano parametry kilku metod analitycznych realizujących takie pomiary dla omawianych związków w zagadnieniach oceanografii i hydrogeologii.

Porównanie metod analizy znaczników F-11, F-12, SF₆ w wodzie [7].

Tabela III.4

Analizowane związki	F-12 i F-11	F-12 i F-11	SF ₆	SF ₆
Literatura	[8]	[10]	[9]	[11]* IFJ – Kraków
Objętość próbki wody pobranej i analizowanej, cm ³	62 / 62	45 / 45	500 / 450	2340 / 2090
Rodzaj pojemnika	zatapiana ampulka szklana	rurka miedziana d=3/8” zaciskana na końcach	pojemnik szklany z zaworami typu Luera	pojemnik szklany z zaworami typu Luera
Metoda wydzielania z wody	dynamiczna head-space tzw. stripping	ekstrakcja w linii próżniowej, 10 ⁻³ mbar	statyczna head-space V _G =50 cm ³	statyczna head-space V _G =250 cm ³
Wypełnienie pułapki	Porapak T	trap kriogeniczny	Porapak Q	kulki szklane

Temperatura adsorpcji i desorpcji, °C	-30 / 100	-196 / 20	- 80 / 80	-196 / 100
Warunki adsorpcji	ciśnienie normalne	ciśnienie obniżone	ciśnienie normalne	ciśnienie obniżone 10 ⁻¹ mbar
Kolumny chromatogr.	Porasil C, 0,5m i 2m., 1/8"	5%Fluorocol na Carbopku B, 3 m, 1/8"	Sito 5A, 80/100 2 m, 1/16"	Sito 5A, 80/100 1m, 3m, 1/4"
System pracy i temperatura kolumn, °C	back-flush, 60	wygrzewanie po analizie w 180, 80	back-flush, 65	back-flush, 55
Rodzaj i przepływ gazu, cm ³ /min	Ar +5%CH ₄ , 99,9995 30	N ₂ , 99,9990 30	N ₂ , 99,9990 10	N ₂ , 99,9995 100
Temperatura ECD, °C	330	300	330	300
Całkowity czas analizy próbki wody, min.	15	60	20	30
Wykrywalność metod fg/cm ³ _{H₂O} fmol/l _{H₂O}	3,0 i 1,0 24,8 i 7,4	4,9 i 0,96 40,5 i 7,0	0,022 0,15	0,0053 0,04

- układ pomiarowy opracowany w Instytucie Fizyki Jądrowej w Krakowie opisany w rozdziale 4.

3. Optymalizacja metody fazy nadpowierzchniowej w pomiarach stężenia SF₆ w wodzie

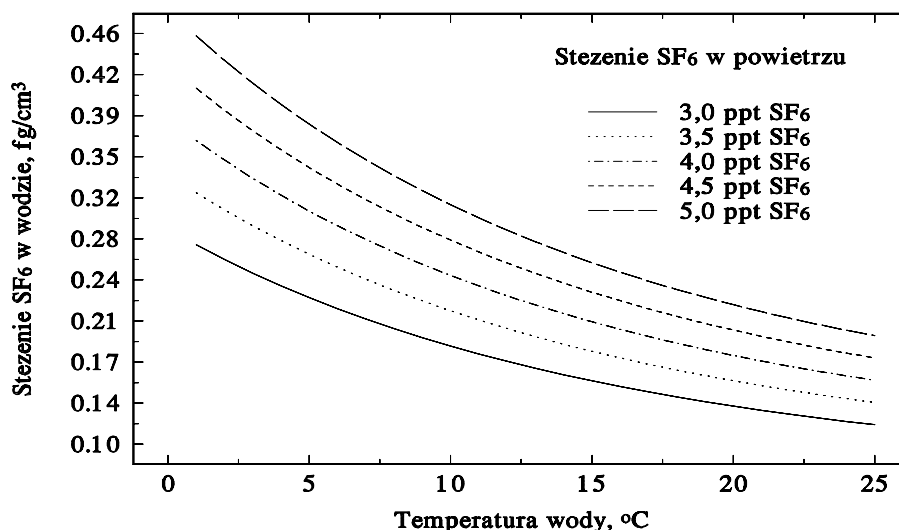
Rozpuszczalność SF₆ w wodzie określona jest współczynnikiem Ostwalda. Zależność wartości współczynnika rozpuszczalności (K) od temperatury wody określa równanie [5]:

$$K = \exp\{63,91417 \cdot \ln(T) + 21161,8 \cdot (1/T) - 440,255\} . \quad (\text{III.5})$$

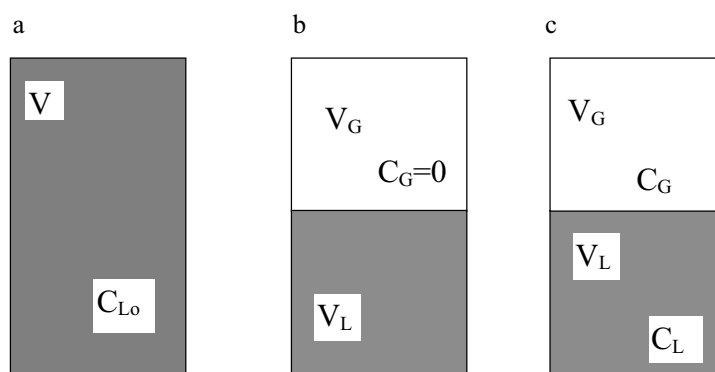
Współczynnik rozpuszczalności (K) określony jest przez stosunek stężenia SF₆ w wodzie (C_L, g/cm³_{H₂O}) do stężenia SF₆ w powietrzu (C_p, g/cm³_{pow.}):

$$K = \frac{C_L}{C_p} . \quad (\text{III.6})$$

Na rysunku III.4 przedstawiono zależność stężenia SF₆ w wodzie (fg/cm³ H₂O) od temperatury wody i stężenia SF₆ w powietrzu wyrażonego w ppt w temperaturze powietrza 25°C. Stężenie SF₆ w wodach podziemnych będzie zależało od wieku wody i będzie dużo niższe od stężenia w wodach powierzchniowych. Stosując metodę fazy nadpowierzchniowej (head space) do wydzielania SF₆ z wody należy tak dobrać warunki, aby wydzielona masa SF₆ z wody do fazy gazowej osiągnęła wartość maksymalną.



Rys. III.4. Zależność stężenia SF₆ w wodzie powierzchniowej od temperatury wody i stężenia w powietrzu.



Rys. III. 5. Schemat naczynia pomiarowego i procedura realizacji metody fazy nadpowierzchniowej (head space), a - pobrana próbka wody, b - stworzenie przestrzeni fazy nadpowierzchniowej, c - stan równowagi termodynamicznej.

Na rysunku III.5. przedstawiono kolejne etapy ekstrakcji znaczników z naczynia pomiarowego metodą fazy nadpowierzchniowej.

Bilans masy SF₆ w wodzie przed i po ustaleniu się równowagi termodynamicznej określa równanie [12]:

$$C_{Lo} \cdot V = C_G \cdot V_G + C_L \cdot V_L, \quad (\text{III.7})$$

gdzie: C_{Lo} – stężenie SF₆ w wodzie w naczyniu przed ustaleniem się równowagi termodynamicznej, g/cm³_{H2O},

C_G i C_L – stężenie SF₆ w fazie gazowej i w wodzie po ustaleniu się równowagi termodynamicznej, g/cm³ i g/cm³_{H2O},

V_G i V_L – objętość fazy gazowej i wody w naczyniu, cm³.

Oznaczając stałą podziału znacznika między fazę gazową i wodę przez: $K = C_L/C_G$ oraz stosunek objętości fazy gazowej do objętości wody w naczyniu przez: $r = V_G/V_L$ i wstawiając do równania (III.7) otrzymamy zależność między początkowym stężeniem SF₆ (C_{Lo}) w wodzie a mierzonym stężeniem SF₆ (C_G) w fazie gazowej po ustaleniu się równowagi termodynamicznej w postaci [11]:

$$C_{Lo} = C_G \cdot (K + r) . \quad (III.8)$$

Ponieważ stężenie SF₆ w fazie gazowej wynosi: $C_G = m_G/V_G$, gdzie m_G jest masą SF₆ w fazie gazowej, to po wstawieniu do równania (III.8) otrzymamy zależność określającą masę wydzielonego SF₆ z wody do fazy gazowej:

$$m_G = C_{Lo} \cdot \frac{(V - V_G) \cdot V_G}{K \cdot (V - V_G) + V_G} , \quad (III.9)$$

gdzie: $V = V_L + V_G$.

Dzieląc obie strony równania (III.9) przez C_{Lo} i V otrzymamy:

$$\frac{m_G}{m_{Lo}} = \frac{(V - V_G) \cdot V_G}{V \cdot [K \cdot (V - V_G) + V_G]} , \quad (III.10)$$

gdzie: $m_{Lo} = V \cdot C_{Lo}$.

