

Piotr Guzy, Henryk Sechman, Marek Dzieńiewicz, Gabriela Izydor

Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica w Krakowie

Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska

Ocena możliwości zastosowania przenośnego analizatora sumy lotnych związków organicznych w powierzchniowych badaniach geochemicznych

Powierzchniowe badania geochemiczne poza prospekcyjnym zastosowaniem są również wykorzystywane w badaniach środowiskowych (np. do oceny szczelności podziemnych magazynów gazu). W przypadku, gdy konieczna jest szybka analiza pobranych w terenie próbek, korzysta się często z przenośnych analizatorów. W pracy przedstawiono statystyczną analizę porównawczą zbiorów stężeń sumy węglowodorów gazowych pomierzonych w terenie za pomocą przenośnego analizatora MicroFID oraz oznaczonych w laboratorium przy pomocy stacjonarnego chromatografu gazowego. Wyjściowy materiał analityczny stanowiły wyniki oznaczeń sumy węglowodorów w 314 próbkach gazu glebowego. Parametry statystyczne zbiorów stężeń pomierzonych przy pomocy stacjonarnego chromatografu gazowego oraz przenośnego analizatora MicroFID znacząco się różnią. Największe rozbieżności dotyczą stężeń powyżej 2000 ppm (0,2% obj.). Wynika to z technicznych ograniczeń analizatora MicroFID, który umożliwia oznaczenie stężeń węglowodorów w zakresie do 5% obj., przy zawartości tlenu powyżej 12% obj. Inną przyczyną rozbieżności mógł być sposób zastosowanej procedury kalibracyjnej, determinowany ograniczoną objętością próbki gazu glebowego i metodą jej dozowania. Natomiast analiza statystyczna zbiorów stężeń sumy węglowodorów nieprzekraczających 2000 ppm wykazała generalnie wysoką zgodność wyników uzyskanych stacjonarnym chromatografem gazowym i analizatorem MicroFID. Zmiany stężeń sumy węglowodorów, pomierzonych przenośnym analizatorem i chromatografem, cechują się wysoką jakościową i ilościową zgodnością korelacyjną danych. W tym świetle zastosowanie przenośnego analizatora MicroFID w badaniach terenowych jest uzasadnione na etapie wstępnego rozpoznania geochemicznego. Zaletami analizatora MicroFID są: łatwość obsługi w terenie oraz możliwość szybkiego pomiaru dużej liczby próbek. Jakkolwiek urządzenie to nie jest w stanie zastąpić stacjonarnego chromatografu gazowego, to jednak może być pomocne w prowadzeniu tego typu badań.

Słowa kluczowe: geochemia powierzchniowa, gaz glebowy, węglowodory, chromatografia gazowa, przenośny analizator.

Evaluation of the possibility for using a portable analyzer of total volatile organic compounds in surface geochemical studies

Surface geochemical surveys are used not only for the purpose of prospecting but also for the purpose of environmental research (for example to assess the tightness of underground gas storages). Portable analyzers are used frequently whenever there is a need for conducting a fast analysis of samples on the spot. The paper presents a comparative statistical analysis of collections of hydrocarbon gases concentrations measured in the field using a MicroFID portable analyzer against the concentrations marked in a laboratory using a stationary gas chromatograph. The initial material was a concentration of total hydrocarbons determined in 314 samples of soil gas. There is a significant difference between the statistical parameters of concentrations collections measured using the stationary gas chromatograph and those measured using the MicroFID portable analyzer. The biggest discrepancies concern the concentrations exceeding 2000 ppm. They are caused by technical limitations of the MicroFID analyzer which allows determining the hydrocarbons concentrations in the range of up to 5 vol.% at an oxygen content above 12 vol.%. Another cause for the above mentioned discrepancies may be the applied method of calibration procedure which was determined by the limited volume of soil gas sample and the method of its dosage. The statistical analysis of collections of

hydrocarbon gases concentrations not exceeding 2000 ppm showed in general a high accuracy of the results obtained both by the stationary gas chromatograph and by the MicroFID analyzer. The changes in hydrocarbon gases concentrations measured both by the portable analyzer and by the gas chromatograph are characterized by a high correlation compliance of qualitative and quantitative data. Based on these changes, it can be stated that the use of the MicroFID portable analyzer in field surveys is justified at the stage of initial geochemical identification. The MicroFID portable analyzer is easy to use while being in the field and allows for fast analysis of large amounts of samples, and that constitutes its major advantages. Although the device is helpful during conducting a research, it cannot replace the stationary gas chromatograph.

Key words: surface geochemistry, soil gas, hydrocarbons, gas chromatography, portable analyzer.

Wprowadzenie

Węglowodory gazowe pojawiają się w strefie przypowierzchniowej na skutek procesów migracji z naturalnych (np. złoża ropy i gazu) lub antropogenicznych nagromadzeń wglębnych (np. podziemne magazyny gazu ziemnego, gazociągi). Ich obecność w glebie, stężenie i rozkład przestrzenny mogą być badane z wykorzystaniem powierzchniowych metod geochemicznych. Wśród nich na szczególną uwagę zasługuje „metoda gazu wolnego”, która poza prospekcyjnym zastosowaniem [np. 1, 3, 9, 11, 12, 13, 14, 16, 17, 19, 20] służy także do określania charakteru skażenia środowiska naturalnego przez migrujące do atmosfery szkodliwe i niebezpieczne składniki gazowe [2, 5, 10, 16]. Metoda ta polega na rejestracji i analizie w warstwach przypowierzchniowych głównie lekkich węglowodorów nasyconych i nienasyconych oraz innych składników gazowych. Metoda gazu wolnego pozwala na zarejestrowanie aktualnego obrazu geochemicznego pochodzącego od istniejących źródeł emanacji [1, 2, 3, 5, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 17, 16, 19, 20]. Zwykle powierzchniowe badania geochemiczne są realizowane w kilku etapach, z których pobór reprezentatywnych próbek gazu glebowego i ich precyzyjna analiza decydują o wiarygodności uzyskanego materiału faktograficznego, będącego podstawą dla właściwej interpretacji wyników. Opatentowany sposób opróbowania terenowego [6, 7] pozwala na uzyskanie próbek gazu glebowego pozbawionych ingerencji powietrza atmosferycznego. Natomiast skład

cząsteczkowy pobranych próbek jest zwykle określany chromatograficznie dopiero po ich przetransportowaniu do laboratorium. W przypadku, gdy konieczna jest szybka analiza pobranych próbek w terenie, korzysta się często z przenośnych analizatorów. Jednym z nich jest przenośny analizator sumy lotnych związków organicznych MicroFID, firmy PhotoVAC, pozwalający na określenie stężeń z dokładnością do 0,1 ppm. Wykonanie wstępnego rozpoznania analitycznego w terenie może usprawnić i przyspieszyć badania terenowe, a przede wszystkim pomóc w ukierunkowaniu pomiarów w przypadku stwierdzenia niebezpiecznych stężeń węglowodorów. Dotyczy to badań geochemicznych realizowanych w aspekcie oceny szczelności podziemnych magazynów gazu, otworów wiertniczych i podziemnych gazociągów, a także wpływu szczelinowania hydraulicznego na środowisko.

