

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

[www.ifj.edu.pl/publ/reports/2012/](http://www.ifj.edu.pl/publ/reports/2012/)

Kraków, październik 2012

---

**Raport Nr 2054/Ch**

Metody analityczne dla określania odporności systemów  
hydrogeologicznych na wpływ zanieczyszczeń  
antropogenicznych

Joanna Najman, Paweł Mochalski, Jarosław Bielewski,  
Beata Grabowska – Polanowska, Ireneusz Śliwka

## Streszczenie

W pracy przedstawiona jest metoda oceny odporności systemów hydrologicznych na wpływy zanieczyszczeń antropogenicznych przy użyciu znaczników środowiskowych. Odporność systemów wód podziemnych na zanieczyszczenia antropogeniczne jest skorelowana z wiekiem wody, który można wyznaczyć metodami znaczników środowiskowych. W pracy opisano trzy układy pomiarowe do oznaczania stężeń gazów cieplarnianych: sześćofluorku siarki ( $\text{SF}_6$ ) i freonów F-11, F12 oraz gazów szlachetnych neonu (Ne), argonu (Ar) oraz helu (He). Pierwszy układ do pomiaru stężenia  $\text{SF}_6$  i freonów F-11 i F-12 składa się z chromatografu gazowego typu N504 zasilany jest gazem nośnym azotem o czystości 6.0. Wyposażony jest w dwie kolumny pakowane K1 i K2 pracujące w temperaturze  $60^\circ\text{C}$  z zastosowaniem systemu „back-flush” przełączania kolumn i w detektor wychwytu elektronów (ECD) produkcji IFJ PAN pracujący w temperaturze  $300^\circ\text{C}$ . Drugi układ do pomiaru stężenia gazów szlachetnych argonu i neonu, składa się z dwutorowego chromatografu gazowego typu Shimadzu. Wyposażony jest w dwie kolumny K4 i K5 pracujące w temperaturze  $30^\circ\text{C}$  i w detektory cieplnoprzewodnościowy (TCD) do analiz argonu i detektor helowy z wyładowaniem impulsowym (PDHID) do analiz neonu. Chromatograf ten zasilany jest gazem nośnym helem 6.0 w torze detektora PDHiD oraz w torze detektora TCD. Trzeci układ do pomiaru stężenia helu, składa się z chromatografu gazowego wyposażonego w detektor cieplnoprzewodnościowy TCD oraz trzy kolumny pakowane wypełnione sitem cząsteczkowym typu 5A i węglem aktywnym. Gazem nośnym w tym układzie jest argon 6.0.

Poziomy wykrywalności LOD dla poszczególnych układów pomiarowych dla badanych związków wynoszą:  $0,06 \text{ fmol/L}$  dla  $\text{SF}_6$ ,  $15 \text{ fmol/L}$  dla F-11,  $10 \text{ fmol/L}$  dla F-12,  $1,9 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3\text{STP/cm}^3$  dla Ne,  $3,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3\text{STP/cm}^3$  dla Ar oraz  $1,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3\text{STP/g}_{\text{H}_2\text{O}}$  dla He.

## Summary

In this study the method for evaluating resistance hydrogeological systems to anthropogenic pollution using environmental tracers is described. Resistance groundwater systems to anthropogenic pollution is correlated with the age of water, which can be determined by means of environmental tracers. This paper describes three measurement systems to determine the concentrations of greenhouse gases: sulfur hexafluoride ( $\text{SF}_6$ ) and chlorofluorocarbons F-11, F-12 and the noble gases neon (Ne) argon (Ar) and helium (He). The first system for measurements of the concentration of  $\text{SF}_6$ , F-11 and F-12 consists of a gas chromatograph, type N504 is supplied with nitrogen carrier gas with a purity of 6.0. It is equipped with two packed columns K1 and K2 running at  $60^\circ\text{C}$  with the use of the "back-flush" column switching and IFJ PAN production electron capture detector (ECD) operating at  $300^\circ\text{C}$ . Second means for measuring the concentration of the noble gases argon and neon, is composed of a dual Shimadzu gas chromatograph. It is equipped with two columns K4 and K5 operating at  $30^\circ\text{C}$  and thermalconductivity detector (TCD) for analysis of argon and helium detector with pulse discharge (PDHID) for analysis of neon. This chromatograph is powered by helium carrier gas 6.0 on the track of PDHiD detector and on the track of TCD detector. The third system measures the concentration of helium, consists of a gas chromatograph equipped with a TCD detector and three packed columns filled with molecular sieve type 5A and activated carbon. The carrier gas in this system is argon 6.0.

Detection limit, LOD for each measurement systems for the tested compounds are:  $0,06 \text{ fmol/L}$  for  $\text{SF}_6$ ,  $15 \text{ fmol/L}$  for F-11,  $10 \text{ fmol/L}$  for F-12,  $1,9 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3\text{STP/cm}^3$  for Ne,  $3,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3\text{STP/cm}^3$  for Ar and  $1,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3\text{STP/g}_{\text{H}_2\text{O}}$  for He.

## Spis treści

str.

Wstęp.....	4
1. Sposób wyznaczenia wieku wody podziemnej.....	6
2. Sposób wyznaczenia temperatury zasilania wody podziemnej i „nadmiaru powietrza”.....	10
3. Przewidywany zakres stężeń znaczników antropogenicznych w wodzie podziemnej.....	14
4. Oznaczanie stężenia znaczników antropogenicznych i gazów szlachetnych w fazie gazowej naczynia pomiarowego.....	15
4.1. Analiza SF <sub>6</sub> i freonów F-11, F-12.....	15
4.2. Analiza argonu i neonu.....	20
4.3. Analiza helu.....	21
5. Procedura pomiarowa znaczników.....	21
5.1. Naczynie pomiarowe i pobieranie próbek wody podziemnej.....	22
5.2. Ekstrakcja znaczników z próbki wody.....	24
5.3. Analiza znaczników antropogenicznych i gazów szlachetnych w fazie gazowej naczynia pomiarowego.....	25
5.4. Poziom wykrywalności znaczników antropogenicznych i gazów szlachetnych.....	31
6. Wnioski.....	31
7. Literatura.....	32

## Wstęp

Wody podziemne są jednym z bogactw naturalnych i stanowią ok. 30% światowych zasobów wody słodkiej. Ich jakość, określona składem chemicznym, decyduje o możliwości wykorzystania dla celów komunalnych. Budowa dużych obiektów przemysłowych czy elektrowni w tym elektrowni jądrowej, niesie w razie awarii zagrożenie w postaci skażenia wody. Odporność systemu wód podziemnych na zanieczyszczenia antropogeniczne jest skorelowana z wiekiem wody, im woda starsza tym system jest bardziej odporny na zanieczyszczenia. Wiekiem wody dla systemów dynamicznych (mobilnych) nazywamy czas, jaki upłynął od momentu pojawienia się wody na wejściu do systemu do momentu jej pojawienia się w miejscu pobierania czy pomiaru. Czas ten oznacza się za pomocą metod znacznikowych wg ściśle określonych procedur analitycznych i potem z uzyskanych danych wg modelowania matematycznego. Wody podziemne pierwszego poziomu to często wody współczesne (tzw. wody młode o wieku do ok.100 lat), zawierające na ogół jakiś składnik antropogeniczny wskazujący na ich całkowite bądź dominujące zasilanie w „erze przemysłowej”.

Skład chemiczny wód podziemnych, ich migracja, kontakty i wiek jest przedmiotem badań od wielu lat. Do badania dynamiki i wieku wód podziemnych wykorzystuje się związki chemiczne, zwane znacznikami, w postaci cieczy lub gazów łatwo mierzalnych w próbkach wody. Podstawowym warunkiem, jaki powinien spełniać idealny znacznik, jest jego pełna reprezentatywność dla badanego układu. Równocześnie jednak, znacznik musi się wyróżniać specyficzną cechą, dzięki której można go łatwo wykrywać, a także oznaczać ilościowo nawet przy jego śladowych stężeniach. Znacznik powinien także posiadać cechy, które umożliwiłyby mu zachowanie się identyczne jak badana woda. Można wyróżnić znaczniki naturalne takie jak tryt ( $^3\text{H}$ ) czy gazy szlachetne, oraz znaczniki antropogeniczne takie jak związki halogenopochodne i sześćiofluorek siarki  $\text{SF}_6$ .

Do znaczników naturalnych zaliczyć można gazy szlachetne, takie jak hel (He), neon (Ne), krypton (Kr), ksenon (Xe), argon (Ar), izotopy pierwiastków wodoru ( $^3\text{H}$ ), tlenu ( $^{18}\text{O}$ ), węgla ( $^{14}\text{C}$ ) oraz szereg innych. Znaczniki antropogeniczne to takie, których występowanie w środowisku spowodowane jest działalnością człowieka. Do nich można zaliczyć halogenopochodne węglowodory (freony, zwłaszcza freon F-11 i F-12) oraz sześćiofluorek siarki ( $\text{SF}_6$ ).

Jednym ze znaczników naturalnych pozwalającym określić wiek wody podziemnej jest hel. Stężenie helu  $^4\text{He}$  w wodzie podziemnej może być dobrym znacznikiem do

datowania wód w granicach od setek lat do dziesiątek tysięcy lat [1, 2, 3].  $^4\text{He}$  może być stosowany także do datowania młodych wód o wiekach około 10 lat [4].

W metodzie helowej wykorzystuje się przyrost stężenia  $^4\text{He}$  w wodzie w wyniku naturalnego rozpadu promieniotwórczego niektórych pierwiastków szeregów uranowych i szeregu torowego. Do oceny wieku wód podziemnych stężenie  $^4\text{He}$  można zastąpić stężeniem całkowitego helu ( $^3\text{He} + ^4\text{He}$ ), gdyż stężenie  $^3\text{He}$  w wodach podziemnych jest na tyle niskie, że można je pominąć. Dlatego do oznaczania stężenia helu można zastosować metodę chromatografii gazowej (GC), która pozwala na pomiar całkowitego stężenia helu.

Poprawne stosowanie znaczników środowiskowych jak również helu w hydrogeologii dla celów datowania, wymaga znajomości temperatury zasilania systemu i tzw. „nadmiaru powietrza”. Znajomość nadmiaru powietrza pozwala na konieczną korektę mierzonego stężenia znaczników w wodzie. Obydwa parametry można wyznaczyć przez pomiar stężenia argonu i neonu w wodzie podziemnej [5].

Tryt ( $^3\text{H}$ ), radioaktywny izotop wodoru, jest idealnym znacznikiem do badań mieszania się i przepływu wód podziemnych. Czas połowicznego zaniku trytu ( $t_{1/2} = 12,32$  lat [6] oraz jego zwiększająca się produkcja w czasach wzmożonych prób termojądrowych w atmosferze, stwarzały z trytu związek idealny do studiowania procesów, które zachodzą w przedziale czasu mniejszym niż 100 lat [7]. Woda zawierająca w cząsteczce atom  $^3\text{H}$ , podlega tym samym procesom jak woda zawierająca zwykły atom wodoru. Z tego powodu tryt jest jednym z najczęściej wykorzystywanym znacznikiem w badaniach hydrologicznych [8, 9].

Z początkiem lat 50-tych ubiegłego wieku, stężenie trytu w wodzie opadowej zaczęło wzrastać z powodu testów termojądrowych w atmosferze, a wzmożenie tych testów na początku lat 60-tych spowodowało wzrost stężenia  $^3\text{H}$  w wodzie opadowej nawet o trzy rzędy wielkości ponad stężenie naturalne [10]. Stężenia te zależą między innymi od szerokości geograficznej, odległości od oceanu i pory roku [11]. Stężenie trytu w wodach opadowych obecnie zmniejsza się i zbliża do stężenia naturalnego, występującego przed erą prób termojądrowych. Z tego powodu poszukuje się innych znaczników, które mogą zastąpić metodę trytową lub uzupełnić uzyskane dane pomiarowe. Takimi znacznikami mogą być freony i  $\text{SF}_6$ , które znalazły już zastosowanie w badaniach hydrologicznych.

Szczególnie ten ostatni związek znalazł zastosowanie w datowaniu wód podziemnych w USA [12], Szwajcarii [13], Niemczech [14] i w Wielkiej Brytanii [15]. Z powodu szybkiego wzrostu jego stężenia (około 7% rocznie), znanej historii przebywania  $\text{SF}_6$  w atmosferze, względnej stabilności w glebie oraz prostych metod analitycznych,  $\text{SF}_6$  wydaje

się być idealnym znacznikiem do datowania młodych wód podziemnych. Również freony są stosowane w badaniach hydrologicznych i hydrogeologicznych prowadzonych w wielu ośrodkach na świecie, jak na przykład w USA [16, 17], Szwajcarii [18, 19], Wielkiej Brytanii [20], Niemczech [21] i w Szwecji [22].

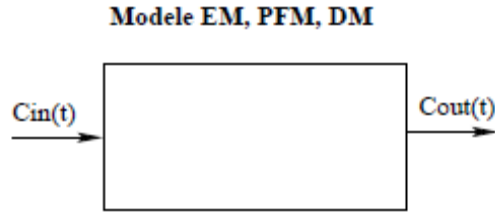
Ciągłe pomiary stężenia freonów i SF<sub>6</sub> w atmosferze prowadzone są w wielu stacjach badawczych na całym świecie. Stężenie freonów (miedzy innymi F-11 i F-12) mierzone jest na północnej półkuli w Adrigole (52°N, 10°W) od 1978 do 1983 roku, w Mace Head (53°N, 10°W) od 1987, na Przylądku Meares (45°N, 124°W) od 1979 do 1989 i w Trynidad Head (41°N, 124°W) od 1995, natomiast na półkuli południowej w stacji na Przylądku Grim (41°S, 145°E) od 1978 [23]. SF<sub>6</sub> monitorowany jest między innymi w stacji na Przylądku Grim [24]. Badania te mają na celu śledzenie zmian stężenia wspomnianych gazów na obu półkulach. Obecnie stężenia freonów F-11 i F-12 w atmosferze maleją (patrz rysunek 2), co jest skutkiem międzynarodowych postanowień ograniczających produkcję i wykorzystywanie freonów.