Wzór (III.10) podaje stosunek masy SF₆ wydzielonej do fazy gazowej m_G do całkowitej masy SF₆ zawartej w próbce wody (patrz rys. III.5a). Stosunek ten będzie posiadał wartość maksymalną przy określonej objętości fazy gazowej V_G . Objętość tę można wyznaczyć obliczając pochodną wyrażenia (III.10) względem V_G i przyrównując ją do zera. Pierwiastkiem tak uzyskanego równania kwadratowego jest objętość fazy gazowej V_G przy której wyekstrahowana masa SF₆ z wody do przestrzeni gazowej osiąga wartość maksymalną. Zależność określająca optymalną objętość V_{Gopt} fazy gazowej ma postać:

$$V_{Gopt} = V \cdot \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}} . \quad (III.11)$$

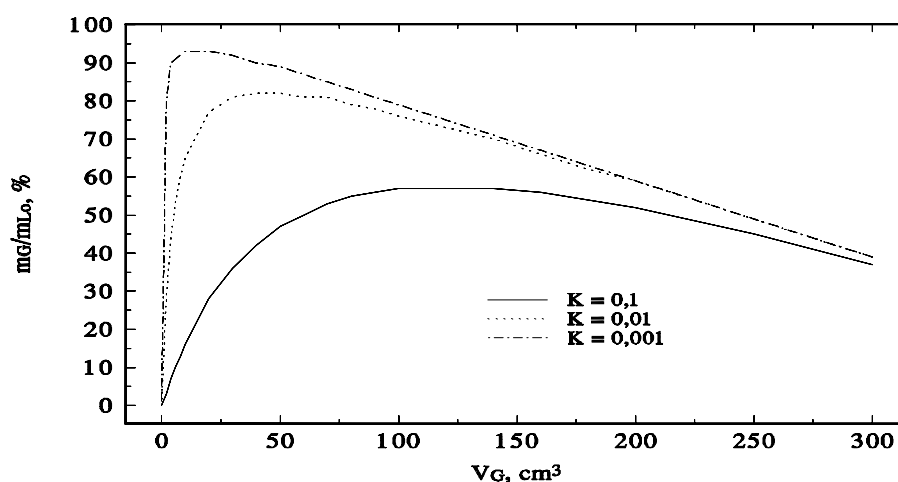
Natomiast zależność określająca stosunek maksymalnej masy SF₆ (m_{Gopt}) wydzielonej do przestrzeni gazowej do masy SF₆ zawartej w wodzie przed ustaleniem się równowagi termodynamicznej (m_{Lo}) ma postać:

$$\frac{m_{Gopt}}{m_{Lo}} = \frac{1}{(1 + \sqrt{K})^2} \quad (III.12)$$

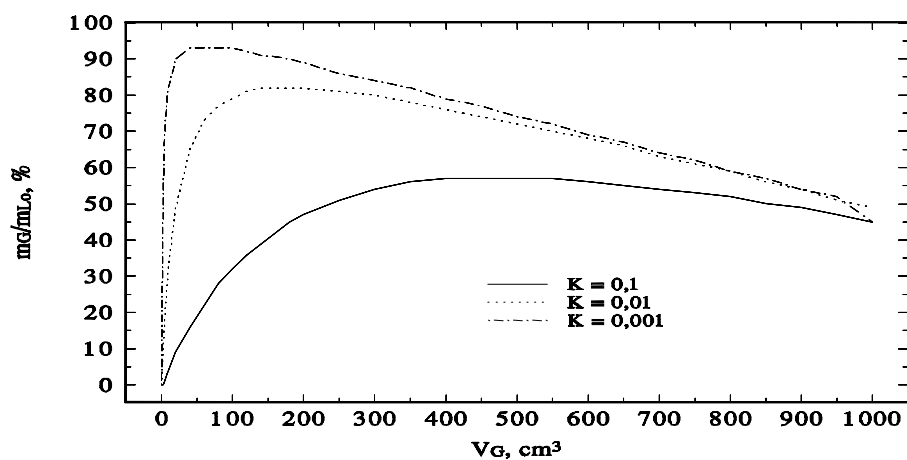
Z zależności (III.12) można wyliczyć, że stosunek m_{Gopt}/m_{Lo} wynosi 0,57 dla stałej podziału $K = 0,1$ i kolejno 0,82, dla $K = 0,01$ oraz 0,94 dla $K = 0,001$. Stąd wniosek, że stosując optymalną objętość fazy gazowej i prowadząc ekstrakcję w temperaturze, dla której stała podziału posiada możliwie niską wartość można z wody wydzielić 94 % SF₆. Stosunek objętości fazy gazowej (V_G) do fazy ciekłej (V_L) w naczyniu pomiarowym oznaczony przez r posiada wartość optymalną określoną zależnością:

$$r_{opt} = \sqrt{K} \quad (III.13)$$

Graficzną postać równania (III.10) przedstawiono na rysunku III.6 dla naczynia pomiarowego o objętości 500 cm³, a na rysunku III.7 dla naczynia objętości 2000 cm³ dla wartości stałej podziału odpowiednio $K = 0,1$; 0,001 i 0,001.



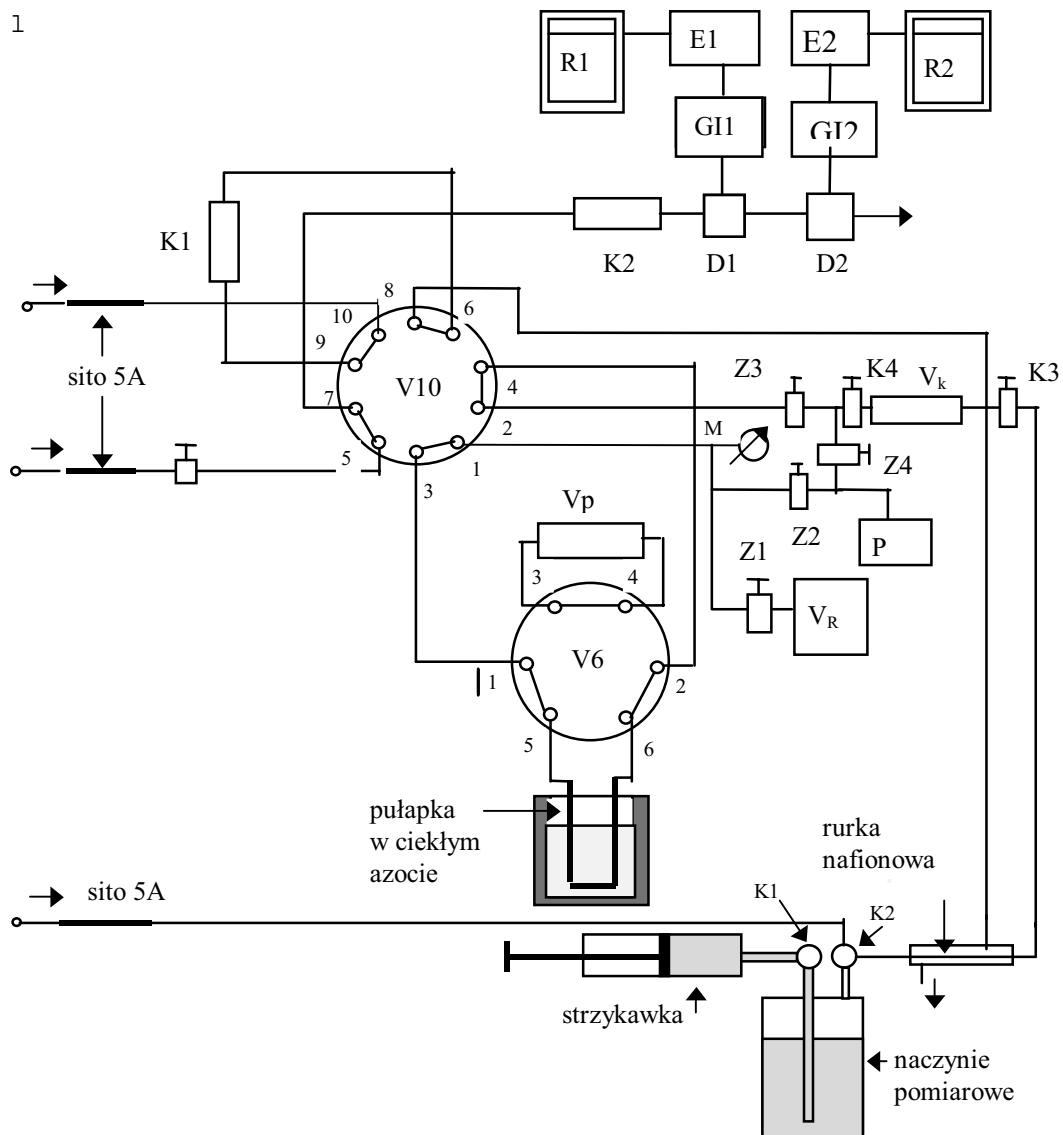
Rys. III.6. Zależność wydzielonej masy SF₆ z wody (%) od objętości fazy gazowej dla naczynia pomiarowego o objętości $V = 500$ cm³.



Rys. III.7. Zależność wydzielonej masy SF₆ z wody (%) od objętości fazy gazowej dla naczynia pomiarowego o objętości $V = 2000 \text{ cm}^3$.