Celem badań jest ocena relacji pomiędzy stężeniami sumy węglowodorów pomierzonymi w terenie za pomocą przenośnego analizatora MicroFID a stężeniami uzyskanymi z wykorzystaniem precyzyjnego, stacjonarnego chromatografu gazowego. W artykule oceniono rozbieżności pomiędzy wynikami analiz. W konsekwencji dokonano weryfikacji możliwości i przydatności przenośnego analizatora w powierzchniowych gazowych badaniach geochemicznych. Wstępne wyniki tych badań zostały zawarte w projekcie inżynierskim jednego z autorów niniejszej publikacji [8].

Materiał analityczny i metodyka badań terenowych

Wyjściowy materiał analityczny stanowią wyniki oznaczeń sumy węglowodorów w 314 próbkach gazu glebowego. Każda próbka została zbadana za pomocą przenośnego analizatora MicroFID i stacjonarnego chromatografu gazowego. W ten sposób uzyskano dwa zbiory stężeń.

Próbki gazu glebowego pochodzą z różnych obszarów ropy i gazonośnych Polski. Do ich poboru wykorzystano opatentowany przez autorów artykułu zestaw do ręcznego pobierania

próbek gazowych z warstw przypowierzchniowych [6, 7]. Generalnie pobór próbek sprowadzał się do zassania gazu wypełniającego wolne przestrzenie w przypowierzchniowym środowisku skalnym. Do tego celu służy sonda z wyposażeniem i gazoszczelną strzykawką o pojemności 100 ml. próbki gazu glebowego pobierano z głębokości 1,2 m, która eliminuje znaczący wpływ czynników powierzchniowych [4, 18]. Połowę objętości każdej próbki wstrzykiwano do szklanych pojem-

ników wypełnionych uprzednio nasyconym roztworem NaCl i transportowano do laboratorium. Tam były one analizowane pod kątem składu cząsteczkowego za pomocą stacjonarnego chromatografu gazowego. Natomiast drugą połowę pobranej próbki gazu glebowego przetłaczano do strzykawki o pojemności 50 ml, która po szczelnym zamknięciu spełniała rolę

pojemnika. Próbki te były analizowane w terenie za pomocą przenośnego analizatora MicroFID, firmy PhotoVAC. Założona objętość pobieranych próbek gazu glebowego wynosiła 100 ml. Jednak z uwagi na zmienną przepuszczalność powierzchniowego ośrodka skalnego ich objętości często były mniejsze od założonych.

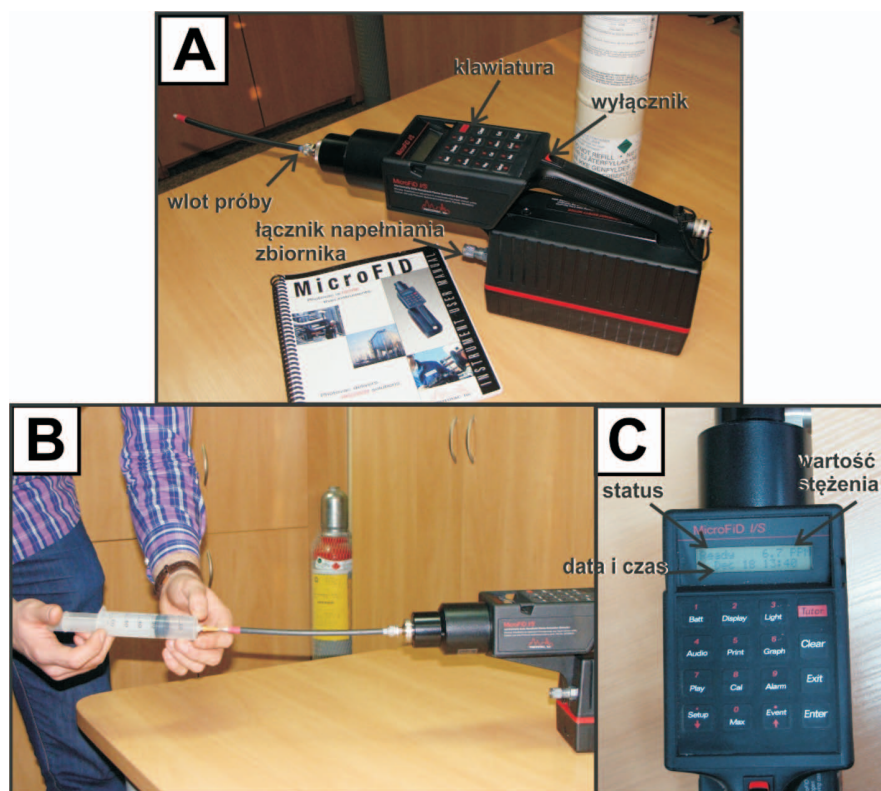
Metodyka pomiarów sumy węglowodorów w terenie

Bezpośrednio po zakończeniu badań terenowych próbki zatłoczone do strzykawek były analizowane pod kątem zawartości lotnych związków organicznych, głównie węglowodorów gazowych, za pomocą analizatora MicroFID, firmy PhotoVAC (rysunek 1A). Analizator wyposażony jest w detektor płomieniowo-jonizacyjny. Jego działanie opiera się na spalaniu związków organicznych w płomieniu czystego wodoru dostarczanego do palnika z zasobnika stanowiącego integralną część analizatora. Płomień jest podtrzymywany przez powietrze zasysane w sposób ciągły przez wbudowaną pompkę ssącą. Minimalna zawartość tlenu w zasysanej próbce powinna być nie mniejsza niż 12% obj. Jest to warunek konieczny do podtrzymania płomienia wodorowego detektora. Wytworzony w płomieniu prąd jonizacji jest proporcjonalny do stężenia spalonych cząsteczek znajdujących się w komorze spalania. Następnie prąd zostaje przekonwertowany przez elektrometr w napięcie, którego wartość rejestruje się przy pomocy mikroprocesora. Wynikiem analizy jest wartość stężenia w ppm pojawiająca się na ciekłokrystalicznym wyświetlaczu (rysunek 1C).

Przed wykonaniem analiz przeprowadzano kalibrację analizatora zgodnie z procedurą zawartą w instrukcji. Do kalibracji użyto gazu wzorcowego, który stanowił metan o stężeniu 500 ppm w powietrzu. Jako próbkę referencyjną (zerową) wykorzystano powietrze syntetyczne o zawartości węglowodorów <0,1 ppm. W zależności od przewidywanych stężeń istnieje możliwość kalibracji analizatora w jednym z dwóch zakresów: 0,5÷2000 ppm oraz 10÷50 000 ppm. Wieloletnie doświadczenie autorów w prowadzeniu badań geochemicznych pozwoliło założyć, że większość pomierzonych stężeń będzie się mieścić w niższym zakresie wartości. W związku z tym analizator kalibrowano w zakresie 0,5÷2000 ppm. Poza tym, kalibracja w przedziale 10÷50 000 ppm spowodowałaby utratę

wyników w zakresie do 10 ppm. Należy zaznaczyć, że objętości pobranych próbek gazu glebowego nie pozwalały na wykonanie analiz z zastosowaniem kalibracji na obu zakresach.