Dane z ciągłych pomiarów stężeń atmosferycznych są wykorzystywane, jako funkcje wejścia znaczników do układu atmosfera – woda powierzchniowa. Dane te stanowią także odniesienie dla hydrologicznych modeli matematycznych [24]. Ciągłe pomiary freonów F-11 i F-12, oraz SF<sub>6</sub>, prowadzone są również w Zakładzie Fizykochemii Ekosystemów, Instytutu Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie od 1997 roku [25, 26]. W Zakładzie Fizykochemii Ekosystemów opracowywane są także metody wykorzystania tych związków, jako znaczników antropogenicznych w badaniach hydrogeologicznych [27, 28, 29].

Stężenie freonów F-11, F-12 i SF<sub>6</sub> w próbkach wody podziemnej dokonuje się metodą chromatografii gazowej z detektorem wychwytu elektronów (ECD) [30], natomiast pomiar stężenia gazów szlachetnych, niezbędnego do określenia współczynników korekcyjnych, realizowany jest w innych krajach metodami spektrometrycznymi. W zbudowanych w IFJ PAN w Krakowie stanowiskach pomiarowych zastosowano chromatograficzną metodę pomiaru gazów szlachetnych w wodach podziemnych. Tak, więc zarówno znaczniki antropogeniczne jak i gazy szlachetne Ar, Ne i He oznaczane są metodą chromatograficzną.

## **1. Sposób wyznaczenia wieku wody podziemnej**

Związek matematyczny między stężeniem znacznika na wejściu  $C_{in}(t)$  i wyjściu  $C_{out}(t)$  systemu hydrologicznego (przedstawionego schematycznie na rysunku 1), a wiekiem wody  $\tau$  obrazuje równanie całkowe (1).



Rys.1 Ogólny schemat systemu hydrologicznego z funkcjami wejścia  $C_{in}(t)$  i wyjścia  $C_{out}(t)$  stężenia znacznika [1].

Wiekem wody dla systemów dynamicznych (mobilnych) nazywamy czas, jaki upłynął od momentu pojawienia się wody na wejściu do systemu do momentu jej pojawienia się w miejscu pomiaru. Czas ten wyznacza się za pomocą metod znacznikowych wg ściśle określonych procedur analitycznych i potem z uzyskanych danych wg modelowania matematycznego wg wzoru (1) postaci [1]:

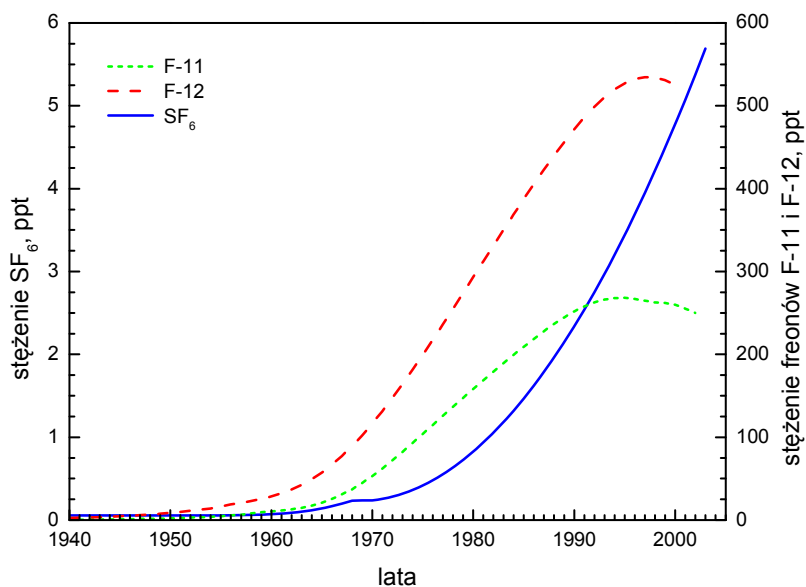
$$C(t) = \int_0^{\infty} C_{in}(t-\tau) g(\tau) \exp(-\lambda\tau) d\tau, \quad (1)$$

gdzie:  $t$  jest czasem kalendarzowym,  $\tau$  jest czasem przepływu tzw. wiekiem strugi wody,  $g(\tau)$  jest funkcją odpowiedzi systemu tzw. funkcja rozkładu czasów przebywania zależna od postaci modelu matematycznego przepływu znacznika w systemie tj. EM – model eksponencjalny, PFM- model tłokowy, DM – model dyspersyjny,  $\lambda$  jest stałą rozpadu w przypadku znaczników promieniotwórczych.

Na rysunku 2 przedstawiono wzrost stężenia  $SF_6$ , freonu F-11 i F-12 od lat sześćdziesiątych ubiegłego wieku. Dane te służą do wyznaczenia wieku wody. Wymienione atmosferyczne gazy antropogeniczne ulegają rozpuszczeniu w wodzie. Ich stężenie w wodzie ustala się w określonej temperaturze w wyniku równowagi termodynamicznej. Woda powierzchniowa o określonej zawartości znacznika przedostaje się do wód podziemnych. Określenie wieku wody podziemnej polega na porównaniu zmierzonego stężenia znacznika w wodzie podziemnej ze stężeniem równowagowym, jakie występowało w określonej temperaturze w kontakcie z atmosferą.

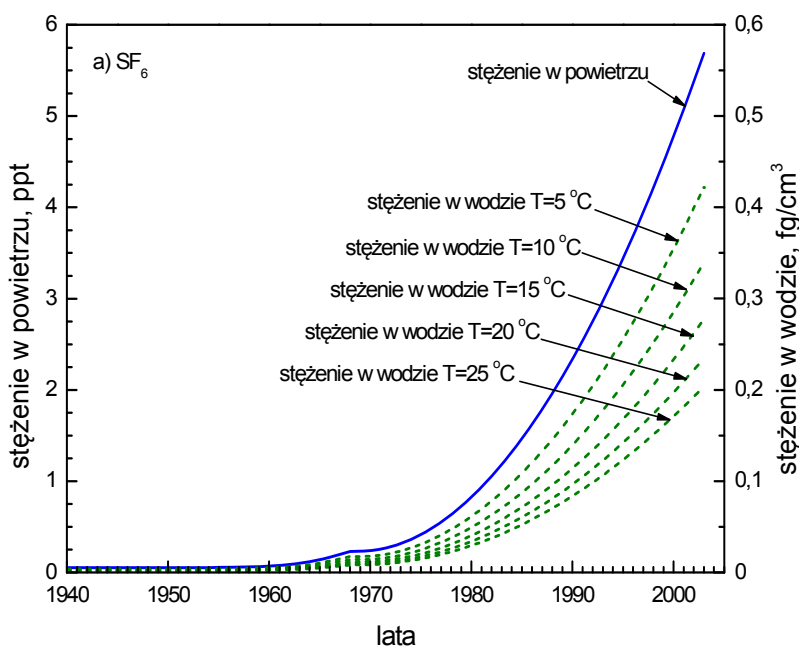
Stężenie znacznika w wodzie ( $C_L$ ,  $g/cm^3_{H_2O}$ ) zależy od jego stężenia w atmosferze ( $C_G$ ,  $g/cm^3$ ), od wartości stałej podziału ( $K_{LG}$ ), której wartość zależy od rodzaju gazu i temperatury wody. Stężenie to określa zależność:

$$C_L = K_{LG} C_G. \quad (2)$$



Rys. 2. Wzrost stężenia SF<sub>6</sub>, freonu F-11 i freonu F12 w atmosferze.

Na rysunku 3 przedstawiono zależność stężenia SF<sub>6</sub> w wodzie od jej temperatury, a na rysunku 4 przedstawiono zależność współczynnika podziału  $K_{LG}$  od temperatury dla SF<sub>6</sub>, freonu F-11 i F-12.

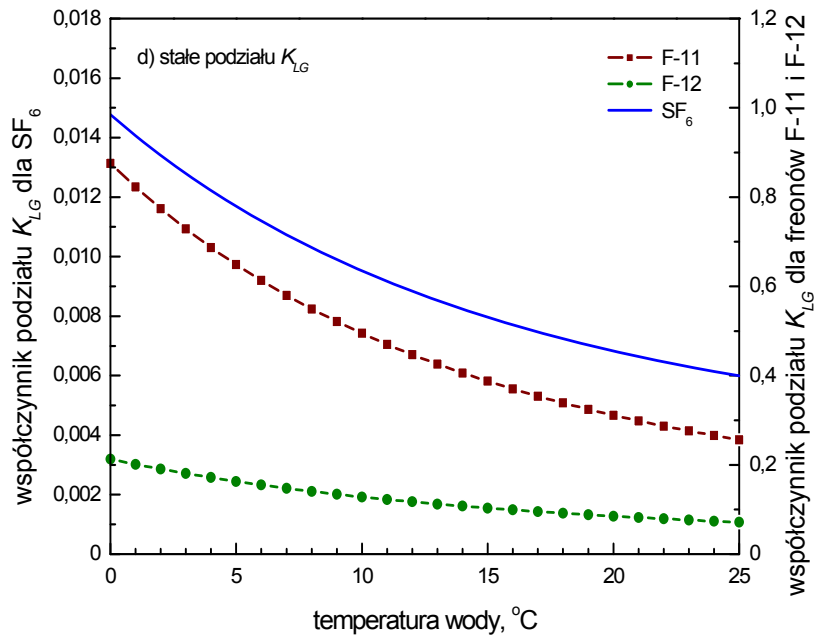


Rys.3. Zależność stężenia SF<sub>6</sub> w wodzie od jej temperatury.

Mierząc stężenie określonego znacznika w wodzie podziemnej o określonej temperaturze i znając wartość współczynnika podziału ( $K_{LG}$ ) dla tej temperatury, można określić stężenia znacznika w atmosferze, jakie występowało podczas zasilania wody podziemnej. Znając to

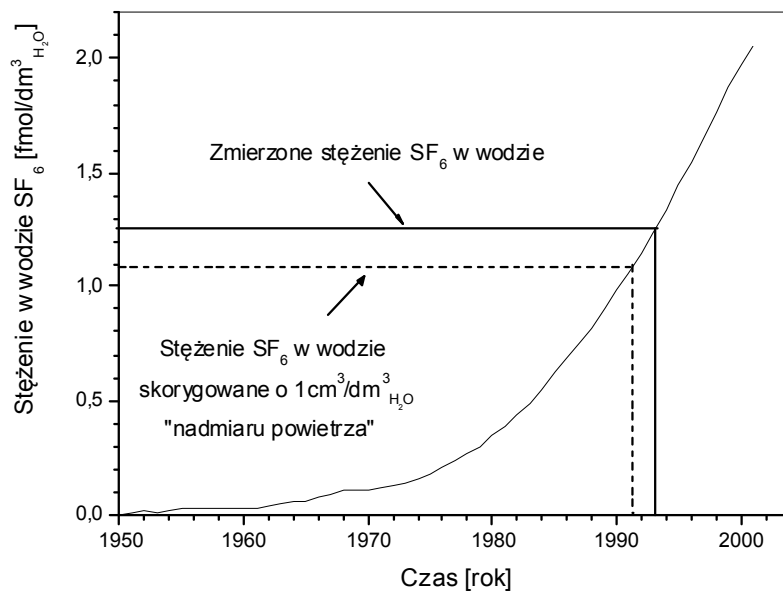


stężenie (z rysunku 2), można określić czas, jaki upłynął od wprowadzenia wody powierzchniowej do wody podziemnej do dzisiaj, a więc wiek wody.



Rys.4. Zależność współczynnika podziału  $K_{LG}$  od temperatury wody dla  $SF_6$ , freonu F-11 i F-12.

Znacznik może dostawać się do wody podziemnej z wodą powierzchniową, ale również przez rozpuszczanie się powietrza uwięzionego w strefie nienasyconej. Zjawisko to występuje, gdy lustro wody podziemnej ulega wahaniom sezonowym.



Rys. 5. Sposób uwzględnienia wpływu „nadmiaru powietrza” na określenie wieku wody podziemnej.

Należy więc od zmierzonego stężenia znacznika w wodzie podziemnej odjąć stężenie znacznika wprowadzone wraz z rozpuszczonym powietrzem. Na rysunku 5 przedstawiono sposób uwzględnienia tej poprawki, gdzie linią ciągłą przedstawiono stężenia SF<sub>6</sub> w wodzie o temperaturze 9°C będącej w równowadze z atmosferą w latach 1950 – 2000. W celu określenia wieku badanej wody zmierzone stężenie sześćciufluorku siarki jest porównywane z wyliczoną krzywą równowagową pełniącą tu rolę krzywej odniesienia. W przypadku, gdy w badanej wodzie znajduje się „nadmiar powietrza” zmierzone stężenie jest zawyżone i takie porównanie da wiek zaniżony. Odejmując od zmierzonego stężenia składowej pochodzącej z „nadmiaru powietrza” można skorygować wartość stężenia SF<sub>6</sub> i uzyskać prawidłowy wiek wody. To dodatkowe stężenie znacznika można wyznaczyć przez pomiar tak zwanego „nadmiaru powietrza”.