4. Opis układu pomiarowego

Schemat układu pomiarowego przedstawiono na rysunku III.8. Układ pomiarowy zainstalowany w chromatografie typu N504 (INCO - Wrocław) składa się z zaworu 10-cio drożnego, do którego podłączone są dwie kolumny chromatograficzne K1 i K2 wypełnione sitem molekularnym typu 5A i pracujące w systemie „back flush”. Zawór 6-cio drożny pozwala na wprowadzanie badanej próbki do pułapki umieszczonej w ciekłym azocie lub do pętli dozującej V_p . System zaworów od Z1 do Z4 pozwala na odpompowanie pompą P objętości referencyjnej V_R (1000 cm^3), pipety V_k , pętli V_p lub pułapki. Kolumna K2 połączona jest z detektorami D1 i D2, które zasilane są odpowiednio z generatorów impulsów napięciowych GI1 i GI2. Prądy jonizacyjne detektorów mierzone są elektrometrami E1 i E2 i rejestrowane na rejestratorach R1 i R2. Naczynie pomiarowe, w którym realizowana jest metoda „head space” ekstrakcji SF₆ z wody, połączona jest z pipetą V_k rurką nafionową celem eliminacji pary wodnej w analizowanej próbce. Rurka nafionowa omywana jest gazem płuczącym kolumnę K1 w systemie „back flush”. Pułapka, w której występuje wzbogacanie próbki, wykonana jest z rurki stalowej wypełnionej kulkami szklanymi.

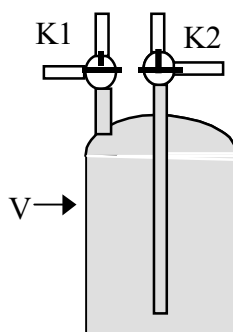


Rys. III.8. Schemat układu pomiarowego.

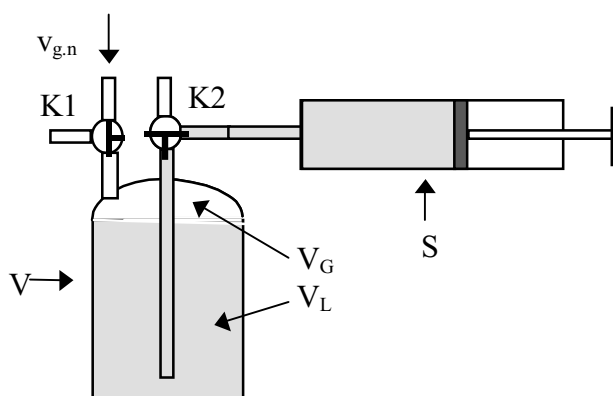
4.1. Opis przeprowadzonych pomiarów

Wydzieloną masę SF_6 znajdującą się w fazie gazowej należy wprowadzić do oziębionej pęłapki celem zaadsorbowania i następnie po desorpcji wprowadzić do kolumny chromatograficznej. Wydzielenie SF_6 z wody i wprowadzenie fazy gazowej do pęłapki realizowane jest w kolejnych etapach przedstawionych na rysunku III.9a,b,c. Wypełnione badaną wodą naczynie pomiarowe wyposażone w dwa trójdrożne krany (K1 i K2, rysunek III.9a) łączy się ze strzykawką S. Przez doprowadzenie gazu (azotu) do kranu jak przedstawiono na rysunku III.9b, przemieszcza się do strzykawki odmierzoną objętość wody wywołując nad wodą w naczyniu przestrzeń „head space” wypełnioną azotem. Następnym

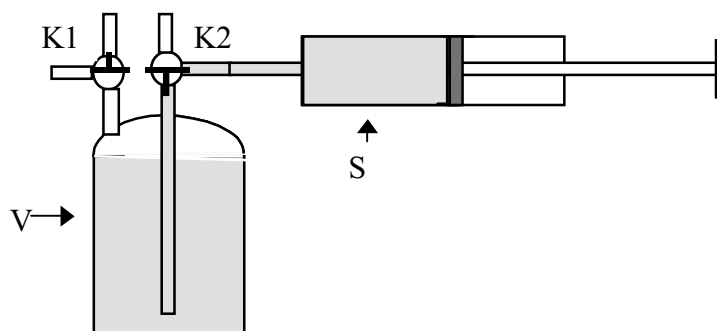
krokiem jest ustalanie równowagi termodynamicznej i wydzielenie SF_6 z wody do fazy gazowej (rysunek III.9c).



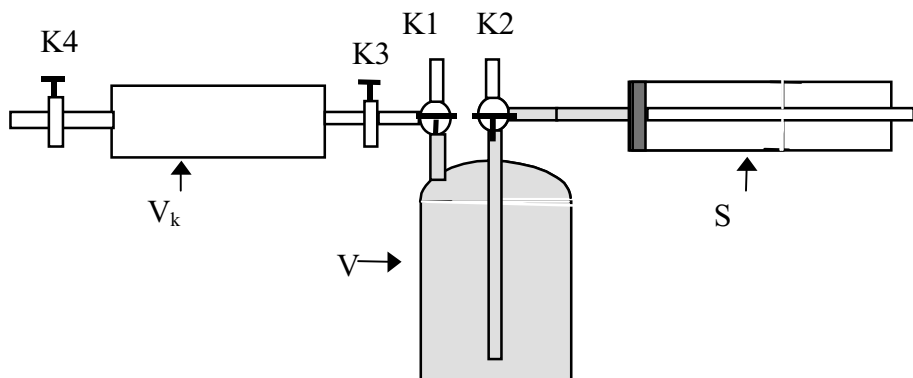
Rys. III.9a. Naczynie pomiarowe napełnione badaną wodą wyposażone w krany trójdrożne K1 i K2.



Rys. III.9b. Wygenerowanie przestrzeni „head space” .



Rys. III.9c. Stan ustalania się równowagi termodynamicznej.



Rys. III.9d. Przemieszczenie fazy gazowej V_G do pipety V_k .

Następny krok związany jest z przemieszczeniem fazy gazowej do pipety V_k (rysunek III.9d). Pipeta musi posiadać objętość co najmniej 10 % mniejszą od objętości fazy gazowej (V_G) w naczyniu pomiarowym. Możliwe są dwa sposoby przemieszczenia fazy gazowej do pipety V_k . Pierwszy sposób polega na włączaniu wody ze strzykawki S za pomocą tłoka. W tym przypadku pipeta musi być starannie przepłukana azotem, a podczas włączania wody do naczynia pomiarowego krany K3 i K4 pipety muszą być otwarte. Po całkowitym wypełnieniu wodą naczynia pomiarowego, krany K3 i K4 zostają zamknięte.

Drugi sposób polega na zasysaniu fazy gazowej V_G do uprzednio odpompowanej pipety V_k . Podczas tej czynności kran K4 pipety jest zamknięty, a kran K3 jest otwarty do momentu wypełnienia naczynia pomiarowego wodą zawartą w strzykawce.

W pierwszej metodzie do masy SF_6 wyekstrahowanej z wody może dodać się masa SF_6 zawarta w gazie nośnym. W drugim sposobie zassania fazy gazowej z naczynia pomiarowego może dostać się SF_6 z powietrza, jeżeli układ pomiarowy posiada minimalne nieszczelności.

4.2. Badanie czystości gazu nośnego

W opisanym powyżej systemie wydzielenia SF_6 z wody przestrzeń „head space” wypełniona jest gazem - azotem. Gaz ten powinien posiadać zanieczyszczenie w postaci SF_6 na możliwie niskim poziomie. Dostępny na rynku krajowym azot firmy AGA-Gas (5.0) posiada zawartość SF_6 na poziomie około 0,01 ppt. Natomiast azot produkowany przez

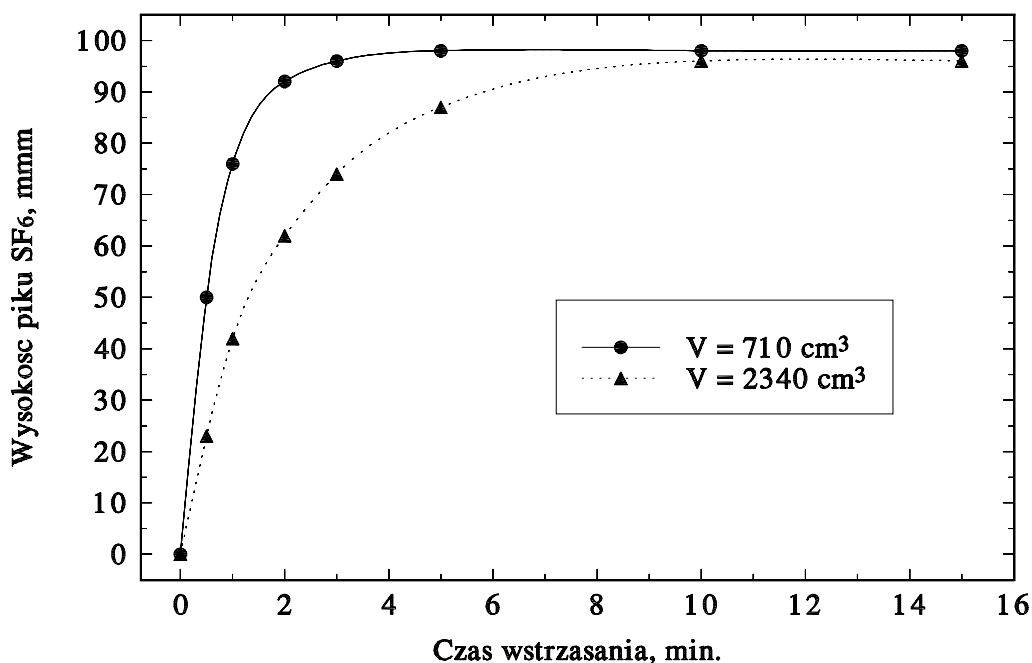
generator azotu firmy Dominick Hunter, model ANG 600 posiada stężenie SF₆ porównywalne ze stężeniem atmosferycznym. Nie można wypełnić przestrzeni „head space” azotem z generatora o tak dużym zanieczyszczeniu, dlatego koniecznym jest jego dodatkowe oczyszczanie. Badano efektywność różnych systemów oczyszczania łącznie z zestawem źródeł promieniotwórczych w postaci ⁶³Ni. Najlepszą metodą okazał się system pułapek wypełnionych sitem molekularnym typu 5A umieszczonych w ciekłym azocie. Wadą tego systemu jest konieczność częstej regeneracji pułapek i duże zużycie ciekłego azotu. Najskuteczniejszą metodą oczyszczania gazu nośnego okazało się zastosowanie urządzenia przeznaczonego do oczyszczania azotu typu NP 220 produkowanego przez firmę VICI VALCO Instruments.