Po skalibrowaniu urządzenia próbki gazowe były dozowane do sondy analizatora MicroFID. Nastrzyki wykonywano bezpośrednio ze strzykawki (pojemnika z próbką) poprzez igłę, którą wprowadzano do wnętrza sondy (rysunek 1B). W czasie dozowania zwracano uwagę na stałą szybkość wtłaczania próbki, aby nie blokować pracy wbudowanej pompki ssącej. Dzięki niej urządzenie w sposób ciągły mierzy zawartość sumy węglowodorów. Po wstrzyknięciu próbki odczytywano wartość maksymalnego stężenia na wyświetlaczu (rysunek 1C). Wielkości te stanowiły sumę węglowodorów i były podane w ppm. W przypadku dozowania niektórych próbek do analizatora, płomień detektora ulegał wygaszeniu. Jak się później okazało, było to spowodowane obniżonym stężeniem tlenu w badanych próbkach.



Rys. 1. Przenośny analizator MicroFID (A), sposób dozowania próbki (B), klawiatura i ciekłokrystaliczny wyświetlacz (C)

Metodyka badań laboratoryjnych

Próbki pobrane w terenie do szklanych pojemników były analizowane w Laboratorium Chromatografii Gazowej, Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH pod kątem zawartości metanu, etanu, propanu, *i*-butanu, *n*-butanu oraz etylenu, propylenu i 1-butenu. Do analiz porównawczych statystycznych wykorzystano sumaryczne stężenia węglowodorów pomierzone w każdej próbce. Łącznie przebadano 314 próbek gazu glebowego. Próbki były analizowane metodą chromatografii gazowej z wykorzystaniem detekcji płomieniowo-jonizacyjnej. Analizy wykonano na aparacie GC 8160, firmy Fisons Instruments, przy następujących parametrach

pracy: kolumna metalowa (średnica wew. 4 mm) o długości 1,3 m, wypełniona Activated Alumina (mesh 100/120), przepływ gazu nośnego (hel) – 60 ml/min, programowana temperatura termostatu: 80°C – 2 min, przyrost 80 do 200°C (25°C/min), 200°C – 3 min, temperatura pracy detektora FID – 270°C, temperatura pracy komory nastrzykowej – 120°C. Cyfrową obróbkę chromatografów wykonano stosując program integrujący PeakSimple. Interpretację jakościowo-ilościową przeprowadzono przy użyciu gazów kalibracyjnych firmy SUPELCO i ALLTECH metodą standardu zewnętrznego. Błąd pomiarów oszacowano na poziomie $\pm 2\%$ wartości mierzonej.

Metodyka analiz statystycznych

Stężenia sumy węglowodorów pomierzone przenośnym analizatorem MicroFID porównano ze stężeniami uzyskanymi w laboratorium, metodą chromatografii gazowej. Analizę porównawczą wykonano dla całego zbioru przebadanych próbek (314) oraz dla próbek o stężeniach nieprzekraczających 2000 ppm. Wynikało to z procedury kalibracyjnej zastosowanej dla analizatora MicroFID. Poza tym, porównywano zbiory próbek, w których stężenia węglowodorów nie przekraczały 100 ppm.

Zbiory stężeń sumy węglowodorów scharakteryzowano wyznaczając i obliczając ich podstawowe parametry statystyczne: wartości minimalne i maksymalne, średnie, skośności, odchylenia standardowe mediany, a także 1 kwartył i 3 kwartył. Parametry te wyznaczono oddzielnie dla zbioru uzyskanego przy pomocy przenośnego analizatora i stacjonarnego chromatografu gazowego (tablica 1). Niektóre z parametrów przedstawiono graficznie w formie wykresów pudełkowych (rysunek 2) w dwóch wersjach. W wersji A uwzględniono wszystkie pomierzone wielkości stężeń, w wersji B – stężenia

do 2000 ppm. Podobnie wykonano histogramy dla stężeń sumy węglowodorów gazowych pomierzonych za pomocą przenośnego analizatora i stacjonarnego chromatografu gazowego (rysunek 3 i 4). Ponadto histogramy wykonano również dla stężeń do 100 ppm (rysunek 6). Sporządzono także wykresy prawdopodobieństwa dla zbiorów stężeń sumy węglowodorów pomierzonych stacjonarnym chromatografem gazowym i przenośnym analizatorem MicroFID (rysunek 5). Wykresy te skonstruowano w następujący sposób: najpierw uszeregowano rosnąco stężenia danego zbioru, następnie policzono prawdopodobieństwo występowania pomierzonych wartości, na samym końcu – policzono ich wielkości skumulowane.

Pomierzone wartości stężeń przedstawiono graficznie w formie wykresów liniowych (rysunek 7). W tym przypadku skonstruowano je oddzielnie dla zbiorów stężeń do 2000 ppm (rysunek 7A) i do 100 ppm (rysunek 7B). W celu określenia stopnia zgodności kształtu sporządzonych wykresów, wykonano korelacje ich zmian kierunkowych.

Tablica 1. Wartości parametrów statystycznych dla zbiorów pomierzonych analizatorem MicroFID i chromatografem

Parametr statystyczny [ppm]	Wszystkie dane (314 próbek)		Stężenia do 2000 ppm (203 próbki)	
	Chrom.	MicroFID	Chrom.	MicroFID
Wartość minimalna	0,5	0,9	0,5	0,9
Wartość maksymalna	559000,0	3245,0	1800,1	1246,0
Średnia arytmetyczna	27290,0	537,0	79,3	35,7
Odchylenie standardowe	78780,0	897,6	270,7	130,5
Mediana	21,4	14,0	4,7	6,7
Skośność	4,1	1,8	5,6	4,7
1 kwartył	3,3	3,3	2,4	2,3
3 kwartył	9822,9	760,2	17,6	12,9