## 2. Sposób wyznaczenia temperatury zasilania wody podziemnej i „nadmiaru powietrza”

„Nadmiar powietrza,, można oznaczyć przez pomiar stężenia gazów szlachetnych w wodzie, np. przez pomiar stężenia argonu i neonu [5]. Zakładając, że gaz szlachetny nie jest produkowany w wodzie, co można założyć dla Ar i Ne, jego stężenie w wodzie określają warunki równowagi termodynamicznej. Zmierzone stężenia wymienionych gazów wyższe od wynikających z równowagi termodynamicznej dowodzą o rozpuszczeniu się dodatkowego powietrza w wodzie podziemnej. To dodatkowe powietrze określa się zwykle metodą graficzną przedstawioną na rysunku 6.

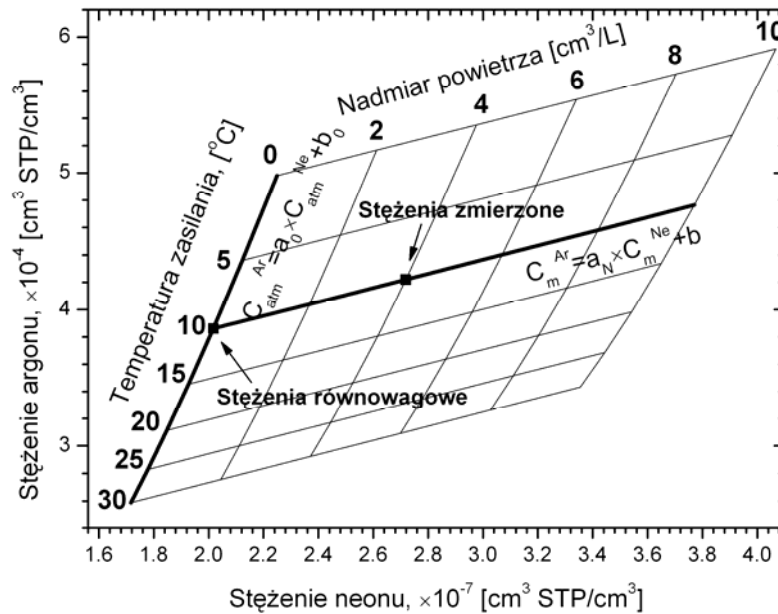
Na wykresie zależności stężenia argonu od neonu w wodzie punkty odpowiadające teoretycznym stężeniom równowagowym obliczonym dla różnych temperatur zasilania i normalnego ciśnienia atmosferycznego tworzą linię prostą o równaniu:

$$C_{atm}^{Ar} = a_0 \cdot C_{atm}^{Ne} + b_0, \quad (3)$$

gdzie:  $C_{atm}^{Ar}$  i  $C_{atm}^{Ne}$  – stężenia równowagowe w wodzie odpowiednio Ar i Ne.

W przypadku braku składowej nadmiaru powietrza punkty pomiarowe układają się na prostej równowagowej, a ich położenie określa temperaturę w czasie zasilania. Obecność nadmiaru

powietrza powoduje przesunięcia punktów pomiarowych w kierunku wyższych stężeń argonu i neonu.



Rys. 6. Ilustracja graficznej metody wyznaczenia temperatury zasilania wody podziemnej i „nadmiaru powietrza”.

Przesunięcie to odbywa się wzdłuż prostych o takim samym nachyleniu (rys. 6):

$$C_m^{Ar} = a_{NP} \cdot C_m^{Ne} + b, \quad (4)$$

Wartości współczynników  $a_0$  i  $a_{NP}$ , oraz wyrazu wolnego  $b_0$  podano w tabeli 1.

Tabela 1. Wartości współczynników kierunkowych  $a_0$  i  $a_{NP}$ , oraz wyrazu wolnego  $b_0$ .

Metoda	$a_0$	$b_0$	$a_{NP}$
Ar/Ne	4491,3	$-5,2 \cdot 10^{-4}$	513,76

Obliczeń temperatury zasiania (NGT – Noble Gas Temperature) i ilości nadmiaru powietrza dla badanych ujęć wód podziemnych można dokonywać zakładając zaniedbywanie mały wpływ zasolenia wody na wartości stężeń równowagowych ( $S = 0\%$ ). Zmierzone w badanych ujęciach wodnych stężenia neonu i argonu normalizuje się do ciśnienia normalnego z wykorzystaniem wzoru (4) i przyjętej wysokości zasilania, a następnie nanosi się na wykres zależności stężenia argonu od neonu. Dla każdego ujęcia wyznacza się współczynnik kierunkowy prostej (4) według wzoru:

$$b = C_m^{Ar} - a_{NP} \cdot C_m^{Ne}, \quad (5)$$

gdzie:  $C_m^{Ar}$  i  $C_m^{Ne}$  – zmierzone stężenia Ar i Ne w próbce wody.

Składowe równowagowe  $C_{atm}^{Ar}$ ,  $C_{atm}^{Ne}$  wyznacza się z wzorów (6) i (7), znajdując punkt przecięcia prostej równowagowej (3) z prostą przesunięcia punktów spowodowanego nadmiarem powietrza (4):

$$C_{atm}^{Ne} = \frac{b - b_0}{a_0 - a_{NP}}, \quad (6)$$

$$C_{atm}^{Ar} = C_{atm}^{Ne} \cdot a_0 + b_0. \quad (7)$$

Temperaturę NGT oblicza się metodami numerycznymi poprzez podstawienie uzyskanej wartości  $C_{atm}^{Ar}$  do wzoru podanego przez Weissa [31, 32]:

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

gdzie:  $T$  – temperatura wody [K],

$S$  – zasolenie [‰],

$A_1 \dots A_4, B_1 \dots B_3$  – współczynniki zależne od rodzaju gazu (tabela 2).

Tabela 2. Współczynniki pozwalające na obliczenie stężeń równowagowych Ar i Ne w  $\text{cm}^3 / \text{dm}^3_{\text{H}_2\text{O}}$  [31, 32].

Gaz	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$B_1$	$B_2$	$B_3$
Ne	-160,263	211,0969	132,1657	-21,3165	-0,1222883	0,077055	-0,0125568
Ar	-173,5146	245,451	141,8222	-21,802	-0,034474	0,014934	-0,0017729

Wzór Weissa podaje stężenia równowagowe dla normalnego ciśnienia atmosferycznego. Dlatego, gdy rzeczywiste ciśnienie jest różne od normalnego konieczna jest poprawka uwzględniająca wpływ tej różnicy:

$$C_{atm}(T, S, P) = C_{atm}(T, S) \cdot \frac{(P - p_{H_2O}(T))}{(P_0 - p_{H_2O}(T))}, \quad (9)$$

gdzie:  $P$  – ciśnienie atmosferyczne [Pa],

$P_0$  – ciśnienie normalne [Pa],

$p_{H_2O}(T)$  - ciśnienie pary wodnej [Pa],

$C_{atm}(T, S)$  - stężenie równowagowe przy ciśnieniu normalnym.

W praktyce w badaniach wód podziemnych średnie ciśnienie panujące na obszarze zasilania można oszacować na podstawie wysokość położenia obszaru zasilania [33]:

$$P = P_0 \cdot \left( \frac{288,15}{288,15 - 0,0065 \cdot H} \right)^{-5,255877}, \quad (10)$$

gdzie:  $P_0$  – ciśnienie normalne,  $H$  – wysokość obszaru zasilania nad poziomem morza [m].

Składową nadmiaru powietrza  $C_{np}^{Ne}$  wyznacza się z różnicy pomiędzy zmierzonym stężeniem Ne ( $C_m^{Ne}$ ) a równowagowym obliczonym w opisany powyżej sposób. Uzyskane  $C_{np}^{Ne}$  to masa neonu, która dostała się do jednostki objętości wody poprzez rozpuszczenie nadmiarowego powietrza. W celu wyznaczenia ilości nadmiaru powietrza ( $A$ ) stężenie  $C_{np}^{Ne}$  konwertuje się na objętość powietrza, która zawiera taką samą ilość neonu w temperaturze równej wyliczonej wartości NGT:

$$A = \frac{C_m^{Ne} - C_{atm}^{Ne}}{z^{Ne}} \cdot \frac{T}{T_0} \cdot 1000, \quad (11)$$

gdzie:  $C_m^{Ne}$  – zmierzone stężenie neonu lub azotu,

$z^{Ne}$  – ułamek molowy neonu w powietrzu,

$T$  – temperatura NGT,

$A$  – nadmiar powietrza w jednostkach  $\text{cm}^3 / \text{dm}^3_{\text{H}_2\text{O}}$ .

Stosując najprostszy model powstawania nadmiaru powietrza (Total Dissolution Model – TD model), składową stężenia gazu w wodzie podziemnej wynikającą z obecności nadmiaru powietrza można wyrazić wzorem:

$$C_{np}(A) = A \cdot z_i, \quad (12)$$

gdzie:  $z_i$  - ułamek objętościowy gazu w powietrzu.

Total Dissolution Model zakłada całkowite rozpuszczanie pęcherzyków powietrza i izolację wody od atmosfery po tym procesie. W takim wypadku skład „wstrzykniętego” powietrza jest identyczny ze składem powietrza glebowego i pozostaje stały w czasie [5, 34].

W innym modelu CE (Closed-system Equilibrium) [5, 34] układ powietrze-woda traktuje się jako zamknięty odizolowany system. Przyjmuje się, że dochodzi jedynie do częściowego rozpuszczania uwieczonych pęcherzyków powietrza i wytworzenia nowego stanu równowagi termodynamicznej pomiędzy uwieczonym powietrzem, a wodą w warunkach podwyższonego ciśnienia hydrostatycznego. Współczynnikiem określającym stopień rozpuszczenia uwieczonego powietrza jest parametr  $F$  wyrażony wzorem (13):

$$F = 1 + \frac{A}{1000 \cdot K_{LG}(T)}, \quad (13)$$

gdzie:  $A$  – nadmiar powietrza w jednostkach  $\text{cm}^3 / \text{dm}^3_{\text{H}_2\text{O}}$ ,

$K_{LG}$  – stała podziału znacznika pomiędzy fazę gazową i wodę w temperaturze NGT .

Znajomość nadmiaru powietrza i temperatury zasilania systemów wód podziemnych umożliwia skorygowanie stężenia znacznika przez podzielenie przez parametr  $F$  wg wzoru (13) i tym samym skorygowanie wieku wody w sposób przedstawiony na rysunku 5.

Tak, więc określenie wieku wody podziemnej wymaga pomiaru stężenia znacznika i pomiaru stężenia, co najmniej dwóch gazów szlachetnych nie emitowanych przez złożę zawierające wodę.

### **3. Przewidywany zakres stężeń znaczników antropogenicznych w wodzie podziemnej**

Stężenie  $\text{SF}_6$ , freonu F-11 i F-12 w powietrzu wynoszą obecnie odpowiednio około 8,4 ppt, 260 ppt i 550 ppt, co po przeliczeniu daje  $53 \text{ fg/cm}^3_{\text{pow}}$  dla  $\text{SF}_6$ ,  $1440 \text{ fg/cm}^3_{\text{pow}}$  dla freonu F-11 i  $2570 \text{ fg/cm}^3_{\text{pow}}$  dla freonu F-12. Obecne stężenia w wodzie powierzchniowej wynoszą  $0,32 \text{ fg/cm}^3_{\text{H}_2\text{O}}$  dla  $\text{SF}_6$ ,  $730 \text{ fg/cm}^3_{\text{H}_2\text{O}}$  dla freonu F-11 i  $360 \text{ fg/cm}^3_{\text{H}_2\text{O}}$  dla freonu F-12. Ale w roku 1950 stężenia tych gazów wynosiły: 0,054 ppt  $\text{SF}_6$ , 12 ppt F-11 i 8,6 ppt F-12. Stężenie tych gazów w wodzie powierzchniowej wynosiło:  $0,0032 \text{ fg/cm}^3_{\text{H}_2\text{O}}$  dla  $\text{SF}_6$ ,  $7 \text{ fg/cm}^3_{\text{H}_2\text{O}}$  dla F-11 i  $8 \text{ fg/cm}^3_{\text{H}_2\text{O}}$  dla F-12.

Porównując obecne stężenia wymienionych związków w wodzie i w 1950 roku uzyskujemy zakres stężeń znaczników, jakie powinien układ pomiarowy chromatografu

mierzyć. Zakres ten wynosi od 0,003 do 0,4  $\text{fg}/\text{cm}^3_{\text{H}_2\text{O}}$  dla  $\text{SF}_6$ , 0,8 do 1500  $\text{fg}/\text{cm}^3_{\text{H}_2\text{O}}$  dla freonu F-11 i od 0,5 do 3000  $\text{fg}/\text{cm}^3_{\text{H}_2\text{O}}$  dla freonu F-12. Poziom wykrywalności detektora wychwytu elektronów zasilanego napięciem impulsowym o stałej częstotliwości, dla próbki gazowej, wynosi 10  $\text{fg}/\text{cm}^3$  dla  $\text{SF}_6$ , 50  $\text{fg}/\text{cm}^3$  dla freonu F-11, 120  $\text{fg}/\text{cm}^3$  dla freonu F-12. Wynika stąd konieczność wzbogacania próbki. Do oznaczenia  $\text{SF}_6$  w wodzie podziemnej koniecznym jest pobranie próbki wody o objętości, co najmniej 2000  $\text{cm}^3$  i z takiej objętości należy ekstrahować próbkę gazową. Uzyskuje się wówczas wymagany poziom wykrywalności  $\text{SF}_6$  i freonów.