Względny stopień czystości gazu nośnego azotu badano wykorzystując metodę dwóch detektorów wychwyty elektronów połączonych szeregowo (patrz część I, rozdział 7). Zasilając pierwszy z detektorów wychwyty elektronów (D1 - patrz rysunek III.8) napięciem stałym o wartości 60 V w odstępach kilku sekund uzyskiwano w detektorze D2 zmiany prądu jonizacyjnego proporcjonalne do zawartości sumy związków elektroujemnych zawartych w gazie nośnym. Gaz nośny uważano za czysty, gdy amplituda zmian prądu jonizacyjnego w detektorze D2 nie przekraczała 50 pA.

4.3. Sposób ustalania równowagi termodynamicznej w naczyniu pomiarowym

Stan ustalonej równowagi termodynamicznej badano obserwując masę m_G wydzielonego z wody SF₆ podczas analizy gazu z przestrzeni „head space”. W metodzie statycznej polegającej na pozostawieniu naczynia na określony czas dopiero po 24 godzinach uzyskiwano maksymalną masę SF₆. Zanurzenie naczynia pomiarowego w płucze ultradźwiękowej nie przyspieszyło znacząco czasu osiągnięcia równowagi termodynamicznej. Dopiero zastosowanie wstrząsarki, na której mocowano naczynie pomiarowe, znacznie skracało ten czas. Na rysunku III.10 przedstawiono zależność wydzielonej masy SF₆ od czasu wstrząsania dla dwóch naczyń pomiarowych o objętości 710 i 2340 cm³ wypełnionych wodą wodociągową. Ze względu na dużą różnicę wydzielanych mas z obu naczyń pomiary wykonywano przy różnej czułości detektora zasilając go napięciem impulsowym o różnym czasie repetycji. Pomiary dla naczynia o objętości 710 cm³ wykonywano detektorem zasilanym napięciem impulsowym o czasie repetycji impulsów $t_r = 3200 \mu s$. W tych warunkach pracy detektora standard zawierający 45,56 fg SF₆ generował pik o powierzchni 106,5 pC. Masę wydzieloną z naczynia o objętości 2340 cm³ określano detektorem zasilanym

napięciem impulsowym o $t_r = 320 \mu\text{s}$. Przy takim zasilaniu detektora standard zawierający $45,56 \text{ fg SF}_6$ generuje pik o powierzchni $35,5 \text{ pC}$.

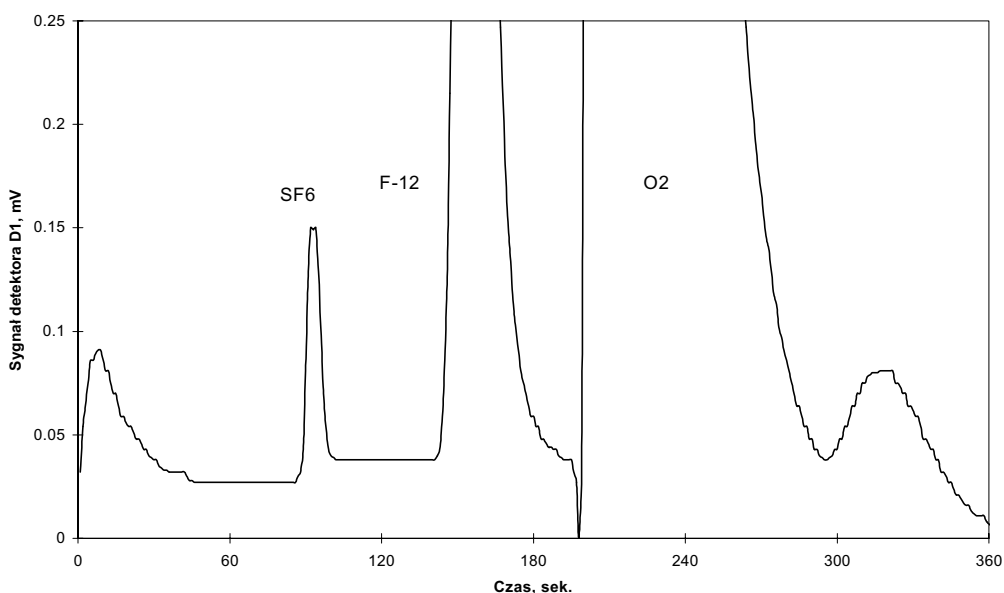


Rys. III.10. Zależność wydzielonej masy SF_6 od czasu wstrząsania dla naczynia pomiarowego o objętości 710 i 2340 cm^3 .

5. Wyniki pomiarów SF_6 w powietrzu i wodzie

Granice wykrywalności układu pomiarowego określono analizując powietrze, którym napełniano pętlę V_p (patrz rysunek III.8) o objętości $10,9 \pm 0,1 \text{ cm}^3$. Amplituda pików dla SF_6 z powietrza na zakresie elektrometru równym 200 pA wynosi $109,6 \text{ pA}$ i posiada powierzchnię $700,3 \text{ pC}$. Stężenie SF_6 w powietrzu określono ilościowo wykorzystując standard (Scripts Institution of Oceanography, USA), w którym stężenie SF_6 wynosi $3,942 \pm 0,001 \text{ ppt}$. Po obliczeniach stwierdzono, że w dniu pomiarów (23.04.98) stężenie SF_6 w powietrzu Krakowa wynosiło $4,48 \text{ ppt}$. Pomiaru te pozwoliły na określenie minimalnej granicy wykrywalności układu pomiarowego, którą oceniono na 10 fg/cm^3 powietrza. Przykład analizy SF_6 w powietrzu przedstawiono na rysunku III.11.

Pomiary minimalnej wykrywalności SF₆ w wodzie w systemie wzbogacania próbki wykonano dla wody „zerowej” pobranej z ujęcia wody jurajskiej o wieku ponad 200 000 lat. W pomiarach tych stosowano dwa naczynia: o objętości 710 i 2340 cm³, w których objętość fazy gazowej V_G wynosiła odpowiednio 150 i 250 cm³. Po uzyskaniu równowagi termodynamicznej gaz z przestrzeni „head space” przetransportowano do pipety V_k, a z niej odpowiednio 99 lub 150 cm³ gazu przepuszczono przez pułapkę zanurzoną w ciekłym azocie. Dla obu naczyń z wody tej nie uzyskano widocznego sygnału dla SF₆, natomiast poziom szumów linii zerowej i ilość gazu przepuszczonego przez pułapkę pozwoliły na określenie granicy wykrywalności dla układu pomiarowego ze wzbogacaniem próbki. Granica ta wynosi 0,0186 ± 0,095 fg/cm³ wody dla naczynia o objętości 710 cm³ i 0,0054 ± 0,0028 fg/cm³ wody dla naczynia o objętości 2340 cm³.

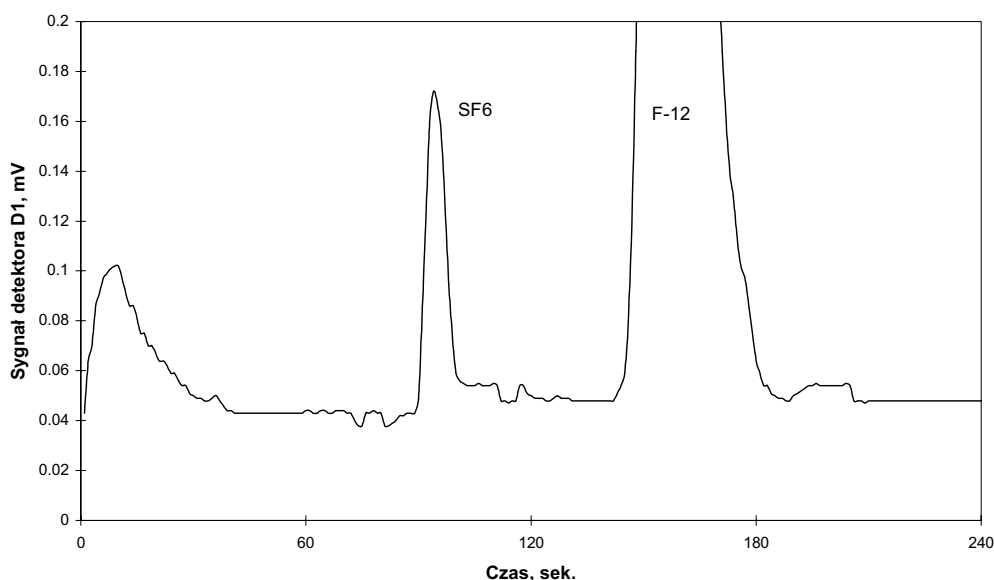


Rys. III.11. Przykład analizy SF₆ w próbce powietrza z Krakowa.