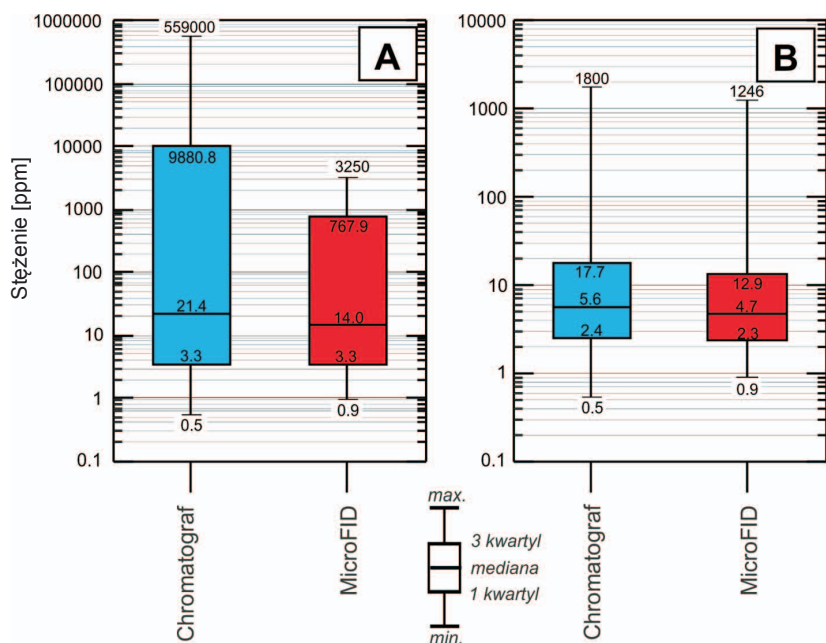
W przypadku tej analizy statystycznej sprawdzono, w jakim stopniu (procencie) wykres zmian stężeń uzyskany za pomocą pomiarów przenośnym analizatorem MicroFID jest podobny do wykresu sporządzonego w oparciu o pomiary stacjonarnym chromatografem. W tym celu dla pierwszego wykresu określono jakościowo zmiany stężeń pomiędzy kolejnymi punktami pomiarowymi jako „wzrost” lub „spadek”. Następnie w ten sam sposób wyznaczono zmiany stężeń przedstawione na drugim wykresie. Jeżeli stężenie na pierwszym wykresie pomiędzy punktami pomiarowymi, np. 1 i 2, rośnie, a stężenie na drugim wykresie pomiędzy tymi samymi punktami rośnie lub odpowiednio stężenia te maleją – to zmiany takie określono jako zgodne (+). Natomiast w przypadku, gdy np. pomiędzy punktami pomiarowymi 1 i 2 stężenie na pierwszym wykresie rośnie, a na drugim spada – to zmiany takie określono jako przeciwnie (-). W konsekwencji otrzymano określoną ilość zgodnych (+) i przeciwnych (-) zmian stężeń pomierzonych za

pomocą obu urządzeń analitycznych. Ilości te przeliczono na udział procentowy i przedstawiono w postaci diagramów (rysunek 8). Obrazują one procentowe udziały zgodnych i przeciwnych kierunków zmian stężeń sumy alkanów pomierzonych za pomocą przenośnego analizatora MicroFID i chromatografu gazowego. Obliczenia takie wykonano dla zbioru stężeń do 2000 ppm (rysunek 8A) oraz dla stężeń mniejszych od 100 ppm (rysunek 8B). Poza tym pokazano hipotetyczne przykłady pełnej zgodności (rysunek 8C) i niezgodności (rysunek 8D) kierunków zmian dwóch wykresów. Poza jakościową oceną podobieństwa kształtu wykonanych wykresów, przedstawiających pomierzone wartości stężeń, przeprowadzono również ich korelacje matematyczne w kartezjańskim układzie współrzędnych XY. Z uwagi na duży zakres zmienności pomierzonych stężeń do konstrukcji wykresów użyto wartości zlogarytmowanych. Na wykresach została wygenerowana linia trendu, dla której policzono współczynnik determinacji R^2 .

Wyniki badań i ich analiza

Polowe pomiary sumy węglowodorów wykonane dla 314 próbek za pomocą analizatora MicroFID pozwoliły na określenie stężeń obejmujących 5 rzędów wielkości (tablica 1, rysunek 2). Relatywnie duży zakres zmienności, wysokie odchylenie standardowe, a także średnia przewyższająca medianę o 1 rząd wielkości – wskazują na znaczący udział wysokich (anomalnych) wartości stężeń. Podobne relacje występują w przypadku analiz tych samych próbek wyko-

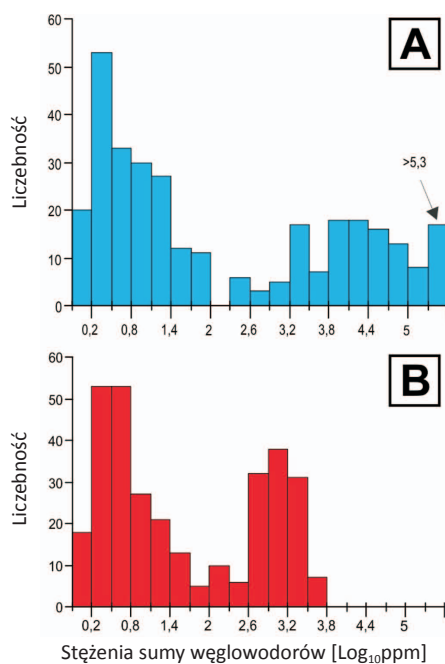
nanych chromatografem gazowym. Jednak tu zbiór stężeń sumy węglowodorów charakteryzuje się jeszcze większym zakresem zmienności, z maksymalną wartością stężenia dochodzącą do 56% obj. Zbiory wartości stężeń uzyskane po przeanalizowaniu 314 próbek za pomocą przenośnego analizatora MicroFID i stacjonarnego chromatografu gazowego wyraźnie się różnią (tablica 1, rysunek 2A). Dotyczy to wszystkich parametrów statystycznych.



Rys. 2. Wykresy pudełkowe (box-plots) dla zbiorów stężeń sumy węglowodorów gazowych oznaczonych chromatograficznie i za pomocą przenośnego analizatora MicroFID: A – wszystkie dane (314 próbek), B – zbiór stężeń do 2000 ppm (203 próbki)

Zasadnicze zróżnicowanie wykazują również skonstruowane histogramy (rysunek 3). W obu przypadkach histogramy cechują się dwoma wyróżniającymi się populacjami stężeń: poniżej i powyżej około 100 ppm (rysunki 3A, 3B). Zbiory stężeń w przedziale do 100 ppm, uzyskane za pomocą analizatora MicroFID i chromatografu gazowego, są podobne. Charakteryzują się one prawostronną asymetrią i posiadają wyraźne ogony anomalne. Podobieństwo ich rozkładów widoczne jest również na wykresach prawdopodobieństwa (rysunek 5A). Na wykresie tym punkty reprezentujące pomiary, wykonane analizatorem przenośnym i chromatografem, przylegają do siebie do wartości ok. 100 ppm, a powyżej około 500 ppm następuje wyraźna zmiana ich przebiegu. Zróżnicowanie to, na histogramie stężeń pomierzonych urządzeniem przenośnym, objawia się wyraźnym obcięciem wyższych jego klas (rysunek 3B). Przedstawione relacje wskazują, że w przypadku pojawienia

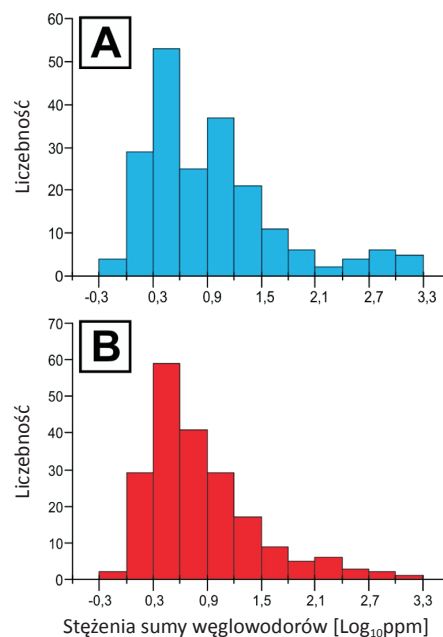
się bardzo wysokich stężeń węglowodorów w próbkach gazu glebowego ich rejestracja za pomocą przenośnego analizatora będzie trudna lub wręcz niemożliwa.