Minimalne stężenia neonu i argonu w wodzie podziemnej wynoszą odpowiednio  $10^{-10}$   $\text{g}/\text{cm}^3_{\text{H}_2\text{O}}$  dla neonu i  $10^{-7}$   $\text{g}/\text{cm}^3_{\text{H}_2\text{O}}$  dla argonu. Stężenia te mogą być tylko większe od podanych i związane są z ilością powietrza zawartego w wodzie.

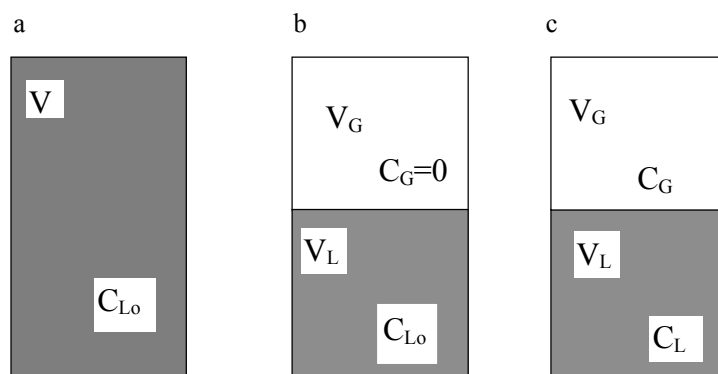
#### **4. Oznaczanie stężenia znaczników antropogenicznych i gazów szlachetnych w fazie gazowej naczynia pomiarowego**

##### **4.1. Analiza $\text{SF}_6$ i freonów F-11, F-12**

Stężenie  $\text{SF}_6$  i freonów w wodach powierzchniowych jest ponad 100 razy niższe od stężenia atmosferycznego i zależy od temperatury wody. Stężenie  $\text{SF}_6$  w wodach podziemnych będzie zależało od wieku wody i będzie dużo niższe od stężenia w wodach powierzchniowych. Do analizy  $\text{SF}_6$  i freonów w próbkach wody stosuje się chromatograf gazowy wyposażony w detektor wychwytu elektronów (ECD) charakteryzujący się poziomem wykrywalności rzędu 10  $\text{fg}$   $\text{SF}_6$ .

Mimo tak niskiej wykrywalności detektora wychwytu elektronów pomiar stężenia  $\text{SF}_6$  w wodach podziemnych wymaga jego wydzielenia z próbki wody o objętości, co najmniej 2 litrów. Stosując metodę analizy fazy nadpowierzchniowej (head space) do wydzielenia  $\text{SF}_6$  z wody uzyskuje się poziom wykrywalności rzędu 0,003  $\text{fg}$   $\text{SF}_6/\text{cm}^3$   $\text{H}_2\text{O}$ .

Ideę metody wydzielenia  $\text{SF}_6$  z wody metodą analizy fazy nadpowierzchniowej przedstawiono na rysunku. 7.



Rys. 7. Schemat naczynia pomiarowego i procedura realizacji metody „head space”  
 a - pobrana próbka wody, b - stworzenie przestrzeni „head space”,  
 c - stan równowagi termodynamicznej [35].

Bilans masy  $SF_6$  w wodzie przed i po ustaleniu się równowagi termodynamicznej określa równanie:

$$C_{Lo} V_L = C_G V_G + C_L V_L, \quad (14)$$

gdzie:  $C_{Lo}$  - stężenie  $SF_6$  w wodzie w naczyniu przed ustaleniem się równowagi termodynamicznej,  $g/cm^3_{H_2O}$ ,

$C_G$  i  $C_L$  - stężenie  $SF_6$  w fazie gazowej ( $g/cm^3$ ) i w wodzie ( $g/cm^3_{H_2O}$ ) po ustaleniu się równowagi termodynamicznej,

$V_G$  i  $V_L$  objętość fazy gazowej ( $cm^3$ ) i wody ( $cm^3_{H_2O}$ ) w naczyniu.

Oznaczając stałą podziału dla  $SF_6$  pomiędzy fazę gazową i wodę przez:  $K_{LG} = C_L/C_G$  oraz stosunek objętości fazy gazowej do objętości wody w naczyniu przez:  $r = V_G/V_L$  i wstawiając do równania (14) otrzymamy zależność między początkowym stężeniem  $SF_6$  ( $C_{Lo}$ ) w próbce wody, a mierzonym stężeniem  $SF_6$  ( $C_G$ ) w fazie gazowej po ustaleniu się równowagi termodynamicznej, które po przekształceniach ma postać [35]:

$$C_{Lo} = C_G (K_{LG} + r). \quad (15)$$

Wzór (15) stanowi podstawę obliczeń ilościowych stężenia  $SF_6$  w pobranych próbkach wód podziemnych. Chromatograficzne oznaczenie stężenia  $SF_6$  ( $C_G$ ) w fazie gazowej pozwala przy znajomości parametrów  $r$  i  $\alpha$  na bezpośrednie wyznaczenie ze wzoru (14) stężenia  $SF_6$  ( $C_{Lo}$ ) w próbce wody.

Oznaczenie  $SF_6$  w fazie gazowej naczynia pomiarowego, uzyskanej w ekstrakcji metodą fazy nadpowierzchniowej, wymaga wzbogacenia. Proces ten dokonuje się w pułapce wypełnionej kulkami szklanymi umieszczonej w pojemniku z ciekłym azotem. Znana objętość gazu zostaje zassana przez pułapkę z pipety przez odpompowane uprzednio naczynie referencyjne. Niskie ciśnienie w pułapce zapobiega adsorpcji dużej ilości tlenu i azotu



w pułapce. Objętość przepuszczonego gazu przez pułapkę oblicza się z różnicy ciśnienia gazu w naczyniu referencyjnym. Po tym procesie podgrzewa się pułapkę do temperatury 100°C, a uwolnione składniki próbki wprowadza się do chromatografu gazowego.

Stężenie znaczników w fazie gazowej naczynia pomiarowego określa zależność:

$$C_G = \frac{C_L}{K_{LG} + r}, \quad (16)$$

gdzie  $r$  jest stosunkiem objętości fazy gazowej ( $V_G$ ) do objętości fazy ciekłej ( $V_L$ ) w naczyniu pomiarowym podczas ekstrakcji;  $r = V_G/V_L$  [35, 36].

Objętość naczynia ( $V$ ) musi być tak dobrana aby dla określonej wartości parametru  $r$  i wartości współczynnika podziału  $K_{LG}$  dla danego związku uzyskać wymaganą wykrywalność. O doborze tych parametrów decyduje znacznik o najniższym stężeniu w wodzie podziemnej, czyli SF<sub>6</sub>

Optymalną wartość parametru  $r$  można wyznaczyć ze wzoru [37]:

$$r = \sqrt{K_{LG}}. \quad (17)$$

Natomiast optymalną objętość fazy gazowej w naczyniu pomiarowym określa wzór [37]:

$$V_G = V \times \frac{\sqrt{K_{LG}}}{1 + \sqrt{K_{LG}}}. \quad (18)$$

W temperaturze ekstrakcji SF<sub>6</sub> wynoszącej 20°C (w laboratorium), stała podziału  $K_{LG}$  dla SF<sub>6</sub> wynosi 0,007, a parametr  $r$  określony wzorem (17) przyjmuje wartość 0,082. Dla tej wartości parametru  $r$  i naczynia pomiarowego o objętości 2900 cm<sup>3</sup>, optymalna objętość fazy gazowej wynosi 218 cm<sup>3</sup>.

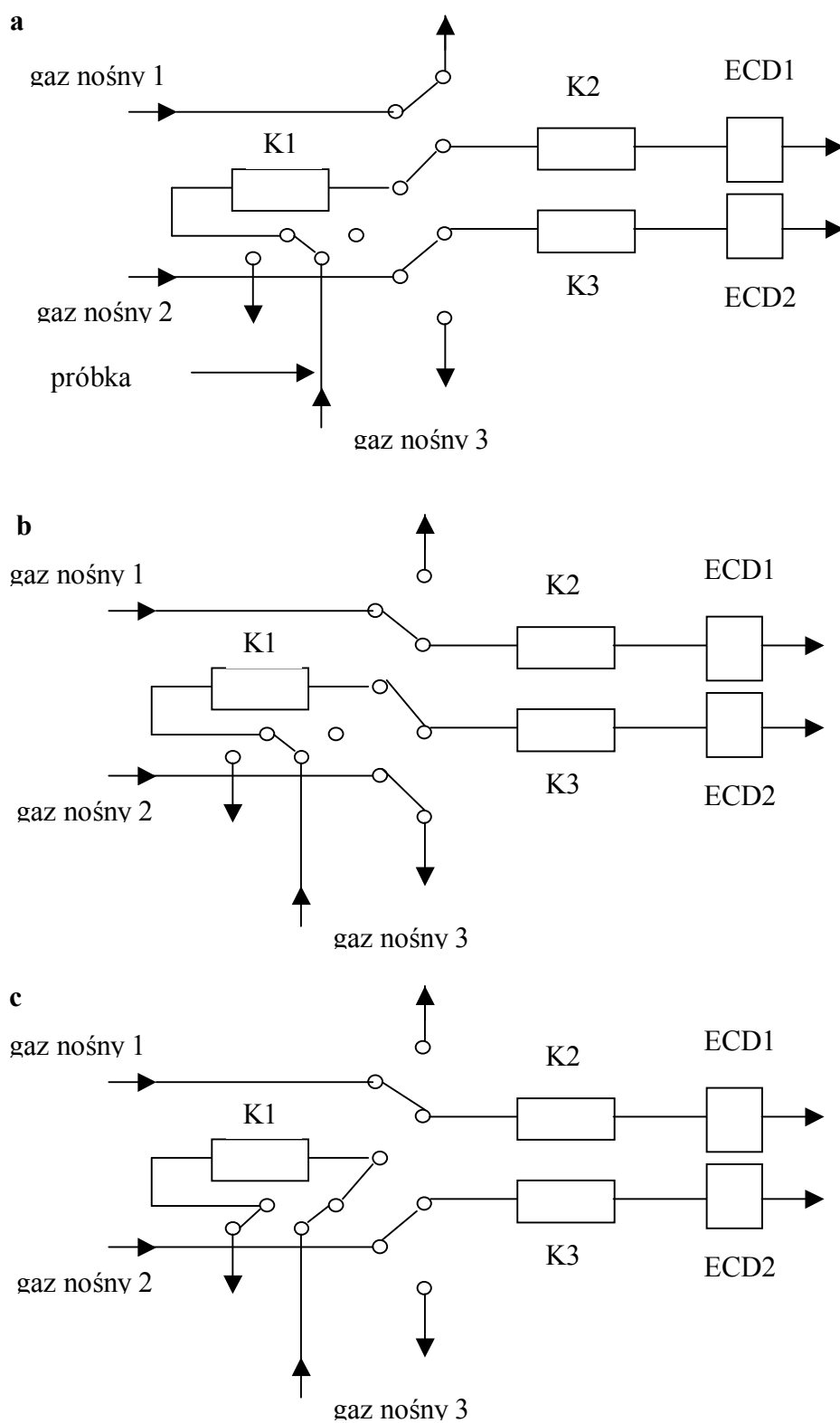
Ze wzoru (16) możemy określić stężenie SF<sub>6</sub> w fazie gazowej naczynia pomiarowego dla najniższego stężenia w wodzie w latach 50-tych ubiegłego wieku, wynoszącego 0,0032 fg/cm<sup>3</sup>. Dla naczynia pomiarowego o objętości 2900 cm<sup>3</sup> i parametru  $r = 0,082$  stężenie SF<sub>6</sub> w fazie gazowej wyniesie 0,04 fg/cm<sup>3</sup>. Wprowadzając całą objętość fazy gazowej z naczynia pomiarowego do pułapki, a następnie do chromatografu, wprowadzimy masę równą 8,8 fg SF<sub>6</sub>. Uzyskany sygnał dla SF<sub>6</sub> będzie 3,6 razy wyższy od poziomu wykrywalności detektora ECD i prawie 9 razy wyższy od amplitudy szumów układu pomiarowego.

Stałe podziału  $K_{LG}$  dla freonu F-11 i F-12 w temperaturze 20°C wynoszą odpowiednio 0,31 i 0,085. Obliczone ze wzoru (16) stężenia tych związków w fazie gazowej naczynia pomiarowego (dla lat 50-tych ubiegłego wieku) wyniosą: 20 fg/cm<sup>3</sup> dla F-11 i 44 fg/cm<sup>3</sup> dla F-12. Wprowadzenie do pułapki całej objętości fazy gazowej z naczynia pomiarowego spowoduje wprowadzenie do chromatografu 4400 fg freonu F-11 i 9700 fg freonu F-12. Są to ilości wielokrotnie wyższe od poziomu wykrywalności detektora ECD. Stężenia tych związków w młodszych wodach podziemnych będą wielokrotnie wyższe od powyżej oszacowanych dla 1950 roku.

Tak, więc w analizowanej próbce mamy SF<sub>6</sub> o bardzo niskim stężeniu i freony o wysokim stężeniu. Ponadto w próbce gazu ekstrahowanych z naczynia pomiarowego znajduje się wiele innych związków, które nie mają znaczenia w prowadzonych badaniach a ich analiza mogłaby znacznie wydłużyć czas analizy. Z tego powodu opracowano układ pomiarowy składający się z dwóch torów pomiarowych. W jednym analizowany jest SF<sub>6</sub>. W torze tym zastosowano detektor wychwyty elektronów własnej konstrukcji, pracujący w systemie stałej częstości impulsów zasilających, co zapewnia najniższą wykrywalność tego związku. W drugim torze analizowane są freony F-11 i F-12. W torze tym zastosowano detektor wychwyty elektronów pracujący w systemie stałego prądu jonizacyjnego. System ten charakteryzuje się zakresem dynamicznym rzędu 10<sup>4</sup>, co umożliwia detekcję freonów w szerokim zakresie mas.