Pomiary stężenia SF₆ w wodzie powierzchniowej wykonano dla zalewu Kryspinów w pobliżu Krakowa. Wodę do pomiarów pobierano przy różnej temperaturze. I tak w wodzie powierzchniowej pobranej w temperaturze 4 °C (K = 0,0121) stężenie SF₆ wynosiło 395 ± 0,046 fg/cm³ wody. Przy temperaturze 14 °C (K = 0,0082) stężenie SF₆ wynosiło 287 ± 0,03 fg/cm³ wody. Przykład analizy SF₆ w wodzie powierzchniowej przedstawiono na rysunku III.12.

Przedstawiona metoda pomiaru stężenia SF₆ w wodzie pozwoliła na podjęcie dalszych prac nad wykorzystaniem go jako znacznika w określaniu wieku młodych wód podziemnych. Dalsze prace prowadzono w ramach V Progr. Ramowego UE, BASELINE i dotyczyły one metodyki bezkontaminacyjnego poboru próbek wody z rezerwarów, których wiek został określony metodą trytową, celem weryfikacji metody SF₆ [13, 14, 15].

Z badań tych wynika, że równoczesny pomiar trytu i SF₆ pozwala w większości przypadków wód młodych określić wiek dla pojedynczej lub powtórzonej serii opróbowań, co można uznać za najistotniejsze znaczenie nowej metody. Wskutek malenia stężenia trytu w atmosferze i narastania stężenia SF₆, można przypuszczać, że znaczenie tego znacznika będzie w najbliższej przyszłości coraz większe [16].



Rys. III.12. Przykład analizy SF₆ w wodzie powierzchniowej z Kryspinowa.

Podsumowanie

Pierwsza część pracy dotyczy modelu teoretycznego detektora wychwyty elektronów (ECD), który jest głównym elementem układu chromatograficznego pozwalającym na pomiar śladowych stężeń związków chlorowcowych. W pracy przedstawiono podstawy fizyczne działania detektora ECD oraz sposoby optymalizacji warunków jego pracy, gdy detektor zasilany jest napięciem impulsowym o stałej częstotliwości oraz dla detektora pracującego ze stałym prądem jonizacyjnym.

Przedstawiony w pracy oryginalny model matematyczny procesów zachodzących w detektorze stanowi pewne rozwinięcie modeli funkcjonujących w literaturze tematu. Model ten zakłada, że prąd i sygnał detektora jest wynikiem przepływu tylko elektronów pomiędzy jego elektrodami. Model dodatkowo uwzględnia wpływ zanieczyszczeń elektroujemnych i tlenu w gazie nośnym na prąd i sygnał detektora oraz wpływ szerokości impulsów na parametry jego pracy. Poszczególne zmienne w modelu stanowią uśrednione wartości za okres impulsów zasilających opisując stan ustalony pracy detektora. Uzyskane wzory teoretyczne opisujące doświadczalnie mierzone parametry detektora jak prąd jonizacyjny, sygnał, współczynniki wydajności wychwyty elektronów, sprawności detekcji czy czułości detektora stanowią główny rezultat rozważań teoretycznych. Wiążą one omówione w pracy zjawiska mające wpływ na pracę detektora w zależności wynikające z przedstawionego opisu matematycznego, co pozwala na badanie i zrozumienie ich wpływu na charakterystyki detektora.

W drugiej i trzeciej części pracy zawarta jest praktyczna strona realizacji analiz śladowych z wykorzystaniem chromatograficznego układu pomiarowego z detektorem ECD. Na uzyskanie śladowej granicy wykrywalności ma wpływ nie tylko sam detektor, ale wszystkie elementy układu pomiarowego. Procedura uruchamiania układu pomiarowego z detektorem ECD w celu uzyskania niskiej granicy wykrywalności wymaga spełnienia wielu warunków, których iloczyn logiczny jest w stanie zapewnić sukces w tym względzie. Nie spełnienie jednego warunku niszczy całość wysiłku.

W części drugiej pracy opisane jest zastosowanie detektora w śladowych pomiarach stężeń związków chlorowcowych w atmosferze. W tej części pracy przedstawiono sposób prowadzenia ilościowych pomiarów stężenia związków chlorowcowych aktywnych w niszczeniu ziemskiej warstwy ozonowej. Pomiar tych związków prowadzone są wyłącznie metodą chromatografii gazowej z detektorem ECD. Obserwacja tendencji zmian stężenia

związków chlorowcowych w skali roku wymaga cyklicznej pracy chromatografu oraz dostępności standardów o składzie i stężeniu podobnym jaki występuje w atmosferze. Ponadto układ pomiarowy powinien cechować się stabilną pracą w bardzo długim okresie czasu. Dotyczy to zarówno elementów pomiarowych jak i pneumatycznych decydujących o stabilnym w czasie rozdziale analizowanych związków oraz niskiej amplitudzie szumu prądu detektora.

Praca przedstawia opis stanowiska pomiarowego pozwalającego na takie pomiary. Opisano przemienny sposób dozowania próbki powietrza i standardu oraz wykorzystanie sygnału standardu do interpolacji zmiennej w czasie czułości detekcji układu pomiarowego podczas analizy próbki powietrza. W obliczeniach mierzonych stężeń stosowano metodę interpolacji 5-cio punktowej Lagrange'a, jako najbardziej dokładną. Opisano sposób obliczenia błędu pojedynczego pomiaru oraz sposób określenia rocznej tendencji zmian stężenia mierzonych związków. W tej części pracy przedstawiona została też metoda podniesienia dokładności pomiarów polegająca na obniżeniu amplitudy szumu prądu detektora w wyniku zastosowania dyskretnej transformacji falkowej, która bardzo dobrze nadaje się do analiz chromatograficznych, gdzie mamy do czynienia z sygnałami o ostrych kształtach i zmiennym czasie trwania.

Wyniki pomiaru zmian stężenia freonu F-11, F-113, chloroformu, 1,1,1-trichloroetanu i czterochlorku węgla mierzonych w Krakowie w latach 97-99 przedstawiono w tabeli II.6. Wyniki te porównano z danymi uzyskanymi na stacji pomiarowej Mace Head leżącej na tej samej szerokości geograficznej co Kraków. W Krakowie mierzone stężenia cechuje sezonowa zmienność w wyniku wpływu lokalnych lub regionalnych źródeł emisji badanych związków. W ramach współpracy z IMGW w Krakowie planowana jest analiza wpływu czynników meteorologicznych na uzyskane pomiary stężeń związków chlorowcowych, co pozwoli na lokalizację źródeł i kierunków emisji tych związków jak i ocenę wielkości antropopresji, jakiej podlega w tym zakresie zurbanizowane środowisko Krakowa.

W trzeciej części pracy przedstawiono zastosowanie detektora ECD w śladowych pomiarach związków chlorowcowych w wodzie stosowanych jako znaczniki antropogeniczne do zagadnień hydrogeologii. Zastosowania te związane są z badaniami nad zasobami wód podziemnych i ich odpornością na skażenie oraz ich racjonalnym gospodarowaniem w kontekście przewidywanego deficytu wody. Do datowania młodych wód podziemnych stosowany jest jako znacznik antropogeniczny tryt. Jednak w ostatnich latach jego stężenie w wodach opadowych spada i dorównuje obecnie stężeniu mierzonemu przed erą prób jądrowych w atmosferze z lat 50-tych i 60-tych. Dlatego poszukiwane są nowe znaczniki,

które mogłyby uzupełnić lub zastąpić metodę trytową. Do takich nowych znaczników należą freony F-11, F-12 oraz sześćiofluorek siarki (SF_6).

W pracy przedstawiono wzrost stężenia w atmosferze wymienionych znaczników oraz metodykę pomiaru ich stężenia w wodach podziemnych, szczególnie kładąc nacisk na pomiary SF_6 . Obecne stężenie SF_6 w atmosferze jest na poziomie 5,1 ppt i obserwuje się jego stałą tendencję wzrostową o ok. 0,2 ppt/rok. Pomiar stężenia SF_6 w powietrzu na tak niskim poziomie wymaga specjalnej techniki chromatograficznej z detektorem ECD zbliżonej do opisanej w części drugiej pracy. Ze względu na bardzo niski współczynnik rozpuszczalności SF_6 w wodzie (poniżej 1 %) jego pomiary wymagają dodatkowych technik wydzielania i zagęszczania próbki. W pracy przedstawiono analizę matematyczną metody fazy nadpowierzchniowej pod kątem określenia warunków, w których za pomocą odpowiedniego naczynia pomiarowego możliwe jest wydzielenie maksymalnej masy SF_6 z pobranej próbki wody. Stwierdzono, że optymalny stosunek objętości fazy gazowej do objętości wody w naczyniu jest równy pierwiastkowi ze stałej podziału dla SF_6 w warunkach równowagi termodynamicznej.

W pracy przedstawiono opis aparatury pomiarowej, która pozwala na pomiar SF_6 w wodzie z dokładnością 0,02 fmola/l_{H2O} i wyniki pomiaru stężenia SF_6 w wodzie powierzchniowej będącej w równowadze z atmosferą. Przeprowadzone porównawcze badania terenowe trytu i SF_6 w ramach programu BASELINE w latach 2000-01 wykazały, że opisana metoda pomiarowa SF_6 w próbkach wód podziemnych pozwala w większości przypadków wód młodych określić ich wiek. Można to uznać za najistotniejsze znaczenie nowej metody, które w przyszłości może wzrastać.