Rys. 3. Histogramy dla zlogarytmowanych stężeń sumy węglowodorów gazowych pomierzonych w 314 próbkach stacjonarnym chromatografem gazowym (A) oraz przenośnym analizatorem lotnych substancji organicznych MicroFID (B)

Zarówno jakościowe, jak i ilościowe zróżnicowanie analizowanych zbiorów stężeń, jest spowodowane ograniczeniem, jakie narzuca procedura kalibracyjna zastosowana w przypadku analizatora MicroFID, a także wygaszanie jego płomienia wywołane obniżoną zawartością tlenu w niektórych z badanych próbek. W związku z tym, z całego zbioru wybrano 203 próbki, w których stężenia sumy węglowodorów pomierzone chromatograficznie nie przekraczały 2000 ppm. Pozwoliło to na uściślenie porównawczej analizy statystycznej zbiorów stężeń węglowodorów gazowych pomierzonych analizatorem MicroFID i chromatografem gazowym. W tym przypadku wszystkie parametry statystyczne obu porównywanych zbiorów stężeń mieszczą się w tych samych rzędach wielkości (tablica 1, rysunek 2B). Pomiary wykonane analizatorem MicroFID cechują się niższą wartością maksymalną i średnią. Wynika to najprawdopodobniej ze sposobu dozowania próbki do przenośnego analizatora. Podczas tej operacji próbka mogła być nieco rozcieńczona powietrzem atmosferycznym. Inną przyczyną występujących różnic mógł być sposób kalibracji analizatora i chromatografu. Przenośny analizator MicroFID kalibrowano za pomocą tylko jednego gazu wzorcowego o stężeniu 500 ppm. Natomiast kalibrację chromatografu gazowego wykonywano trzema gazami kalibracyjnymi o stężeniach: 10 ppm, 100 ppm i 1000 ppm.

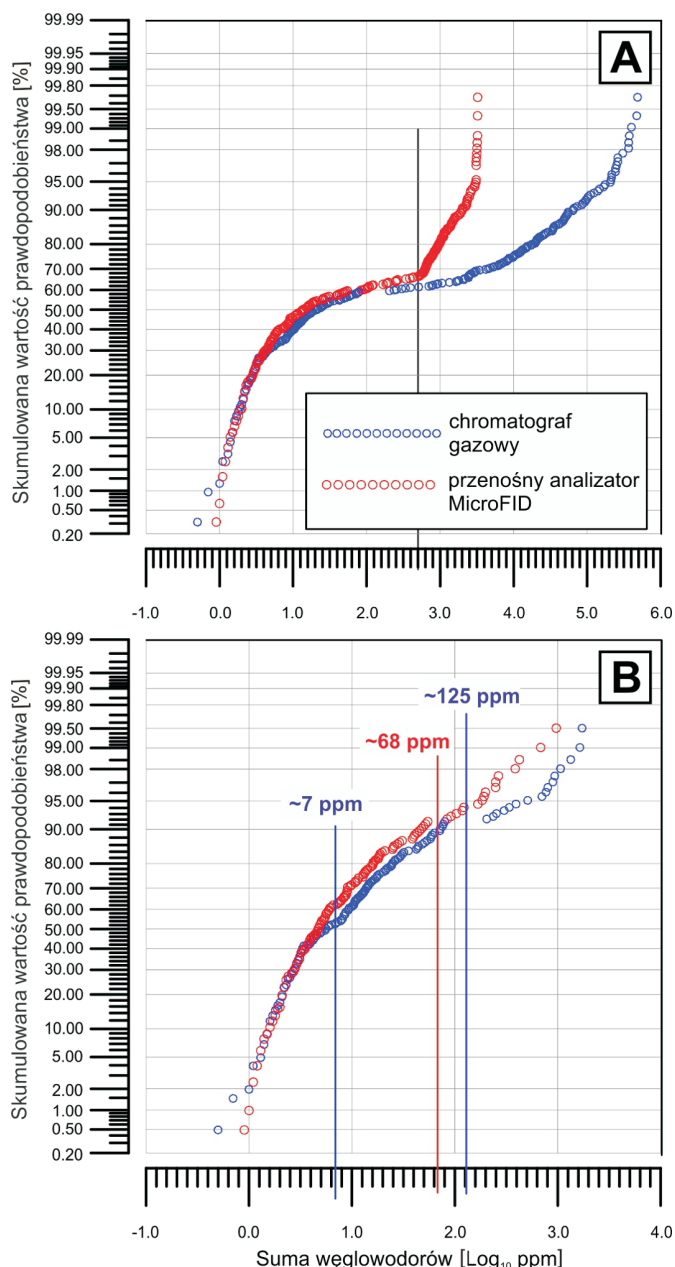
W związku z tym, ta ostatnia cechuje się wyższą precyzją, co znajduje odzwierciedlenie na histogramie (rysunek 4A). W rozkładzie statystycznym dla stężeń sumy węglowodorów pomierzonych chromatografem zaznaczają się wyraźnie trzy podzbiory (rysunek 4A), których zakresy określone w oparciu o wykres prawdopodobieństwa (rysunek 5B) wynoszą: do 7 ppm, 7÷125 ppm i powyżej 125 ppm. Natomiast na rozkładzie skonstruowanym w oparciu o stężenia pomierzone analizatorem przenośnym zaznaczają się dwa podzbiory (rysunek 4B), które rozdziela wartość około 68 ppm (rysunek 5B).



Rys. 4. Histogramy dla zlogarytmowanych stężeń sumy węglowodorów gazowych (stężenia do 2000 ppm – 203 próbki) pomierzonych stacjonarnym chromatografem gazowym (A) oraz przenośnym analizatorem lotnych substancji organicznych MicroFID (B)

W oparciu o przedstawione wyniki należy stwierdzić, że analiza statystyczna stężeń uzyskanych za pomocą analizatora MicroFID może być mniej precyzyjna w porównaniu z wynikami pochodzącymi z chromatografu gazowego. Na histogramach i wykresach prawdopodobieństwa, skonstruowanych w oparciu o wyniki uzyskane z chromatografu, wyraźniej wyodrębniają się charakterystyczne podzbiory – zwłaszcza w niskich zakresach stężeń (rysunki 4A, 5B). Ich wydzielenie ma kluczowe znaczenie dla procedury obróbki wyników badań, w tym – wyznaczenia tła geochemicznego [15].