Schemat układu analizującego SF<sub>6</sub> i freony F-11 i F-12 przedstawiono na rysunku 8. Analizowana próbka wprowadzona zostaje do gazu nośnego 3 i kolumny chromatograficznej K1. (rys. 8a) Kolumnę tą pierwszy opuszcza SF<sub>6</sub> i zostaje wprowadzony do kolumny K2. Następnie kolumna K1 zostaje połączona z kolumną K3, do której zostają wprowadzone freony, natomiast kolumna K2 zasilana jest gazem nośnym 1. (rys. 8b). Po wprowadzeniu freonów do kolumny K3, kolumna ta zasilana jest gazem nośnym 3, natomiast kolumna K1 zasilana jest gazem nośnym 2 w przeciwnym kierunku, co powoduje wymycie z niej pozostałych składników próbki (rys. 8c). W efekcie skrócony zostaje czas analizy, a jej wynikiem są tylko trzy interesujące składniki próbki.

Kolumna K1, o długości 2m i średnicy 1/8", wypełniona jest n-octanem na Porasilu C. Kolumna K2, o długości 3 m i średnicy 1/4", wypełniona jest sitem molekularnym SA. Kolumna K3, o długości 0,5 m i średnicy 1/8" wypełniona jest n-octanem na Porasilu C.



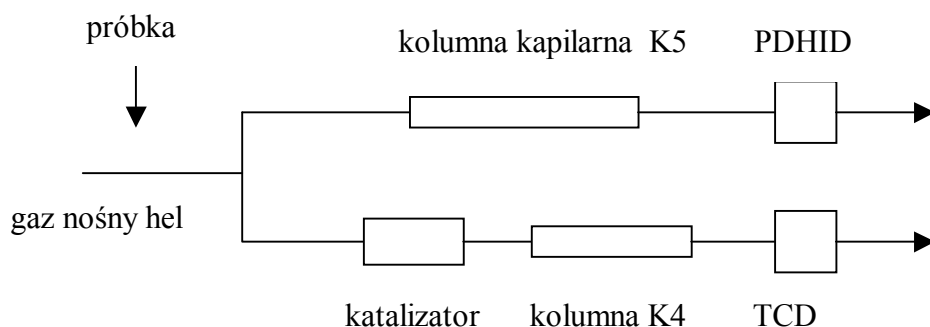
Rys. 8. Schemat układu analitycznego SF<sub>6</sub> i freonu F-11 i F12.

## 4.2. Analiza argonu i neonu

Stężenie neonu w powietrzu wynoszące 18,18 ppm, po przeliczeniu na  $\text{g/cm}^3$  wynosi  $1,53 \times 10^{-8} \text{ g/cm}^3$ . Natomiast stężenie neonu w wodzie powierzchniowej w równowadze termodynamicznej w temperaturze  $20^\circ\text{C}$  ( $K_{\text{LG}} = 0,0114$ ) wyniesie  $1,66 \times 10^{-10} \text{ g/cm}^3$ . Stosując naczynie pomiarowe o objętości  $2900 \text{ cm}^3$  i dla współczynnika  $r = 0,082$ , stałej podziału  $K_{\text{LG}}$  w temperaturze  $20^\circ\text{C}$ , stężenie neonu w fazie gazowej naczynia pomiarowego wyniesie  $1,78 \times 10^{-9} \text{ g/cm}^3$ . Do detekcji neonu zastosowano detektor helowy z wyładowaniem impulsowym (PDHID – Pulse Discharge Helium Ionisation Detector) dopingowany neonem [38]. Do rozdzielu neonu od wodoru zastosowano kolumnę kapilarną o długości 30 m wypełnioną sitem cząsteczkowym typu 5A (K5 na rysunku 9) [39].

W oznaczaniu argonu w próbkach gazowych metodą chromatografii gazowej największy problem stanowi rozdzielanie argonu od tlenu. Problem ten rozwiązuje się stosując odpowiednie katalizatory usuwające tlen z analizowanej próbki [40] np. tlenek miedzi [39, 41].

Stężenie argonu w powietrzu wynosi 9340 ppm lub  $1,66 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$ . Stężenie argonu w wodzie powierzchniowej będącej w równowadze termodynamicznej z atmosferą w temperaturze  $20^\circ\text{C}$  (stała podziału  $K_{\text{LG}} = 0,035$ ) wynosi  $5,8 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^3$ . Stosując naczynie pomiarowe jak poprzednio i parametr  $r = 0,082$ , obliczone stężenie argonu w fazie gazowej wyniesie  $5 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ . Stężenie to znacznie przewyższa poziom wykrywalności detektora cieploprzewodnościowego (TCD) stosowanego do detekcji argonu.



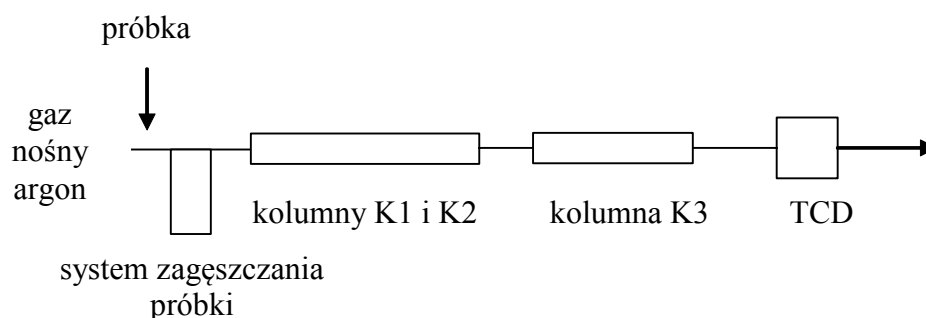
Rys. 9. Schemat układu do analizy Ar i Ne.

Jako katalizator zastosowano tlenek miedzi ( $\text{CuO}$ ) umieszczony w rurce stalowej o długości 12 cm i średnicy  $\frac{1}{4}$ " a temperaturze  $200^\circ\text{C}$ . Okresowo katalizator jest

regenerowany wodorem również w temperaturze 200°C. Kolumna K4 (rys. 9) o długości 1,5 m i średnicy 1/8" wypełniona sitem cząsteczkowym typu 5A służy do analizy argonu.

### 4.3. Analiza helu

Stężenie helu w powietrzu wynoszące 5,24 ppm, po przeliczeniu na  $\text{g/cm}^3$  wynosi  $8,5 \cdot 10^{-10} \text{ g/cm}^3$ . Natomiast stężenie helu w wodzie powierzchniowej w równowadze termodynamicznej w temperaturze 20°C ( $K_{LG} = 0,0094$ ) wyniesie  $8 \cdot 10^{-12} \text{ g/cm}^3$ . Do detekcji helu zastosowano detektor cieplnoprzewodnościowy (Thermal Conductivity Detektor) [42]. Do rozdziału helu od neonu ze względu na ich niską temperaturę wrzenia zastosowano dwie kolumny pakowane o łącznej długości 8,5 m wypełnione sitem cząsteczkowym typu 5A (K1, K2 na rysunku 10) oraz kolumnę pakowaną o długości 2 m wypełnioną mieszanką sita cząsteczkowego typu 5A oraz węgla aktywnego w proporcji 50%/50% (K3 na rysunku 10). Gazem nośnym w tym układzie jest argon 6.0. W celu pomiaru stężenia helu w wodach podziemnych na poziomie  $8 \cdot 10^{-12} \text{ g/cm}^3$  zastosowano system zagęszczania próbki, który jest zaopatrzony w pułapkę z węglem aktywnym zanurzonym w ciekłym azocie.



Rys. 10. Schemat układu do pomiaru stężenia helu.

## 5. Procedura pomiarowa znaczników

Oznaczanie stężenia  $\text{SF}_6$ , freonów i gazów szlachetnych w wodzie podziemnej wymaga:

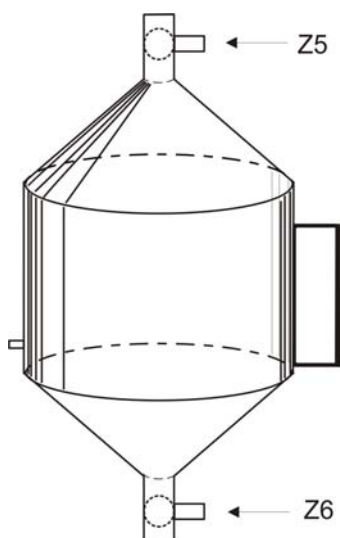
- (i) pobrania próbki wody w terenie do specjalnych pojemników stalowych bez kontaktu z powietrzem z otoczenia i ich transportu do laboratorium,
- (ii) wydzielenia gazów z próbki wody metodą fazy nadpowierzchniowej (head space),
- (iii) wzbogacenie stężenia znacznika z próbki gazowej metodą kriogenicznego zagęszczania,
- (iv) analizy próbki gazowej w układzie chromatograficznym,
- (v) opracowanie wyników pomiarów.

Dlatego stanowisko pomiarowe powinno być wyposażone w metalowe pojemniki do bezkontaminacyjnego pobierania próbek wód podziemnych w terenie, powinno umożliwić

ekstrakcję znaczników metodą fazy nadpowierzchniowej pod obniżonym ciśnieniem oraz umożliwić oznaczanie  $\text{SF}_6$  i freonów F-11, F-12 z próbki wody na wymaganym poziomie stężeń z możliwie wysoką precyzją.

### 5.1. Naczynie pomiarowe i pobieranie próbek wody podziemnej

Stosowane uprzednio pojemniki szklane nie zdawały w terenie egzaminu. Ulegały niszczeniu podczas transportu i zmiany temperatury wody. Z tego powodu opracowano metalowe pojemniki o konstrukcji przedstawionej na rysunku 11 i widoku na rysunku 12.



Rys. 11. Schemat stalowego naczynia pomiarowego.

Naczynie wykonane jest ze stali nierdzewnej wypolerowanej wewnątrz i wyposażone jest w zawory Z5 i Z6. Stożkowy kształt zapobiega gromadzeniu się pęcherzyków powietrza w naczyniu.

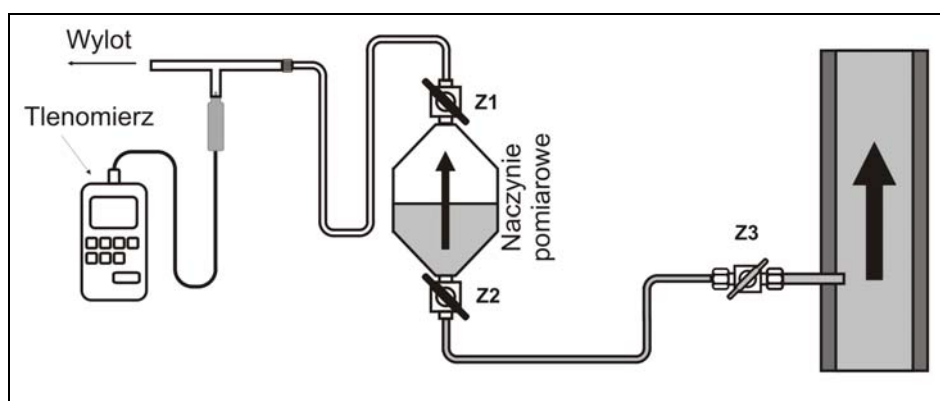


Rys. 12. Widok naczynia pomiarowego.

Przed pomiarami naczynia płukane są azotem o czystości 99,9999% przez 24 godziny.

Metoda pobierania próbek wody podziemnej stanowi kluczowy problem w oznaczaniu stężenia znaczników. Szczegółowy opis metody znajduje się w pracach [27, 38]. Na rysunku 13 przedstawiono schemat układu stosowanego do pobierania próbek wody podziemnej ze źródeł wyposażonych w system pompowy lub z samowypływem. Pompa przed i w trakcie pobierania próbek wody powinna pracować w sposób ciągły. Nieszczelności zarurowania, zalegające w rurach powietrze i systemy uzdatniające wodę modyfikują skład wody. Dlatego próbki należy pobierać w miejscu położonym jak najbliżej warstwy wodonośnej.

System pobierania próbek wody przedstawiono schematycznie na rysunku 13. Połączenia elementów układu wykonane są rurkami miedzianymi i stalowymi z zaworami stalowymi. Taki dobór materiałów zapobiega kontaminacji pobieranej wody przez związki chlorowcowe i zapewnia odpowiednią szczelność połączeń [43].



Rys. 13. Schemat systemu pobierania próbek wody.

Naczynia napełniane są w pozycji pionowej i ze względu na stosowaną metodę ekstrakcji muszą być dokładnie wypełnione wodą. Obecność w naczyniu najmniejszej przestrzeni gazowej po zakończeniu procedury pobierania dyskwalifikuje próbkę.