Wykaz ważniejszych oznaczeń i symboli

Litery polskie

- a - wydajność jonizacji gazu nośnego cząstkami beta, 1/s,
 a^k - tendencja zmian stężenia k -tego składnika, ppt/miesiąc,
 A - neutralna składowa związku badanego,
 A_s - amplituda szumu, μV ,
 AB - cząstka związku badanego,
 AB^- - jon ujemny związku badanego,
 B^- - składowa związku badanego o ładunku ujemnym,
 b - szybkość wprowadzania badanych cząsteczek do detektora, cząsteczek/s,
 b_m - szybkość wprowadzania badanych cząsteczek do detektora w maksimum piku chromatograficznego, cząsteczek/s,
 c - stężenie badanego związku w próbce gazowej, g/cm^3 ,
 c_D - stężenie badanego składnika w detektorze, cząsteczek/ cm^3 ,
 c_z - stężenie zanieczyszczeń elektroujemnych w gazie nośnym, ppt,
 \bar{c}_m^k - średnie stężenie w m -tym miesiącu, ppt,
 $c^k(t)$ - obliczone stężenie k -tego składnika po czasie t od początku pomiarów, ppt,
 c_0^k - obliczone początkowe stężenie k -tego składnika, ppt,
 c_{2n}^k - nieznanne stężenie chwilowe k -tego składnika w próbce powietrza, ppt,
 C - stężenie badanego związku w próbce powietrza, ppt,
 C_L - stężenie badanego związku w wodzie, $g/cm^3_{H_2O}$,
 C_p - stężenie badanego związku w atmosferze, g/cm^3_{pow} ,
 C_{Lo} - stężenie badanego związku w wodzie w naczyniu przed ustaleniem się równowagi termodynamicznej, $g/cm^3_{H_2O}$,
 C_G - stężenie badanego związku w fazie gazowej po ustaleniu się równowagi termodynamicznej, g/cm^3 ,
 $D, D1, D2$ - oznaczenie detektorów wychwyty elektronów,
 DI - amplituda zmian prądu jonizacyjnego detektora $D2$, pA,
 $E, E1, E2$ - oznaczenie elektrometrów,

- f_o - częstotliwość układzie pomiarowym dla gazu nośnego, kHz,
 f - częstotliwość układzie pomiarowym dla maksimum piku, kHz,
 f_c - zmiana częstotliwości w maksimum piku, kHz,
 $F_{2n}^k(W)$ - interpolowana powierzchnia piku k -tego składnika wzorca niezbędna do ilościowego określenia stężenia składnika k w próbce powietrza, $\mu V \cdot s$,
G, G1, G2 – oznaczenie generatora impulsów prostokątnych,
 I_o - prąd komory jonizacyjnej osiągający wartość prądu nasycenia, A,
 I - prąd detektora w nieobecności analizowanego związku, A,
 I_c - prąd detektora w obecności analizowanego związku, A,
 I_{sz} - fluktuacje prądu detektora, A,
 I_{o2} - prąd jonizacyjny nasycenia detektora D2, pA,
 I_2 - prąd punktu pracy detektora D2, pA,
 k - stała Boltzmana, ($k = 8,6167 \cdot 10^{-5}$ eV/K),
 k_1 - stała szybkości procesu wychwytu elektronów, $cm^3/(s \cdot cząsteczkę)$,
 k_{1A} - stała szybkości reakcji w wychwycie radiacyjnym, $cm^3/(s \cdot cząsteczkę)$,
 k_{1B} - stała szybkości reakcji w wychwycie dysocjacyjnym, $cm^3/(s \cdot cząsteczkę)$,
 k_{1C} - stała szybkości reakcji w trzyciałowym procesie wychwytu elektronów, $cm^3/(s \cdot cząsteczkę)$,
 k_{-1} - stała odszczepiania elektronów od jonów ujemnych,
 k_{-1z} - stała procesu odszczepienia elektronu od jonu ujemnego w wyniku zderzeń z cząsteczkami gazu nośnego, $cm^3/(s \cdot jon)$,
 k_3 - współczynnik zbierania elektronów, 1/s,
 K - stała podziału w układzie gaz – ciecz, będąca rozpuszczalnością danego związku w wodzie, $(g/cm^3_{H_2O}) / (g/cm^3_{pow})$,
 $K_1, K1, K2$ – oznaczenie kolumny chromatograficznej,
 K_D - stała uwzględniająca wychwyty elektronów przez cząsteczki zanieczyszczenia i rekombinację elektronów z jonami dodatnimi j^+ i jonów ujemnych zanieczyszczenia (tlenu O_2^-) z jonami dodatnimi j^+ , 1/s,
 K_f - stała dla określonego stałoprądowego układu pomiarowego, kHz/ppt,
 L_o - liczba Loschmidta równa $2,687 \cdot 10^{19}$ cząsteczek/ cm^3 ,
 L_T - ilość cząsteczek gazu w jednostce objętości, cząsteczek/ cm^3 ,

- m - numer kolejnego miesiąca od początku pomiarów,
 m_d - masa dozowanej próbki, g,
 m_G - masa badanego składnika w fazie gazowej, g,
 m_{Lo} - całkowita masa badanego składnika, g,
 M - całkowita liczba miesięcy podczas prowadzenia pomiarów,
 MW - masa cząsteczkowa badanego składnika, g/mol,
 n - średnia gęstość elektronów, e/cm^3 ,
 n_c - gęstość elektronów w detektorze w obecności cząsteczek próbki, e/cm^3 ,
 N - liczba cząsteczek badanej próbki,
 N_A - liczba Avogadro równa $6,023 \cdot 10^{23}$ cząsteczek/mol,
 N_i - liczba danych w serii pomiarowej standardu,
 N_m - liczba danych dla miesięcznej serii pomiarowej,
 p_T - ciśnienie gazu w detektorze, Pa,
 p_o - ciśnienie gazu w warunkach normalnych, $1033 \cdot 10^5$ Pa,
 p - współczynnik wydajności wychwytu elektronów,
 p_n^k - wagi statystyczne pomiarów stężeń chwilowych,
 P - powierzchnia pików badanego związku, $\mu V \cdot s$,
 P_{2n}^k - powierzchnia pików analizowanego k -tego składnika w próbce powietrza, $\mu V \cdot s$,
 q - ładunek elektronu, $1,6 \cdot 10^{-19} C$,
 Q - ładunek mierzony przez układ pomiarowy detektora, C,
 r - stosunek objętości fazy gazowej (V_G) do fazy ciekłej (V_L) w naczyniu pomiarowym,
 R_j, R_1, R_2 – oznaczenie rejestratorów,
 s_m - odchylenie standardowe średniego stężenia w m -tym miesiącu, ppt,
 S - czułość detekcji dla określonego związku, $\mu V \cdot s/ppt$,
 S^k - czułość detekcji dla określonego związku k znajdującego się w analizowanej próbce powietrza, $\mu V \cdot s/ppt$,
 S_{2n-1}^k, S_{2n+1}^k – chwilowa czułość detekcji układu pomiarowego podczas analizy k -tego składnika wzorca, $\mu V \cdot s/ppt$,
 S_{2n}^k - nieznaną chwilową czułość detekcji układu pomiarowego podczas analizy k -tego składnika w próbce powietrza, $\mu V \cdot s/ppt$,

- \bar{S}^k - średnia wartość względnego współczynnika czułości detekcji dla serii pomiarowej dozowania tylko wzorca w^k ,
 S_a - powierzchnia anody detektora, cm^2 ,
 S_d - sprawność detekcji,
 t - czas, miesiące,
 t_r - czas repetycji impulsów napięciowych zasilających detektor, μs ,
 t_p - czas trwania impulsu napięciowego, μs ,
 T - bezwzględna temperatura gazu, K,
 T_o - temperatura normalna, K,
 T_p - temperatura pętli dozującej, K,
 T_M - okres jednego miesiąca,
 T_m - okres napięcia modulacji detektora D_1 , s,
 T_u - okres uśredniania dla metod interpolacji, godz.,
 u - wydatek gazu nośnego, cm^3/s ,
 v_d - prędkość dryfu elektronów, cm/s ,
 V - początkowa objętość wody w naczyniu, cm^3 ,
 V_d - objętość detektora, cm^3 ,
 V_p - objętość pętli dozującej, cm^3 ,
 V_o - objętość mola gazu w warunkach normalnych, cm^3 ,
 V_G - objętość fazy gazowej w naczyniu, cm^3 ,
 V_{Gopt} - optymalna objętość fazy gazowej, cm^3 ,
 V_L - objętość wody w naczyniu, cm^3 ,
 w^k - znane stężenie k -tego składnika we wzorcu, ppt,
 w_h - szerokość piku chromatograficznego w połowie wysokości, s,
 W_{2n-1}^k, W_{2n+1}^k - powierzchnie pików analizowanego k -tego składnika we wzorcu, $\mu\text{V} \cdot \text{s}$,
 X - trzecie ciało w trzyciałowym procesie wychwytu,
 ZD - zakres dynamiczny detektora.