Wspólną cechą obu histogramów jest ich wyraźna asymetria prawostronna i zaznaczający się zbiór wartości anomalnych (rysunek 4). Jednak ich wartości progowe są różne (rysunek 5B). Można przyjąć, że średnio jest to wartość ok. 100 ppm, ponieważ wtedy obserwuje się dość wysoką zbieżność wyników uzyskanych za pomocą badanych metod analitycznych (rysunek 5). Potwierdzają to wartości



Rys. 5. Wykresy prawdopodobieństwa dla zbiorów stężeń sumy węglowodorów pomierzonych stacjonarnym chromatografem gazowym i przenośnym analizatorem MicroFID: A – wszystkie dane (314 próbek), B – stężenia do 2000 ppm (203 próbki)

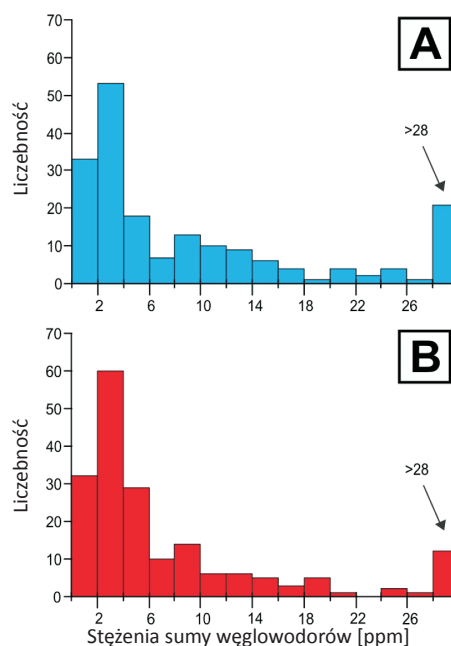
parametrów statystycznych dla zbiorów stężeń do 100 ppm, które stwierdzono w 186 próbkach (tablica 2).

Porównanie parametrów statystycznych, zestawionych w tabelicy 2, wskazuje, że wyniki uzyskane z pomiarów analizatorem polowym nie odbiegają znacząco od wyników uzyskanych chromatografem. Uwagę zwraca jedynie wyraźnie wyższa maksymalna wartość zarejestrowana przenośnym analizatorem oraz podwyższona wartość mediany. Najprawdopodobniej może to wynikać z niestabilności warunków atmosferycznych podczas pomiarów terenowych oraz błędów popełnianych w trakcie wstrzykiwania próbki.

Tablica 2. Wartości parametrów statystycznych dla zbiorów stężeń pomierzonych chromatografem i analizatorem MicroFID (próbki o wartościach stężeń do 100 ppm – pomierzonych chromatograficznie)

Parametr statystyczny [ppm]	Stężenia do 100 ppm (186 próbek)	
	Chrom.	MicroFID
Wartość minimalna	0,5	0,9
Wartość maksymalna	79,6	122,5
Średnia arytmetyczna	11,8	9,6
Odchylenie standardowe	16,5	17,4
Mediana	2,4	4,5
Skośność	4,5	4,2
1 kwartyl	2,3	2,3
3 kwartyl	13,3	9,0

Wolne przesuwanie tłoka strzykawki powodowało większe zasysanie powietrza atmosferycznego i rozcieńczenie próbki, co objawiało się obniżonym stężeniem. Natomiast zbyt szybkie wstrzyknięcie mogło dawać efekt „kumulacji” gazu w detektorze, a w konsekwencji – podwyższenie wartości stężenia. Wymaga to dalszych badań eksperymentalnych, które pozwolą na określenie wpływu sposobu i szybkości dozowania próbki do analizatora na zmianę uzyskiwanych wartości stężeń. Pomimo tych błędów rozkłady statystyczne zbiorów stężeń sumy węglowodorów o wartościach do 100 ppm są bardzo podobne (rysunek 6). Można na nich

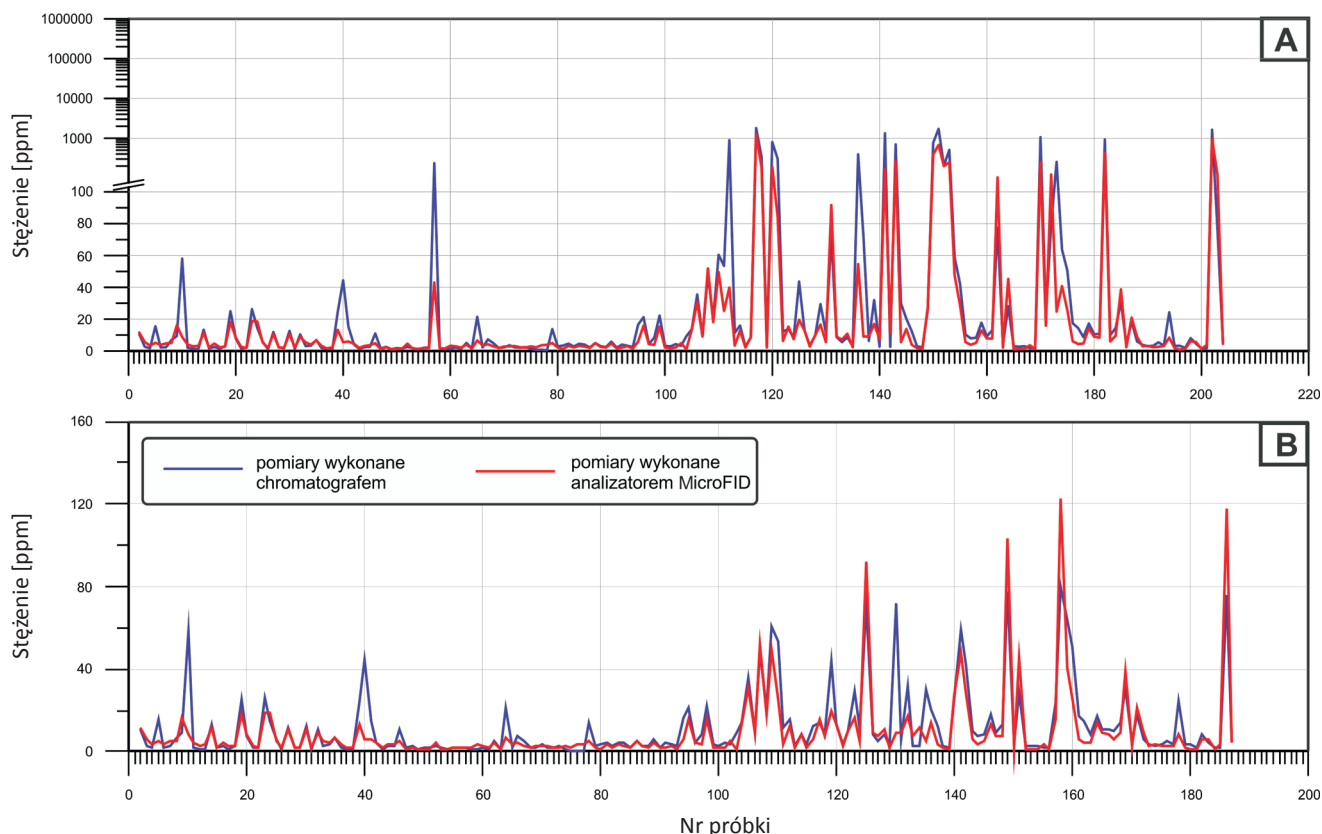


Rys. 6. Histogramy dla stężeń sumy węglowodorów gazowych (stężenia do 100 ppm – 186 próbek) pomierzonych stacjonarnym chromatografem gazowym (A) oraz przenośnym analizatorem lotnych substancji organicznych MicroFID (B)