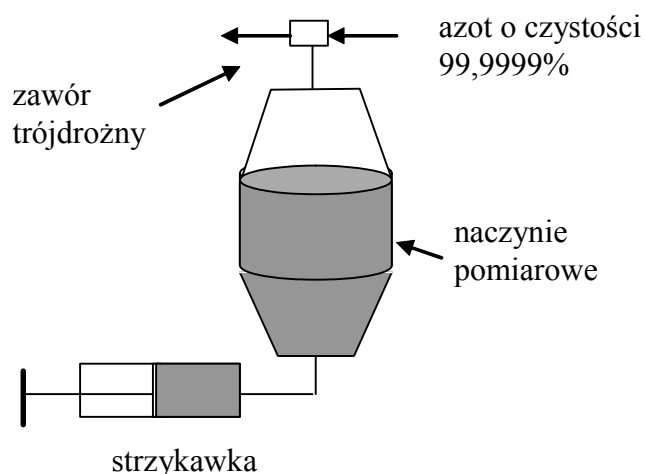
Cały system wraz z naczyniem pomiarowym płukany jest pobieraną wodą o objętości przewyższającą objętość całego systemu pobierczego, co najmniej pięciokrotnie. Możliwość kontaminacji próbki kontroluje się przez pomiar stężenia rozpuszczonego w niej tlenu. Typowe wartości stężenia tlenu dla młodych wód podziemnych mieszczą się w granicach od 0,02 do 0,06 mg/L. Po napełnieniu naczynia wodą zamyka się zawory. Stwierdzono, że

zmiana temperatury wody w pojemniku od 10°C, a taką zwykle temperaturę ma woda podziemna, do temperatury laboratorium, to jest 20°C, nie powoduje rozerwania naczynia.

Próbki należy analizować w przeciągu 48 godzin od momentu pobrania. W przeciwnym przypadku należy je przechowywać w temperaturze 5°C.

## 5.2. Ekstrakcja znaczników z próbki wody

Ekstrakcję znaczników w postaci gazowej ekstrahuje się z naczynia pomiarowego w laboratorium. Do dolnego zaworu naczynia pomiarowego stojącego w pozycji pionowej podłącza się strzykawkę o objętości 500 cm<sup>3</sup> (rys. 14). Do górnego zaworu naczynia podłącza się zawór trójdrożny połączony z butlą azotu o czystości 6,0 (99,9999%). Po przepłukaniu linii łączącej butlę z zaworem i połączenia z naczyniem pomiarowym, otwiera się jego górny zawór. W ten sposób do naczynia zostaje wprowadzony azot. Otwiera się z kolei dolny zawór naczynia pomiarowego, co powoduje przepływ wody do strzykawki. Ciśnienie azotu należy tak dobrać, aby napelnianie strzykawki odbywało się wolno. Po osiągnięciu w strzykawce objętości wody równej wymaganej objętości fazy gazowej w naczyniu pomiarowym, zamyka się górny zawór naczynia pomiarowego. Po zamknięciu zaworu na butli z azotem odłącza się zawór trójdrożny od naczynia pomiarowego. Następnie naczynie pomiarowe wraz ze strzykawką umieszcza się na wytrząsarce. Wytrząsanie przez 15 minut powoduje ustalenie się równowagi termodynamicznej w naczyniu pomiarowym.



Rys. 14. Sposób ekstrakcji znaczników z pobranych próbek wody.



### 5.3. Analiza znaczników antropogenicznych i gazów szlachetnych w fazie gazowej naczynia pomiarowego

Schemat układów pomiarowych do oznaczania znaczników antropogenicznych SF<sub>6</sub>, F-11 i F-12 oraz gazów szlachetnych Ne, Ar i He przedstawiono na rysunkach 15, 16 i rysunku 18. Stanowisko składa się z trzech chromatografów. Jednego, typu N 504, jeszcze produkcji MERA ELWRO Wrocław z 1985 roku, drugiego i trzeciego produkcji firmy Shimadzu z 1995 i 2012. Pierwszy chromatograf przeznaczony jest do analizy SF<sub>6</sub> i freonów F-11 i F-12. Wyposażony jest z w zawór czterodrożny (V4) (patrz rys. 15), zawór sześciodrożny (V6), zawór dziesięciodrożny (V10) oraz zestaw zaworów typu Nupro, Z1, Z2, Z3, Z4. W chromatografie zamontowane są kolumny chromatograficzne K1, K2 i K3 realizujące cykl analityczny jak przedstawiono na rysunku 8. Chromatograf ten wyposażony jest w detektor wychwyty elektronów własnej konstrukcji, typu DNW 600 (ECD 1 na rys. 15) zasilany napięciem impulsowym z generatora impulsów również własnej konstrukcji. Drugi detektor wychwyty elektronów (ECD 2) produkcji firmy Fisons pracuje w systemie stałego prądu jonizacyjnego realizowany przez fabryczny układ pomiarowy. Sygnał z obu detektorów mierzony elektrometrami rejestrowany jest przez komputer wyposażony w program CHROMA. Do zaworu V6 podłączona jest pułapka zanurzona w ciekłym azocie. Do zestawu zaworów Nupro podłączona jest pipeta szklana o objętości  $V_k=250\text{cm}^3$ , naczynie referencyjne o objętości  $V_r=980\text{ml}$ , pompa próżniowa i manometr. Chromatograf zasilany jest gazem nośnym azotem o czystości 6.0.

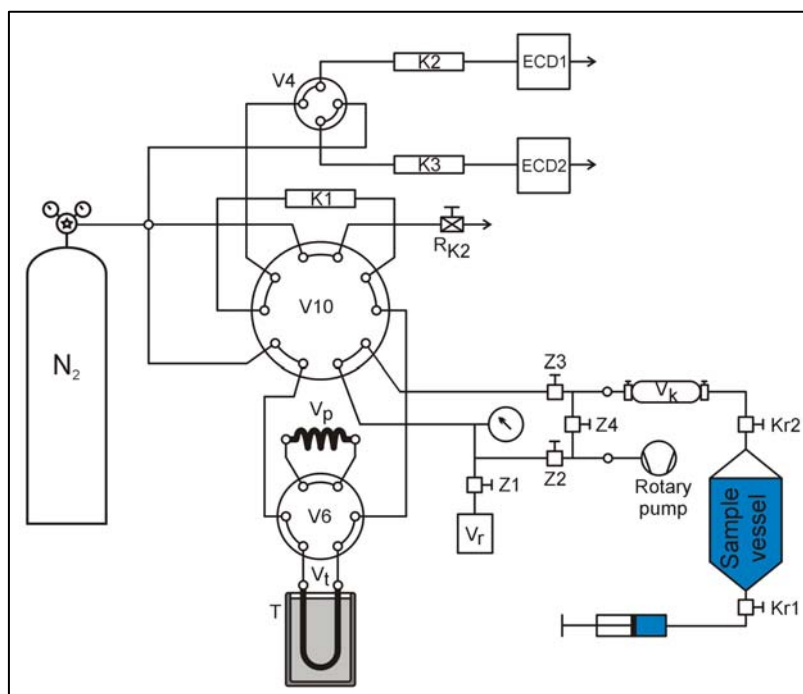
Drugi chromatograf wyposażony jest w zawór czterodrożny (V4) i dwa zawory sześciodrożne (V6) (rys. 16), kolumnę kapilarną K2, kolumnę pakowaną K1, detektor cieploprzewodnościowy (TCD) i detektor helowy z wyładowaniem impulsowym (PDHID). Do zaworu V6 w torze pomiaru Ar podłączony jest katalizator - tlenku miedzi oraz generator wodoru umożliwiający jego regenerację. Zawór dozujący V6 wyposażony jest w pętlę dozująca o objętości  $0,5\text{ cm}^3$ . Chromatograf zasilany jest helem o czystości 6,0, który dodatkowo jest czyszczony oczyszczarką Firmy VALCO. Detektor PDHID zasilany jest dodatkowo helem zawierającym 30 ppm neonu, co powoduje, że detektor ten wykrywa neon, a charakterystyka detektora jest liniowa [44].

Przed przystąpieniem do analiz stężenia SF<sub>6</sub> i freonów należy odpompować pipetę (rys. 15), naczynie referencyjne  $V_r$  i pułapkę  $V_t$ . Czynności te dokonuje się przy odpowiednim ustawieniu zaworów od Z1 do Z5. Do tak przygotowanego układu pomiarowego należy podłączyć naczynie pomiarowe, w którym dokonano ekstrakcji.

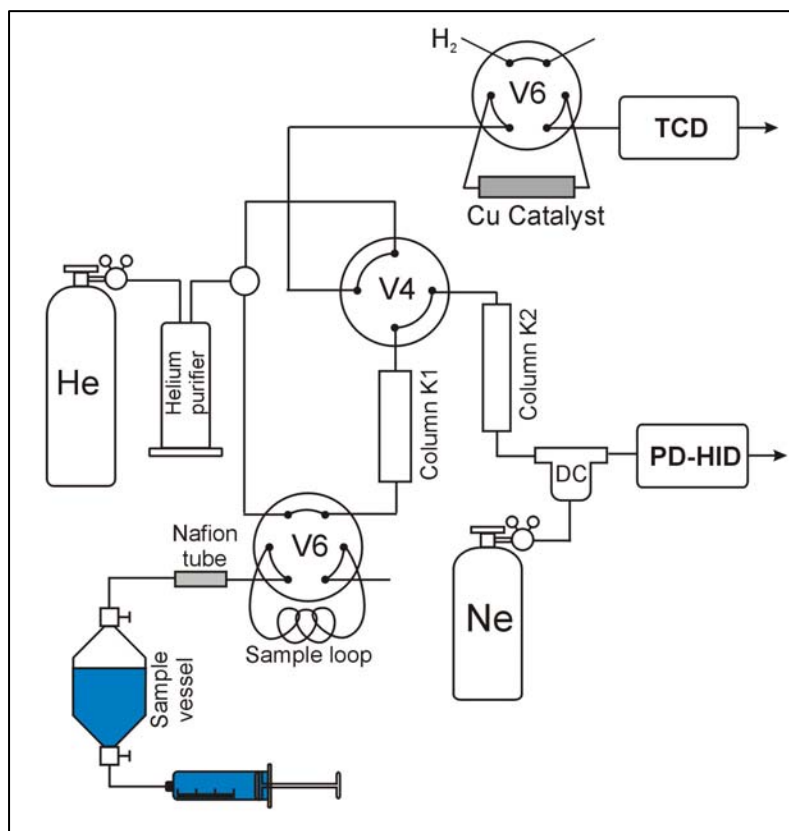
Po otwarciu zaworu Z5 i ustawieniu zaworu V10 jak na rysunku 15, oraz zaworu w pipecie szklanej otwiera się zawór Kr2 na naczyniu pomiarowym. Faza gazowa z naczynia pomiarowego zasysana jest do pipety Vk. Osuszenie gazu z naczynia pomiarowego dokonuje się na rurce nafionowej płukanej azotem, czego nie uwidoczniiono na rysunku 15. Po dokonaniu tej czynności można przekręcić zawór V10 w pozycję dozowania i dokonać analizy neonu i argonu w fazie gazowej w naczyniu pomiarowym.

Otwarcie zaworu Z3, Z1 i przestawienie zaworu V10 w pozycję inną niż na rysunku 15 spowoduje przepływ gazu z pipety do naczynia referencyjnego poprzez pułpkę umieszczoną w ciekłym azocie. Freony zostają skroplone w pułapce, a inne związki zawarte w gazie w minimalnym stopniu adsorbują się na kulkach szklanych wypełniających pułpkę. Pomiar ciśnienia gazu w naczyniu referencyjnym umożliwia określenie objętości gazu, która przepłynęła przez pułpkę, co z kolei jest niezbędne do obliczeń ilościowych.

Usunięcie pojemnika z ciekłym azotem z pod pułapki i umieszczeniu w jego miejscu pieca nagrzanego do 150°C powoduje desorpcję gazów z pułapki. Pozycja zaworu V10 jak na rysunku 15 powoduje wprowadzenie gazów opuszczających pułpkę do kolumny K1 połączonej z kolumną K2. Po 30 sek, gdy SF<sub>6</sub> i F12 został wprowadzony do kolumny K2, przełącza się zawór V4 w pozycję łączącą kolumnę K1 z kolumną K3. Po 30 sek, gdy freon



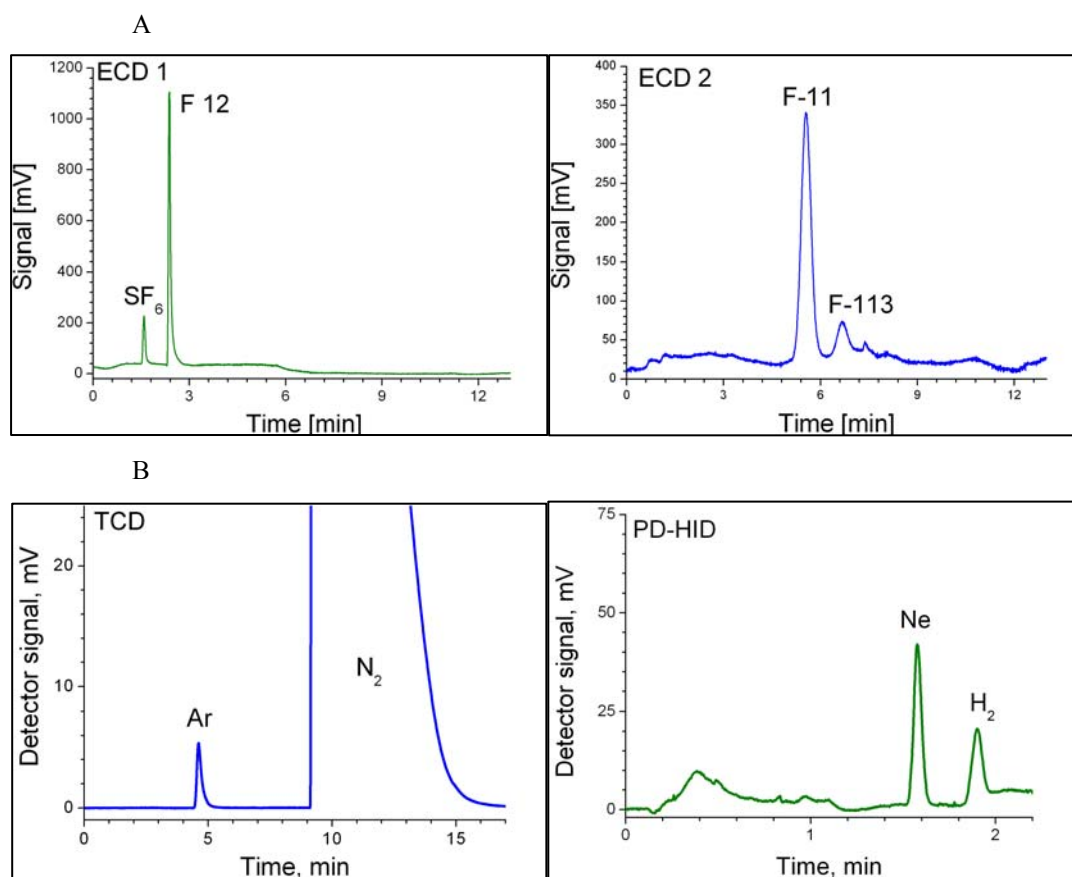
Rys. 15. Schemat chromatograficznego układu do pomiaru znaczników antropogenicznych.