Litery greckie

- α_o - współczynnik rekombinacji w temperaturze 273 K,
- α_j - stała rekombinacji jonowej,
- α_e - stała rekombinacji elektronowej,
- γ - współczynnik konwersji przetwornika napięcie-częstotliwość, $\mu\text{V}/\text{Hz}$,
- Δc - dokładność pomiaru stężenia różnymi metodami interpolacji, ppt,
- Δc_a - dokładność pomiaru stężenia przed filtrowaniem, ppt,
- Δc_b - dokładność pomiaru stężenia po filtrowaniu, ppt,
- Δc_1^k - całkowity błąd pomiaru pierwszego stężenia chwilowego w serii pomiarowej, ppt,
- Δc_{2n}^k - całkowity błąd pomiaru n -tego stężenia chwilowego w serii pomiarowej, ppt,
- ΔE - energia wydzielana lub pochłaniana podczas procesu wychwytu, eV,
- Δf - amplituda sygnału detektora ECD dla stałoprądowego systemu pracy, kHz,
- ΔI - sygnał detektora, A,
- ΔP^k - błąd określenia powierzchni pików składnika k w próbce powietrza, $\mu\text{V} \cdot \text{s}$,
- ΔS - dokładność metody interpolacyjnej,
- Δw^k - błąd użytego w pomiarach wzorca o stężeniu w^k , ppt,
- δ - odchyłka charakterystyki detektora od przebiegu liniowego,
- δ_S - parametr porównawczy metod interpolacyjnych,
- η, υ, ξ - bezwymiarowe parametry modelu detektora ECD,
- σ - maksymalna wartość przekroju czynnego na wychwyt elektronów, cm^2 ,
- σS^k - odchylenie standardowe względnego współczynnika czułości detekcji \bar{S}^k ,
- σ_N - odchylenie standardowe rozrzutu statystycznego amplitud szumu, μV ,
- τ_1 - stała czasowa procesu zbierania elektronów, s,
- τ_2 - stała czasowa wszystkich procesów powodujących usuwanie elektronów z detektora, s,
- τ_V - stała czasowa detektora usuwania cząsteczek próbki przez gaz nośny, s,
- τ_n - stała czasowa detektora usuwania cząsteczek próbki w wyniku zjawiska wychwytu elektronów, s.

Podziękowania

Pragnę wyrazić serdeczne podziękowanie kolegom z Pracowni Fizyki Środowiska Instytutu Fizyki Jądrowej w Krakowie oraz z Pracowni Chromatografii Gazowej Zakładu Fizyki Środowiska Wydziału Fizyki i Techniki Jądrowej AGH w Krakowie za dyskusje, pomoc, serdeczną i przyjacielską atmosferę podczas realizacji badań do tej pracy.

Szczególnie gorąco pragnę podziękować prof. dr hab. Janowi Lasie za wieloletnie wspólne zgłębianie problemów fizycznych dotyczących wyjaśnienia mechanizmu działania detektora wychwyty elektronów, co zaowocowało powstaniem modeli teoretycznych pracy detektora oraz metodyki chromatograficznych analiz śladowych związków chlorowcowych w powietrzu i w wodzie. Pragnę podziękować za dużą pomoc merytoryczną w redakcji niniejszej pracy, w której zostały zamieszczone pod moim nazwiskiem opublikowane rezultaty naszej wspólnej pracy.

Serdecznie dziękuję prof. dr hab. Andrzejowi Zuberowi za opiekę naukową w zagadnieniach związanych z zastosowaniem chromatografii gazowej z detektorem wychwyty elektronów w problematyce hydrogeologicznej oraz za pomoc i wskazówki udzielane podczas redakcji niniejszej pracy.

Literatura

Wstęp

1. Z. Witkiewicz, *Historia i terażniejszość chromatografii*, (L-2) Materiały VI Ogólnopolskiej Konferencji Chromatograficznej nt. Chromatografia i inne techniki separacyjne u progu XXI wieku, ISBN 83-88245-00-7, Toruń, 14 -17 września 1999.
2. W. Rodel, G. Wolm, *Chromatografia gazowa*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1992.
3. Z. Witkiewicz, *Podstawy chromatografii*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1995.
4. A. Zlatkis, C.F. Poole, *Electron capture –theory and practice in chromatography*, J. Chromatogr. Library, **20**, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York, 1981.
5. J. Lovelock, *The electron capture detector – A personal odyssey*, Rozdział I pracy [4].
6. P. Mastalerz, *Chemia organiczna*, Wydanie 2, PWN, Warszawa 1986.
7. W. P. Cochrane, R. B. Maybury, *Environmental application of the electron capture detector – pesticides*, Rozdział 10 pracy [4].
8. L. Fishbein, *Potential halogenated industrial carcinogenic and mutagenic chemicals, II. Halogenated saturated hydrocarbons*, The Science of the Total Environment, **11**, 163-175, 1979.
9. F. Bruner, *Environmental application of the electron capture detector – dioxins*, Rozdział 11 pracy [4].
10. A. Grochowalski, L. Górski, I. Śliwka, J. Lasa, *Gas chromatographic determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins in wood preservatives*, J. Chromatogr., **502**, 160-167, 1990.
11. V.F. Tomanovskaja, B. E. Kołotova, *Frieony – svojstva i primienienije*, Izd-vo „Chimija”, L.,1970.
12. M.J. Molina, F. S. Rowland, *Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: Chlorine atom catalyzed destruction of ozon*, Nature, **249**, 810-812, 1974.
13. *Protecting the Earth's Atmosphere: An International Challenge*, Edited by German Bundestag, ISBN 3-924521-36-0, Bonn, 1989.
14. J. Vessman, *Biomedical applications of electron capture detector*, Rozdział 13 pracy [4].
15. J. Lovelock, G. J. Ferber, *Exotic tracers for atmospheric studies*, Atmos. Environ.,**16**, 1476-1483, 1982.
16. L. N. Plummer, E. Busenberg, *Chlorofluorocarbons, Environmental tracers in subsurface hydrology*, Edited by P. Cook and A. Herczeg, Kluvier Academic Press, Boston, 441-478, 2000.
17. J. Lasa, I. Śliwka, *Application of chromatography with electron capture detector to trace analysis of halogenated compounds*, J. Chromatogr., **509**, 115-123, 1990.

18. W. E. Wentworth, E. Chen, J. E. Lovelock, *The pulse-sampling technique for study of electron-attachment phenomena*, J. Phys. Chem., **70**, 445-458, 1966.
19. J. E. Lovelock, *The electrons capture detector. Theory and practice*, J. Chromatogr., **99**, 3-12, 1974.
20. W. A. Aue, S. Kapila, *Studies and speculations on an alternative mechanism for the response of direct-current electron capture detectors*. J. Chromatogr., **188**, 1-25, 1980.
21. C. F. Poole, A. Zlatkis, *The design and operation of the electron capture detector*, Rozdział 2 w pracy [4].
22. R. J. Maggs, P. L. Joynes, A. J. Davies, J. E. Lovelock, *The electron capture detector, a new mode of operation*, Anal Chem., **43**, 1966-1971, 1971.
23. J. Rosiek, J. Lasa, I. Śliwka, *Detection by solute switching and synchronous demodulation of the electron capture detector signal*, J. Chromatogr., **280**, 1-14, 1983.
24. J. Lasa, *Progres in practice of the electron capture detector*, Chem. Anal. (Warsaw), **24**, 415-428, 1979.
25. J. Rosiek, I. Śliwka, J. Lasa, *Destructive and nondestructive models of electron capture detector*, J. Chromatogr., **137**, 245-258, 1977.
26. I. Śliwka, J. Lasa, J. Rosiek, *The theoretical description of electron capture detector characteristics*, J. Chromatogr., **172**, 1-13, 1979.
27. I. Śliwka, J. Lasa, J. Rosiek, A. Korus, *Influence of the supply system on the average electron energy in the electron capture detector*, J. Chromatogr. **150**, 1-9, 1978.
28. J. Lasa, J. Rosiek, I. Śliwka, *Measuring circuit for automatic measurement of ECD characteristics*, J. Chromatogr., **299**, 97-107, 1984.
29. J. Lasa, I. Śliwka, *Some comments on the space charge model of ECD*, Chromatographia, **27**, 499-508, 1989.
30. J. Lasa, I. Śliwka, B. Drozdowicz, *Hypercoulometric effect in an electron capture detector polarised with an additional voltage*, Chromatographia, **32**, 248-258, 1991.
31. I. Śliwka, J. Lasa, *A simplified model of the ECD*, Fresenius J. Anal. Chem., **354**, 392-396, 1996.

I. Opis działania i analiza matematyczna detektora ECD

1. W. E. Wentworth, E. C. M. Chen, „Chapter 3 - Theory of electron capture”, *Electron Capture, theory and practice in chromatography*, edited by A. Zlatkis, C. F. Poole, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam - Oxford - New York, 1981.
2. H. H. Hill, D. G. McMinn, *Detectors for capillary chromatography*, John Wiley & Sons, INC, New York 1992.

3. I. Śliwka, J. Lasa, *Teoria i praktyka stosowania detektora wychwytu elektronów w analizach śladowych*, Raport No 1572/Ch, IFJ, Kraków 1992.
4. V.M. Smirnov, *Chimija plazmy*, Moskwa, Energoizdat, 1981.
5. I. Śliwka, J. Lasa, *A simplified model of the ECD*, Fresenius J. Anal. Chem., **354**, 392-396, 1996.
6. J. Lasa, I. Śliwka, B. Drozdowicz, *Calibration of ECD for quantitative measurements of freons F-11 and F-12 in air*, J. Chromatogr. A, **724**, 265-270, 1996.
7. R. J. Maggs, P. L. Joynes, A. J. Davies, J. E. Lovelock, *The electron capture detector, a new mode of operation*, Anal. Chem., **43**, 1966-1971, 1971.
8. J. E. Lovelock, R. J. Maggs, E. R. Adlard, *Gas – phase coulometry by thermal electron attachment*, Anal. Chem., **43**, 1962-1965, 1971.
9. J. E. Lovelock, *The electron capture detector, theory and practice*, J. Chromatogr., **99**, 3-12, 1974.
10. J. Lasa, I. Śliwka, *Stability examination of the response of a GC equipped with an ECD working in a constant current mode*. Chem. Anal. (Warsaw), **46**, 421-431, 2001.
11. J. Rosiek, I. Śliwka, J. Lasa, *Detection by solute switching and synchronous demodulation of the ECD signal*. J. Chromatogr., **280**, 1-13, 1983.