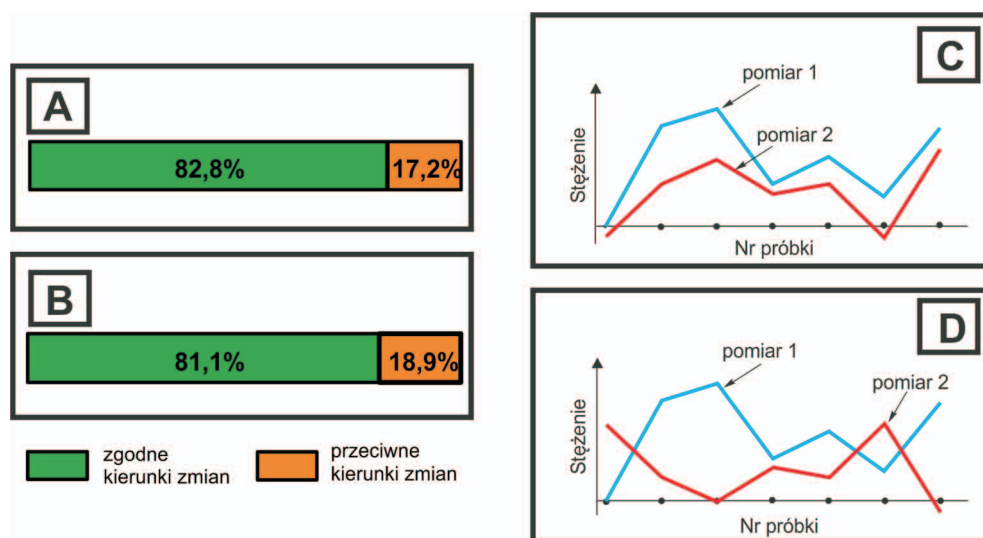
zauważyć zbliżone zakresy wyróżniających się podzbiorów. Różnią się one jedynie liczebnością ostatnich klas.

Zmiany stężeń składników węglowodorowych pomierzonych w próbkach gazu glebowego często przedstawia się w formie wykresów liniowych. W badaniach prospekcyjnych są one na ogół zintegrowane z przekrojem geologicznym lub sejsmicznym. Takie zestawienia pozwalają na przeprowa-

dzenie interpretacji geologiczno-geochemicznej. Wykresy zmian stężeń sumy węglowodorów pomierzonych przenośnym analizatorem i chromatografem, przedstawione na rysunku 7, są do siebie bardzo podobne. Kształty wykresów obrazujących stężenia do 2000 ppm (rysunek 7A) są zgodne w prawie 83 procentach (rysunek 8A). Natomiast wykresy wykonane dla zbioru próbek, w których stężenia pomierzone



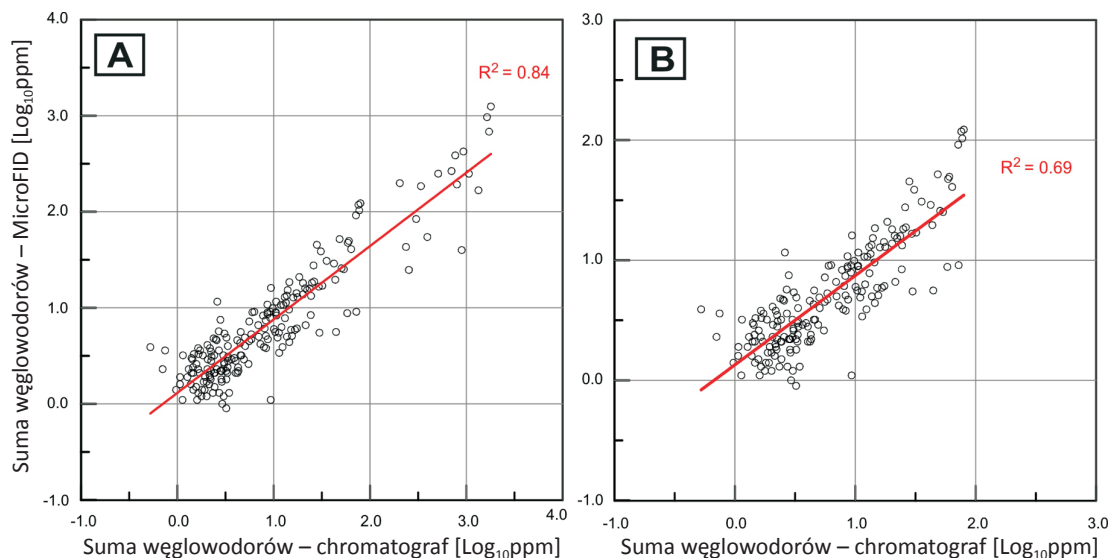
Rys. 7. Zmiany stężeń sumy węglowodorów gazowych pomierzonych stacjonarnym chromatografem gazowym i przenośnym analizatorem MicroFID: A – stężenia do 2000 ppm, B – stężenia do 100 ppm



Rys. 8. Diagramy korelacji kierunkowych pomiędzy stężeniami sumy węglowodorów gazowych pomierzonych stacjonarnym chromatografem gazowym i analizatorem MicroFID: A – dla stężeń do 2000 ppm, B – dla stężeń do 100 ppm, C – przykład 100% zgodnych kierunków zmian, D – przykład 100% przeciwnych kierunków zmian

chromatograficznie nie przekraczały 100 ppm (rysunek 7B), są zgodne w ponad 81 procentach (rysunek 8B). Wysoką zgodność jakościową danych uzyskanych za pomocą bada-

nych technik analitycznych potwierdzają również ilościowo wykresy korelacyjne wykonane w kartezjańskim układzie współrzędnych (rysunek 9).



Rys. 9. Wykresy korelacyjne dla zbiorów stężeń sumy węglowodorów pomierzonych stacjonarnym chromatografem gazowym i przenośnym analizatorem MicroFID: A – stężenia do 2000 ppm, B – stężenia do 100 ppm

Podsumowanie

Stężenia sumy węglowodorów oznaczono w 314 próbkach gazu glebowego za pomocą przenośnego analizatora MicroFID i stacjonarnego chromatografu gazowego, z wykorzystaniem detekcji płomieniowo-jonizacyjnej. Wyniki badań stanowiły podstawę do przeprowadzenia statystycznej analizy porównawczej, której celem była ocena przydatności urządzenia analitycznego MicroFID w powierzchniowych badaniach geochemicznych. Wyniki przeprowadzonych analiz wykazały, że:

- relatywnie mała objętość pobieranych próbek gazu glebowego (10÷50 ml) determinowała sposób kalibracji przenośnego analizatora, a w związku z tym możliwe było jednokrotne wykonanie oznaczenia na niższym zakresie 0,5÷2000 ppm,
- w przypadku obniżonych zawartości tlenu w próbkach (<12% obj.) płomień detektora analizatora MicroFID wygaszał się, a pomierzone stężenia sumy węglowodorów znacząco odbiegały od rzeczywistych,
- w niższych zakresach wartości stężeń (do 2000 ppm) stwierdzono wysoką zgodność wyników uzyskanych przenośnym analizatorem MicroFID i stacjonarnym chromatografem,
- przyczyną rozbieżności w pomiarach stężeń mógł być

sposób dozowania próbki do analizatora (rozcieńczenie powietrzem, nierównomierny nastrzyk), który wymaga dopracowania,

- wysoka korelacja kierunkowa zmian stężeń świadczy o przydatności przenośnego analizatora MicroFID do wstępnej oceny zawartości sumy węglowodorów w gazie glebowym.