Rys. 16. Schemat chromatograficznego układu do pomiaru Ar i Ne.

F11 zostaje wprowadzone do kolumny K3, przekręca się zawór V10 powodując płukanie kolumny K1. Jest to tak zwany system „back flush” pracy kolumn K1 i K2. W ten sposób dokonuje się analizy zawartości znaczników SF<sub>6</sub>, freonu F-11 i F-12 w wodzie podziemnej.

Analiza stężenia Ar i Ne (częściowo opisana w rozdziale 4.2) w układzie z rysunku 16 jest mniej pracochłonna, gdyż nie wymaga wzbogacania próbki gazowej. Na rysunku 17 przedstawiono przykłady chromatogramów uzyskiwanych w torach pomiarowych obydwu chromatografów z rysunku 15 i 16. Należy podkreślić, że oznaczenie stężenia znaczników i stężenia Ar i Ne dokonuje się z dwóch oddzielnie pobranych próbek wody.

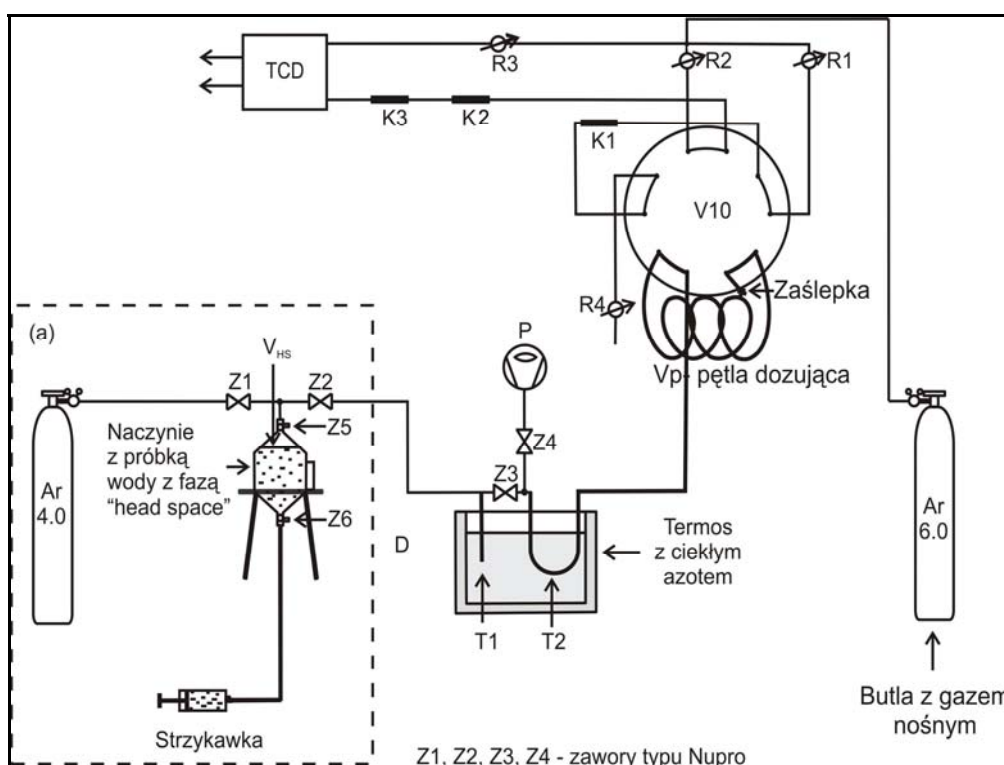


Rys. 17. Przykład chromatogramów uzyskiwanych w poszczególnych torach układów pomiarowych z rysunków 15 i 16.

Analiza próbki wody, jak wynika z rysunku 17 trwa ok.15 min., a całkowity czas analizy wszystkich znaczników wliczając ekstrakcję i zagęszczanie próbki wynosi 50 minut, gdy obsługę układów pomiarowych z rysunku 15 zapewnia dwóch operatorów.

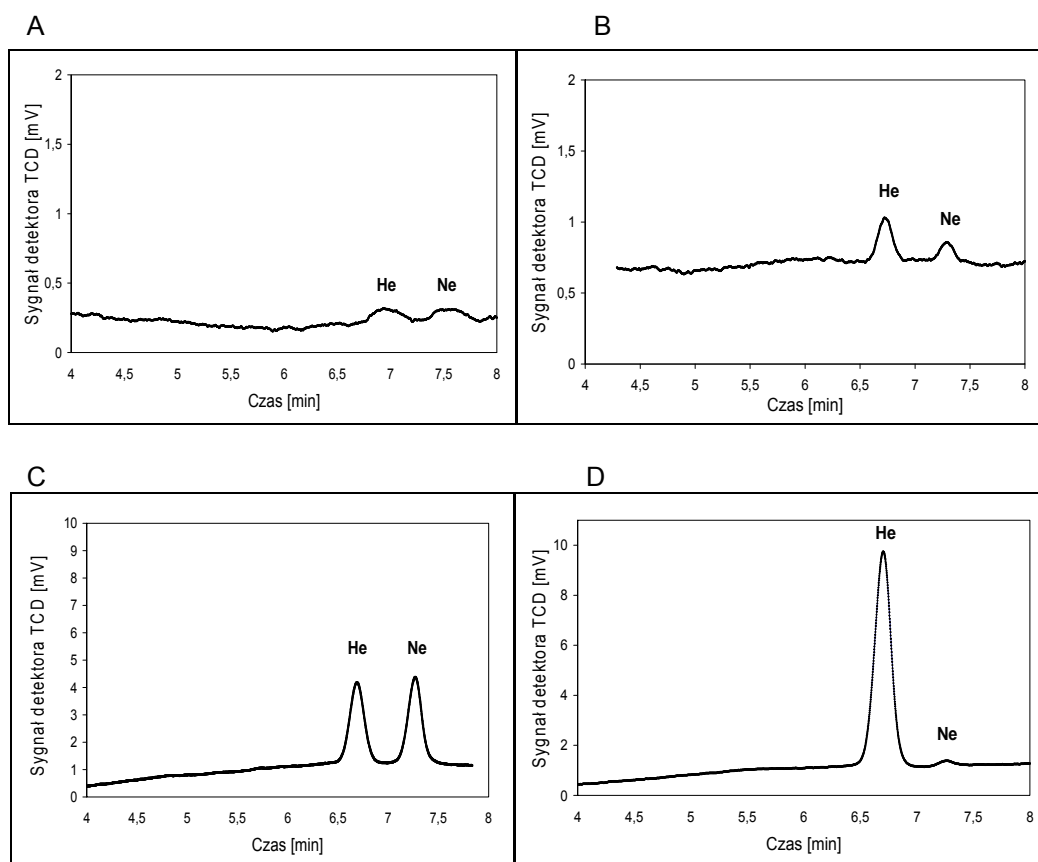
Analizę helu wykonuje się w oparciu o metodę chromatograficzną [42] z zastosowaniem detektora cieplnoprzewodnościowego TCD o objętości 2  $\mu$ l. Schemat układu pomiarowego przedstawiony jest na rysunku 18. Chromatograf gazowy wyposażony jest w zawór dziesięciodrożny (V10), do którego przyłączone są kolumny analityczne K1 (1,5 m), K2 (7 m) oraz K3 (2 m). Układ składa się również z pętli dozującej Vp, systemu zagęszczania próbki D oraz pompy rotacyjnej P. Wysoką szczelność układu pomiarowego zapewnia zastosowanie rurek stalowych, połączeń typu Swagelok oraz zaworów Z1, Z2, Z3 i Z4 typu Nupro. Próbka gazowa uzyskana metodą ekstrakcji fazy nadpowierzchniowej po zagęszczeniu wypełnia całą objętość od pułapki T2 do pętli dozującej Vp (odpompowanej wcześniej). Pułapka T2 jest połączona z pętlą dozującą Vp, aby hel i neon mógł być

wprowadzony z pułapki do chromatografu gazowego. Gazem nośnym i gazem zasilającym detektor TCD jest argon typu 6.0 (99,9999%) firmy Linde Gas. Strumień argonu jest dzielony na trzy sterowane regulatorami R1, R2, R3 strumienie: jeden zasila detektor, pozostałe dwa pełnią rolę gazu nośnego. Analizowane gazy, hel i neon rozdzielane są na trzech kolumnach o średnicy 1/8", które pracują w systemie „back flush”. W tym systemie pracy można wyróżnić dwa stany zaworu V10: „dozowanie” oraz „back flush”. W stanie „dozowania” próbka z pętli dozującej Vp jest wprowadzana do pierwszej kolumny K1 (wypełnionej sitem molekularnym typu 5A. W momencie, gdy hel i neon dostaną się do drugiej kolumny K2 (wypełnionej sitem molekularnym typu 5A), zmienia się pozycja zaworu V10 na stan „back flush”. Wtedy związki z pierwszej kolumny w przeciwnym kierunku są z niej usuwane. Trzecia kolumna K3 (wypełniona sitem molekularnym typu 5A oraz węglem aktywnym w proporcji 50%/50% [42] została zastosowana celem uzyskania lepszego rozdzielania pików helu i neonu. Rozdzielona próbka helu i neonu z kolumny K3 trafia do detektora TCD. Sygnał detektora rejestrowany jest przez komputer wyposażony w odpowiednie oprogramowanie.



Rys. 18. Schemat układu pomiarowego, stan „back flush”, napełnianie pętli dozującej Vp, (a) schemat układu wydzielania fazy gazowej V<sub>HS</sub>. Objasnienia w tekście.

Przykłady chromatogramów z analiz stężenia helu w powietrzu i w wodzie są przedstawione na rysunku 19.



Rys. 19. Przykłady analiz stężenia helu metodą chromatografii gazowej [42]:

A - chromatogram z analizy 10 cm<sup>3</sup> powietrza bez zagęszczania próbki;

B - chromatogram z analizy wody powierzchniowej z zastosowaniem układu zagęszczającego próbkę; C - chromatogram z analizy 200 cm<sup>3</sup> powietrza z zastosowaniem układu zagęszczającego próbkę; D - chromatogram z analizy wody podziemnej Krakowa ze studni głębinowej na Placu Inwalidów z zastosowaniem układu zagęszczającego próbkę.

Warunki pomiarów: gaz nośny argon 6.0; kolumny: 1.5m, 7m – sito A, 2m – sito molekularne typu 5A i węgiel aktywny w proporcji 50%/50%; temperatura kolumn: 20°C; przepływ gazu: 17ml/min; temperatura detektora TCD: 100°C; temperatura filamentów: 180°C; objętość pętli dozującej V<sub>p</sub>: 10 ml; objętość fazy nadpowierzchniowej V<sub>HS</sub>: 200 cm<sup>3</sup> (rys. 19 C i D); czas zagęszczania próbki gazowej otrzymanej metodą HS: 20 min (rys. 19 B, C i D).

#### 5.4. Poziom wykrywalności znaczników antropogenicznych i gazów szlachetnych

Oszacowane poziomy wykrywalności [29] mierzonych związków wynoszą 0,06 fmol/L (0,0081 fg/cm<sup>3</sup>) dla SF<sub>6</sub>, 15 fmol/L (2,1 fg/cm<sup>3</sup>) dla F-11, 10 fmol/L (1,23 fg/cm<sup>3</sup>) dla F-12, 0,84 nmol/L (1,9·10<sup>-8</sup> cm<sup>3</sup>STP/cm<sup>3</sup>) dla Ne i 0,15 μmol/L (3,1·10<sup>-6</sup> cm<sup>3</sup>STP/cm<sup>3</sup>) dla Ar natomiast dla He 1,2·10<sup>-8</sup> cm<sup>3</sup>STP/g. Precyzja pomiarów wyznaczona dla próbek wody powierzchniowej wynosi 1,6% dla Ne, 0,8% dla Ar, 5% dla SF<sub>6</sub> i freonów oraz 6% dla helu.

Do oznaczeń ilościowych stosuje się standard stanowiący butlę z powietrzem, w którym zawartość SF<sub>6</sub>, freonu F-11 i F-12 została określona w Scripps Institution of Oceanography, Uniwersytet California, San Diego, USA. Standard ten spełnia wymagania SIO 1993. Stężenie znaczników w standardzie wynosi:

F-11 = 264,87 ± 0,089 ppt, F-12 = 533,52 ± 0,258 ppt, SF<sub>6</sub> = 3,942 ± 0,019 ppt.