II. Zastosowanie detektora ECD w pomiarach atmosferycznego stężenia związków chlorowcowych

1. J. de Zeeuw, D. Zwiep, J. W. Marinissen, *Separation of chlorofluorocarbons using high resolution PLOT columns*. International Laboratory, **26**, No 5, 12J-12P, 1996.
2. R.G. Prinn, R.F. Weiss, P.J. Fraser, P.G. Simmonds, D.M. Cunnold, F.N. Alyea, S. O'Doherty, P. Salameh, B.R. Miller, J. Huang, R.H.J. Wang, D.E. Hartley, C. Harth, L.P. Steele, G. Sturrock, P.M. Midgley, and A. McCulloch, *A history of chemically and radiatively important gases in air deduced from ALE/GAGE/AGAGE*. J.Geophys.Res., **105** (D14), 17751-17792, 2000.
3. Trends'93, *A Compendium of Data on Global Change Carbon Dioxide, Information Analysis Center*, Publication No ORNL/CDIAC-65, ESD Publication No. 4195, Oak Ridge, Tennessee 37831-6335 USA, 1994.
4. I. Śliwka, J. Lasa, *Optymalizacja układu analizującego związki chlorowcowe aktywne w niszczeniu ziemskiej warstwy ozonowej*, Materiały Sympozjum pt.: Chromatografia i inne techniki separacyjne w ekoanalizie, ISBN 83-7174-100-6, Toruń, 16-18 września 1997.
5. I. Śliwka, J. Lasa, *Ilościowe pomiary stężenia związków chlorowcowych w powietrzu*, Materiały Sympozjum pt.: Ekoanalizy w chemii środowiska, ISBN 83 902584-0-4, Toruń, 8-10 września 1998.
6. I. Śliwka, J. Lasa, *Pomiar stężenia związków chlorowcowych w powietrzu aktywnych w niszczeniu ziemskiej warstwy ozonowej, (W-7)*. Materiały X Konferencji Chromatograficznej Nauka-Przemysł nt. "Metody chromatograficzne w analizie żywności i ekotoksykologii", ISBN 83-227-1441-6, Lublin, 1-3 wrzesień 1999.

7. J.B. Czermański, A. Iwasiewicz, Z. Paszek, A. Sikorski, *Statystyka dla chemików*, PWN Warszawa, 1986.
8. I. Śliwka, J. Lasa, *Mathematical Methods for Improvement of Precision and Accuracy in Concentration Measurements Based on External Standard*. Chem. Anal., (Warsaw), **47**, 113-129, 2002.
9. *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables*, Edited by Milton Abramowitz and Irene A. Stegun, National Bureau of Standards, June 1964, USA.
10. V. J. Barclay, R. F. Bonner, I. P. Hamilton, *Application of wavelet transforms to experimental spectra: Smoothing, Denoising and Data set compressions*. Anal. Chem., **69**, 78-90, 1997.
11. C. Cai, P. B. Harrington, *Different discrete wavelet transforms applied to denoising analytical data*. J. Chem. Comput. Sci., **38**, 1161-1170, 1998.
12. M. Misiti, Y. Misiti, G. Oppenheim, J. M. Poggi, *Wavelet TOOLBOX for use with Matlab*, The Math. Works Inc. 1996.
13. J. Lasa, I. Śliwka, J. Rosiek, K. Wal, *Application of the discrete wavelet transforms for denoising in GC analysis*. Chem. Anal. (Warsaw), **46**, 529-537, 2001.
14. I. Daubechies, *Ten lectures on wavelets*, SIAM, Philadelphia, Pennsylvania 1992.
15. An introduction to wavelets: <http://www.amara.com/IEEEwave/IEEEwavelet.html>.
16. M. A. K. Khail and R. A. Rasmussen, *Atmospheric chloroform*, Atmos. Environ., **33**, 1151-1158, 1999.
17. Strona internetowa *Carbon Dioxide Information Analysis Center*, <http://cadiac.esd.ornl.gov/ndps/alegace.html>.
18. P.G. Simmonds, R. G. Derwent, A. McCulloch, S. O'Doherty and A. Gaudry, *Long-term trends in concentrations of halocarbons and radiatively active trace gases in Atlantic and European air masses monitored at Mace Head, Ireland from 1987-1994*, Atmos. Environ., **30**, 4041-4063, 1996.
19. J. Lasa, I. Śliwka, *Long term measurements of the concentrations of halocarbons in an urban area of Krakow, Poland*. Applied Energy, (2003) w druku.

III. Zastosowanie detektora ECD do analizy związków chlorowcowych w wodzie stosowanych jako znaczniki w badaniach hydrologicznych

1. Trends'93, *A Compendium of Data on Global Change*, Carbon Dioxide Information Analysis Centre, Publication No. ORNL/CDIA-65, ESD Publication No. 4195, Oak Ridge Tennessee 37831-6335, USA, 1994.
2. M. Maiss, I. Levin, *Global increase of SF₆ observed in the atmosphere*, Geoph. Res. Lett. **21**, No. 7, 569-572, 1994.
3. M. Maiss, L. P. Steele, R. J. Francey, P. J. Fraser, R. L. Langenfelds, N. B. A. Trivett, Levin, *Sulfur heksafluoride - a powerful new atmospheric tracer*, Atmos. Environ., **30**, 1621-1629, 1996.

4. A.J. Watson, M.I. Liddiocat, *Recent history of atmospheric trace gas concentration measurements deduced from measurements in the deep sea: Application to sulphur hexafluoride and carbon tetrachloride*, Atmos. Environ., **19**, No.9, 1477-1484, 1985.
5. L. N. Plummer, R. L. Michel, E. M. Thurman, P. D. Glynn, *Environmental Tracers for Age Dating Young Ground Water*, 11-rozdział w: Regional Ground-Water Quality, Edited by William M. Alley, U.S. Geological Survey, Van Nostrand Reinhold, New York, pp. 255-294, 1993.
6. A. Ekdahl, K. Abrahamsson, *A simple and sensitive method for the determination of volatile halogenated organic compounds in sea water in the amol l⁻¹ to pmol l⁻¹ range*, Analytica Chimica Acta, **375**, 197-209, 1997.
7. I. Śliwka, J. Lasa, *Problematyka pomiaru ultraśladowych stężeń związków chlorowcowych w wodzie*, (L-40) Materiały VI Ogólnopolskiej Konferencji Chromatograficznej nt. Chromatografia i inne techniki separacyjne u progu XXI wieku, ISBN 83-88245-00-7, Toruń, 14 -17 września 1999.
8. E. Busenberg, L. N. Plummer, *Use of Chlorofluorocarbons (CCl₃F and CCl₂F₂) as Hydrologic Tracers and Age-Dating Tools: The Alluvium and Terrace of Central Oklahoma*, Water Resources Research, **28**, No.9, 2257-2283, 1992.
9. R. Wanninkhof, J. R. Ledwell, A. J. Watson, *Analysis of sulfur hexafluoride in seawater*, J. Geophys. Res., **96**, No C5, 8733-8740, 1991.
10. M. Hofer, D. M. Imboden, *Simultaneous determination of CFC-11, CFC-12, N₂ and Ar in water*, Anal. Chem. **70**, 724 – 729, 1998.
11. I. Śliwka, J. Lasa, *Optimization of the head space method in measurements of SF₆ concentration in water*, Chem. Anal. (Warsaw) **45**, 59-72, 2000.
12. I. Śliwka, P. Rotocki, E. Broś, J. Lasa, *Analiza ilościowa metodą head-space*, Chem. Anal. (Warsaw) **28**, 3-19, 1983.
13. I. Śliwka, J. Lasa, M. Opoka, M. Duliński, A. Zuber, *Nowa metoda datowania młodych wód sześćofluorkiem siarki (SF₆)*, Współczesne Problemy Hydrogeologii, Prace Uniwersytetu Wrocławskiego, 421-428, 2001.
14. M. Duliński, E. Kmieciak, M. Opoka, K. Różański, J. Szczepańska, T. Szklarczyk, I. Śliwka, S. Witczak, A. Zuber, *Hydrochemistry of Kędzierzyn-Subthrough aquifer as related to water ages*. Prace Wydziału Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego nr 22, 35-43, 2002.
15. M. Duliński, J. Kania, J. Karlikowska, M. Opoka, K. Różański, T. Szklarczyk, I. Śliwka, S. Witczak, A. Zuber, *Hydrochemistry of Bogucice Sands aquifer as related to water ages*, Prace Wydziału Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego nr 22, 25-34, 2002.
16. E. Busenberg, L. N. Plummer, *Dating young groundwater with sulfur hexafluoride: Natural and anthropogenic sources of sulfur hexafluoride*, Water Resources Research, **36**, No 10, 3011-3030, 2000.