Reasumując, należy stwierdzić, że za pomocą przenośnego analizatora MicroFID można uzyskać wiarygodne wyniki, zwłaszcza w niższym zakresie stężeń (do 2000 ppm). Mogą one być podstawą do przeprowadzenia wstępnego rozpoznania geochemicznego. Za pomocą urządzenia MicroFID możemy w szybki sposób wskazać miejsca anomalnych stężeń węglowodorów. Jest to bardzo istotne dla logistyki prowadzenia badań geochemicznych. Pomimo pewnych błędów, pomierzone wartości stężeń odzwierciedlają rzeczywisty obraz geochemiczny. Niewątpliwymi zaletami analizatora MicroFID jest łatwość obsługi w terenie oraz możliwość szybkiego pomiaru dużej ilości próbek. Jakkolwiek urządzenie to nie jest w stanie zastąpić stacjonarnego chromatografu gazowego, to jednak może być pomocne w prowadzeniu powierzchniowych badań geochemicznych.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2014, nr 9, s. 574–583

Zakup analizatora MicroFID oraz badania przedstawione w artykule zostały sfinansowane w ramach realizacji projektu badawczego własnego nr N N525 337738 (numer umowy: 3377/B/T02/2010/38) Narodowego Centrum Nauki pt. *Zmienność antropogenicznego pola węglowodorów w utworach przypowierzchniowych w zależności od warunków geologicznych i fizjograficznych*.

Literatura

- [1] Celary M., Lenk T., Szura T.: *Przykład powierzchniowego zdjęcia gazowego w warunkach karpaccich*. Nafta 1961, nr 8, s. 209–211.
- [2] Dubiel S., Matyasik A., Ziąja J.: *Systematyka wpływów górnictwa ropy naftowej i gazu ziemnego na środowisko naturalne*. Wiertnictwo, Nafta, Gaz (półrocznik AGH) 2010, t. 27, nr 3, s. 571–581.
- [3] Dzieńiewicz M., Kusmierk J., Potera J., Semyrka R.: *Perspektywy naftowe faldy Suchych Rzek w świetle badań geochemicznych (Bieszczady)*. Zeszyty Naukowe AGH. Geologia 1978, t. 4, nr 3, s. 37–51.
- [4] Dzieńiewicz M., Kusmierk J., Rusta T.: *Optymalizacja techniki prowadzenia zdjęć gazowych w świetle badań eksperymentalnych*. Technika Poszukiwań Geologicznych 1979, nr 1, s. 37–42.
- [5] Dzieńiewicz M., Sechman H., Gorecki W.: *Badanie składu gazów glebowych. Przykłady zastosowań w prospekcji naftowej i ochronie środowiska*. Geologia (kwartalnik AGH) 2009, t. 35, z. 2/1, s. 129–137.
- [6] Dzieńiewicz M., Sechman H.: *Kowadło sondy udarowej do badania gruntu*. Wzór użytkowy RP nr PL 58584. Wiadomości Urzędu Patentowego, 05/2001.
- [7] Dzieńiewicz M., Sechman H.: *Zestaw do ręcznego pobierania próbek gazowych z warstw przypowierzchniowych*. Patent RP nr 184080. Wiadomości Urzędu Patentowego, 08/2002.
- [8] Guzy P.: *Analiza zmian steżeń sumy węglowodorów mierzonych przenośnymi urządzeniami pomiarowymi*. Projekt inżynierski. Arch. Wydz. Geologii Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH. Kraków 2012.
- [9] Horvitz L.: *Geochemical exploration for petroleum*. Science 1985, no. 229, pp. 821–827.
- [10] Jones V. T., Burtell S. G.: *Hydrocarbon flux variations in natural and anthropo-genic seeps* [w:] Schumacher D. and Abrams M. A., (eds.): *Hydrocarbon migration and its near-surface expression*. AAPG Memoir 1996, vol. 66, pp. 203–221.
- [11] Klusman R. W.: *Soil Gas and Related Methods for Natural Resource Exploration*. John Wiley & Sons. New York 1993.
- [12] Philp R. P.: *Surface Prospecting Methods for Hydrocarbon Accumulations* [w:] Brooks J. & Welte D. (Eds), *Advances in Petroleum Geochemistry*, no. 2, pp. 209–250. Academic Press. London 1987.
- [13] Sechman H., Dzieńiewicz M., Liszka B.: *Soil gas composition above gas deposits and perspective structures of the Carpathian Foredeep, SE Poland*. Applied Geochemistry 2012, vol. 27, issue 1, pp. 197–210.
- [14] Sechman H., Dzieńiewicz M., Nowicka A.: *Light hydrocarbons in soil gas above prospective oil- and gas-bearing structures: Pomeranian Synclinorium, NW Poland*. Journal of Petroleum Geology 2011, vol. 34, issue 4, pp. 365–386.
- [15] Sechman H., Dzieńiewicz M.: *The example of background determination and mathematical processing of data from surface geochemical survey for the purposes of petroleum exploration*. Journal of Petroleum Science and Engineering 2011, vol. 78, issue 2, pp. 396–406.
- [16] Sechman H., Mosicki J. W., Dzieńiewicz M.: *Pollution of near-surface zone in the vicinity of gas wells*. Geoderma 2013, vol. 197–198, pp. 193–204.
- [17] Sechman H.: *Detailed compositional analysis of hydrocarbons in soil gases above multi-horizon petroleum deposits – a case study from western Poland*. Applied Geochemistry 2012, vol. 27, issue 10, pp. 2130–2147.
- [18] Sechman H.: *Głębokość poboru próbki gazu podglebowego w powierzchniowych badaniach geochemicznych – próba optymalizacji*. Geologia (kwartalnik AGH) 2006, t. 32, z. 2, s. 117–139.
- [19] Sokolow W. A., Grigoriew G. G.: *Mietodika i riezultaty gazowych gieochimiczeskich nieftiegazopiskowych rabot*. Gostoptiechizdat. Moskwa 1962.
- [20] Tedesco S. A. (Ed.): *Surface Geochemistry in Petroleum Exploration*. Chapman & Hall Int. Thomson Publ. Co. New York 1995.



Mgr inż. Piotr GUZY
Doktorant w Katedrze Surowców Energetycznych AGH.
Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica w Krakowie
al. Mickiewicza 30, 30-962 Kraków
E-mail: piotrgu@agh.edu.pl



Dr hab. inż. Henryk SECHMAN
Adiunkt na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH.
Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica w Krakowie
al. Mickiewicza 30, 30-962 Kraków
E-mail: sechman@agh.edu.pl



Dr inż. Marek DZIENIEWICZ
Adiunkt na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH.
Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica w Krakowie
al. Mickiewicza 30, 30-962 Kraków
E-mail: [dzeniew@agh.edu.pl](mailto:dzieniew@agh.edu.pl)



Mgr inż. Gabriela IZYDOR
Doktorantka w Katedrze Surowców Energetycznych AGH.
Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica w Krakowie
al. Mickiewicza 30
30-962 Kraków