Osiągnięte poziomy wykrywalności znaczników SF<sub>6</sub>, Freonu F-11, F-12, Ar i Ne na zbudowanych stanowiskach pomiarowych umożliwiają określanie wieku wód do lat 50-tych ubiegłego wieku [45]. Do ilościowego oznaczenia stężenia Ne i Ar stosuje się butlę powietrza o zawartość tych gazów w powietrzu tj. 18,18 ppm Ne i 9340 ppm Ar. Do ilościowego oznaczenia stężenia He stosuje się butlę ze standardem helowym o stężeniu 100 ppm w argonie 6.0 sporządzonym przez Firmę Linde Gas.

## 6. Wnioski

Jak przedstawiono we wstępie, wykorzystanie znaczników antropogenicznych w hydrogeologii do datowania stosowane jest tylko w nielicznych krajach. Wieloletnie doświadczenie chromatograficznych analiz śladowych zespołu Zakładu Fizykochemii Ekosystemów Instytutu Fizyki Jądrowej PAN pozwala na realizowanie prac badawczych dla hydrogeologii. Poziomy wykrywalności LOD dla poszczególnych układów pomiarowych dla badanych związków wynoszą: 0,06 fmol/L dla SF<sub>6</sub>, 15 fmol/L dla F-11, 10 fmol/L dla F-12, 1,9·10<sup>-8</sup> cm<sup>3</sup>STP/cm<sup>3</sup> dla Ne, 3,1·10<sup>-6</sup> cm<sup>3</sup>STP/cm<sup>3</sup> dla Ar oraz 1,2·10<sup>-8</sup> cm<sup>3</sup>STP/g<sub>H2O</sub> dla He. Przedstawione wyniki wskazują, że uruchomione chromatograficzne układy pomiarowe cechuje wystarczający zakres dynamiczny do przeprowadzania badań wód podziemnych na analizy zawartości znaczników antropogenicznych SF<sub>6</sub> i freonów F-11, F-12, oraz gazów szlachetnych Ar i Ne oraz He w celu oceny wieku tych wód.

Praca wykonana w ramach strategicznego projektu badawczego „Technologie wspomagające rozwój bezpiecznej energetyki jądrowej” finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (NCBiR). Zadanie badawcze „Rozwój metod zapewnienia bezpieczeństwa jądrowego i ochrony radiologicznej dla bieżących i przyszłych potrzeb energetyki jądrowej”, umowa Nr SP/J/6/143339/11. Przedstawione w pracy badania naukowe finansowane są również ze środków budżetowych na naukę, jako projekt badawczy nr N N525 3488 38 oraz DEC-2011/01/N/ST10/07621.

## 7. Literatura

1. ZUBER A., CIĘŻKOWSKI W., RÓŻAŃSKI K. *Metody znacznikowe w badaniach hydrogeologicznych – poradnik metodyczny*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2007.
2. ANDREWS, J. N. *Isotopes of noble gases as tracers in environmental studies*, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1989.
3. AESCHBACH-HERTIG, W., F. PEETERS, U. BEYERLE, AND K. KIPFER, *Interpretation of dissolved atmospheric noble gases in natural waters*, Water Resour. Res., **35(9)**, 2779-2792, 1999.
4. SOLOMON, D.K., HUNT, A., POREDA, J., *Source of radiogenic helium 4 in shallow aquifers: implications for dating young groundwater*. Water Resour. Res. **32**, 1805-1813, 1996.
5. MOCHALSKI P., *Chromatograficzna metoda oznaczania Ar, Ne, i N<sub>2</sub>*. Praca dyplomowa na stopień doktora nauk fizycznych. Instytut Fizyki Jądrowej PAN, Kraków, 2003.
6. LUCAS L.L., UNTERWEGER M.P., *Comprehensive review and critical evaluation of the half-life of tritium*, J. Res. Nat. Stand. Technol., **105(4)**, 541, 2000.
7. CARTER M.W., MOGHISSI A.A., *Three decades of nuclear testing*, Health Physics, **33(1)**, 55, 1977.
8. BROWN R.M., *Hydrology of tritium in the Ottawa Valley*, Geochimica et Cosmochimica Acta, **21(3/4)**, 199, 1961.
9. MUNNICH K.O., ROETHER W., THILO L., *Dating of groundwater with tritium and <sup>14</sup>C*, International Atomic Energy Agency, Report IAEA-SM-83/21, Vienna 1967
10. MICHEL R.L., *Tritium deposition over the continental United States, 1953-1983*, International Association of Hydrological Sciences, Oxfordshire UK, **109**, 115, 1989.
11. PLUMMER L.N., MICHEL R.L., THURMAN E.M., GLYNN P.D., *Environmental Tracers for Age Dating Young Ground Water*, Regional Ground-Water Quality, ed. William M. Alley, **Chap.10**, Van Nostrand Reinhold Press, 1993.
12. BUSENBERG E., PLUMMER L.N., *Dating young ground water with sulfur hexafluoride: Natural and anthropogenic sources of sulfur hexafluoride*, Water Resour. Res., **36(10)**, 3011, 2000.
13. ZOELLMANN K., KINZELBACH W., FULDA C., *Environmental tracer transport (<sup>3</sup>H and SF<sub>6</sub>) in the saturated and unsaturated zones and its use nitrate pollution management*, J. Hydrol., **240(3-4)**, 187, 2000.



14. MAISS M.J., BRENNINKMEIJER C.A.M., *Atmospheric SF<sub>6</sub>: Trends, sources, and prospects*, Environ. Sci. Technol., **32**, 3077, 1998.
15. WATSON A.J., LEDWELL J.R., *Oceanographic tracer release experiments using sulphur hexafluoride*, J. Geophys. Res., **106**(C6), 14325, 2000.
16. SZABO Z., RICE D.E., PLUMMER L.N., BUSENBERG E., DRENKARD S., *Age dating of shallow groundwater with chlorofluorocarbons, tritium/helium 3, and flow path analysis, southern New Jersey coastal plain*, Water Resour. Res., **32**, 1023, 1996.
17. BÖHLKE J.K., RÉVÉSZ K., BUSENBERG E., DEÁK J., DESEÖ J, STUTE M., *Groundwater Record of Halocarbon Transport by the Danube River*, Environ. Sci. Technol., **31**, 3293, 1997.
18. PEETERS F., KIPFER R., HOHMANN R., HOFER M., IMBODEN D.M., KODENEV G.G., KHOZDER T., *Modeling Transport Rates in Lake Baikal: Gas Exchange and Deep Water Renewal*, Environ. Sci. Technol., **31**, 2973, 1997.
19. BEYERLE U., AESCHBACH-HERTIG W., HOFER M., IMBODEN D.M., BAUR H., KIPFER R., *Infiltration of river water to a shallow aquifer investigated with <sup>3</sup>H/<sup>3</sup>He, noble gases and CFCs*, J. Hydrol., **220**, 169, 1999.
20. WATSON A.J., LIDDICOAT M.I., *Recent history of atmospheric trace gas concentrations deduced from measurements in the deep sea: Application to sulphur hexafluoride and carbon tetrachloride*, Atmos. Environ., **19**, 1477, 1985.
21. BULSIEWICZ K., ROSE H., KLATT O., PUTZKA A., ROETHER W., *A capillary-column chromatographic system for efficient chlorofluorocarbon measurement in ocean waters*, J. Geophys. Res., **103**(C8), 5959, 1998.
22. EKDAHL A., ABRAHAMSSON K., *A simple and sensitive method for the determination of volatile halogenated organic compounds in sea water in the amol l<sup>-1</sup> to pmol l<sup>-1</sup> range*, Anal. Chem. Acta., **357**, 197, 1997.
23. WALKER S.J., WEISS R.F., SALAMEH P.K., *Reconstructed histories of the annual mean atmospheric mole fractions for the halocarbons CFC-11, CFC-12, CFC-113, and carbon tetrachloride*, J. Geophys. Res., **105**(C6), 14285, 2000.
24. MAŁOSZEWSKI P., ZUBER A., *Lumped parameter models for the interpretation of environmental tracer data*, IAEA, Report IAEA-TECDOC-910, Vienna 1996.
25. LASA L., ŚLIWKA I., *Long Term Measurements of the Concentration of Halocarbons in Urban Area of Krakow*, Abstr. of the 9<sup>th</sup> Int. Energy Conf. 19-24 May 2002, Mineral and Economy Research Inst. of the Polish Academy of Sciences, Kraków, Poland 2002.
26. ŚLIWKA I., LASA J., BIELEWSKI J., GROMBIK I., LIMANÓWKA D., ROSIEK J.; *Long-term measurements of CFCs and SF<sub>6</sub> concentrations in air*; Pol. J. Environ. Stud., **19**(2010) 811.
27. ŚLIWKA I., LASA J., OPOKA M., ZUBER A., DULIŃSKI M., *Nowa metoda datowania młodych wód podziemnych sześćciofluorkiem siarki (SF<sub>6</sub>)*, Współczesne Metody Hydrogeologii, Wrocław 2001.
28. OPOKA M., *Methods of dating young groundwater with chlorofluorocarbons (CFCs) and sulphur hexafluoride (SF<sub>6</sub>)*, Institute of Nuclear Physics, Report No 1902/Ch, Kraków 2002.
29. ŚLIWKA I., LASA J., ZUBER A., OPOKA M., JACKIEWICZ-KORCZYŃSKI M., *Headspace Extraction Method for Simultaneous Determination of SF<sub>6</sub>, CCl<sub>3</sub>F<sub>2</sub>, CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> and CCl<sub>2</sub>FccF<sub>2</sub> in Water*, Chem. Anal. (Warsaw) **49**,535, 2004.
30. ŚLIWKA I.,(2003), *Detektor wychwytu elektronów- podstawy teoretyczne i przykłady zastosowań*, Raport IFJ PAN Nr.1924/AP, www.ifj.edu.pl/reports/2003.html.
31. WEISS R.F., *The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater*. Deep-Sea Res. **17**, 721-735, 1970.

32. WEISS R.F., *Solubility of helium and neon in water and seawater*. J. Chem. Eng. Data, **16(2)**, 1971.
33. LIDE D.R. (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, 1994.
34. AESCHBACH-HERTIG, W., F. PEETERS, U. BEYERLE, AND R. KIPFER, *Palaeotemperature reconstruction from noble gases in ground water taking into account equilibration with entrapped air*. *Nature* **405**, 1040-1044, 2000.
35. ŚLIWKA I., ROTOCKI P., BROŚ., LASA J., Analiza ilościowa metodą „head space”. *Chemia Analityczna* **28**, 3 (1983).
36. LASA J., ŚLIWKA I., Monografia pt. *DETEKTORY W CHROMATOGRACII GAZOWEJ I NIEKTÓRE ICH ZASTOSOWANIA W ANALIZACH ŚLADOWYCH*. Instytut Fizyki Jądrowej PAN, Kraków 2006, ISBN 83-908998-6-8.
37. ŚLIWKA I., LASA J.; *Optimisation of the Head-Space Method in Measurements of SF<sub>6</sub> Concentrations in Water*; *Chem. Anal.* **45** (2000) 59;
38. MOCHALSKI P., LASA J., ŚLIWKA I., *Simultaneous Determination of Ne, Ar and N<sub>2</sub> in Groundwater by Gas Chromatography*, *Chem. Anal. (Warsaw)*, **51**, 2006, 2
39. MOCHALSKI P., ŚLIWKA I., LASA J., *Chromatograficzna metoda jednoczesnego oznaczania Ne, Ar, SF<sub>6</sub>, freonu 11 i freonu 12 w wodach podziemnych*. Artykuły uczestników (część 2) XIII Sympozjum: Współczesne problemy hydrologii, Kraków – Krynica, 21 – 23 czerwca 2007, Wydane przez Wydział Geologii i Ochrony Środowiska, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie.
40. LASA J., MOCHALSKI P., ŁOKAS E., *Determination of Argon in Air and Water*. *Chem. Anal. (Warsaw)*, **47**, 839 (2002).
41. MOCHALSKI P., *Chromatograficzna metoda oznaczania Ne, Ar i N<sub>2</sub> w wodach podziemnych*. *Współczesne Problemy Hydrologii*, Tom XII, Toruń 2005.
42. NAJMAN J, Praca doktorska pt. *Opracowanie chromatograficznej metody pomiaru stężenia helu w wodach podziemnych dla celów datowania w zagadnieniach hydrologicznych*, [http://www.ifj.edu.pl/SD/rozprawy\\_dr/rozpr\\_Najman.pdf?lang=pl](http://www.ifj.edu.pl/SD/rozprawy_dr/rozpr_Najman.pdf?lang=pl), Instytut Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie 2008.
43. IAEA 2006. *Use of chlorofluorocarbons in hydrology a guidebook*. Vienna, International Atomic Energy Agency, ISBN 0-7923-7707-9.
44. LASA J., MOCHALSKI P., ŁOKAS E., KĘDZIOR L., *Application a pulse-discharge helium detector to the determination of neon in air and water*, *J. Chromatogr. A*, **968** (2002) 263-267.
45. ZUBER A., WITCZAK S., RÓŻAŃSKI K., ŚLIWKA I., OPOKA M., MOCHALSKI P., KUC T., KARLIKOWSKA J., KANIA J., JACKIEWICZ-KORCZYŃSKI M., DULIŃSKI M., *Groundwater dating with <sup>3</sup>H and SF<sub>6</sub> in relation to mixing patterns, transport modeling and hydrochemistry*; *Hydrol. Process.*, **19**, 2005, 2247-2275.