

## ОЦЕНКА ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ СОДЕРЖАНИЙ ГАЗОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

*Боярская И.Д., Сирица Д.В.*

*Камчатский филиал Геофизической службы РАН, Петропавловск-Камчатский,  
denis-sirica@yandex.ru*

### **Введение**

С 1977 г. на Камчатке проводятся непрерывные наблюдения за режимом подземных вод, организованные специально в связи с задачей поиска и изучения гидрогеологических (гидрогеохимических) предвестников землетрясений. В настоящий момент сеть наблюдений состоит из 4 гидрогеологических станций, включающих в себя в общей сложности 11 водопунктов (самоизливающихся скважин и источников). Комплекс режимных наблюдений включает в себя измерения атмосферного давления и температуры воздуха, измерения температуры и расхода воды скважин и источников, отбор проб воды и газа для дальнейшего их анализа в лабораторных условиях на базе Центральной химической лаборатории Института вулканологии и сейсмологии. В данной работе приводятся результаты оценки воспроизводимости измерений содержания газов в подземных водах. Работа актуальна уже потому, что до сих пор таких методических исследований, применительно к данным специализированных гидрогеологических наблюдений на Камчатке, не проводилось, либо их результаты не были опубликованы. Между тем, основные метрологические характеристики качества измерений содержаний веществ в подземных водах должны являться неотъемлемой частью любой публикации, посвященной анализу результатов гидрогеохимических наблюдений.

### **Краткая характеристика пунктов наблюдений и методики газового анализа**

Работа выполнялась по результатам определений содержаний растворенных в воде газов в шести пунктах наблюдения – самоизливающихся скважинах ГК-1, Г-1, №1, ГК-5, ГК-17 и источнике №1.

Скважина ГК-1 и источник №1 расположены в среднем течении р. Пиначево, примерно в 35 км к северу от г. Петропавловска-Камчатского. Скважина ГК-1 имеет глубину 1261 м. Вода скважины имеет хлоридный, кальциево-натриевый состав. Газовый состав скважины преимущественно метановый (63% об.). Вода источника №1 имеет гидрокарбонатно-хлоридный, натриевый состав, в составе газа преобладает азот (63% об.).

Скважина № 1, глубиной 600 м, находится в среднем течении р. Половинка, в 6 км к западу от г. Елизово. Состав воды скважины гидрокарбонатно-сульфатный, натриево-кальциевый, в растворенном в воде газе преобладает азот (85% об.).

Скважина Г-1 расположена в г. Петропавловске-Камчатском. Глубина скважины составляет 2500 м, вода имеет хлоридный, натриевый состав. В растворенном газе преобладает метан (57% об.).

Скважины ГК-5 и ГК-17 находятся в 40 км к западу от г. Петропавловска-Камчатского в пределах Карымшинского участка Верхне-Паратунского месторождения термальных вод. Вода обеих скважин имеет хлоридно-сульфатный, кальциево-натриевый состав. В составе газа преобладает азот (до 90% об.).

Отбор проб и химический анализ компонентного состава газа осуществлялся согласно методике МП – 2ГХ (анализ проб растворенного газа в вулканических областях), разработанной ЦХЛ ИВ ДВО РАН. При извлечении газа из проб используется термовакuumный метод дегазации. Пробы анализируются методом адсорбционной газовой хроматографии на газовом хроматографе ЛХМ – 8 МД. В качестве газа-носителя используется аргон. Ввод газообразной пробы осуществляется вручную – газовым шприцем. Газоаналитическая схема хроматографа включает в себя две колонки и два детектора (детектор ионизации в пламени – ДИП и детектор по теплопроводности – ДТП) и сконструирована таким образом, что разделение и детектирование всех компонентов газового состава (He, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и углеводородные газы до C<sub>4</sub>) осуществляется при комнатной температуре.

### **Оценка воспроизводимости измерений концентраций растворенных в воде газов**

В аналитической химии, для оценки качества анализа, применяются два основных метрологических показателя – правильность и воспроизводимость, которые характеризуют,

соответственно, систематические и случайные погрешности определения концентраций анализируемых веществ. Под правильностью понимается соответствие полученного результата химического анализа истинному содержанию определяемого компонента в пробе. Количественной мерой правильности анализа является разность между средним арифметическим результатов параллельных определений и истинным значением определяемой величины. Под воспроизводимостью результатов химического анализа понимается степень близости результатов единичных определений друг к другу. Численной мерой воспроизводимости является абсолютное или относительное стандартное отклонение, рассчитываемое из результатов нескольких параллельных определений [3]. Параллельными считаются единичные определения концентрации вещества, сделанные для одной пробы в одинаковых условиях [2]. В таком виде оценка воспроизводимости характеризует только качество самой процедуры химического анализа и учитывает, поэтому, только те случайные погрешности, которые возникают на этом этапе. В представленной работе понятие воспроизводимости трактуется в более широком смысле – как оценка случайных погрешностей, возникающих не только на стадии самого хроматографического анализа компонентного состава газа, но и на стадиях отбора проб и пробоподготовки (термовакuumной дегазации пробы). В связи с этим, оценка воспроизводимости осуществлялась не по результатам параллельных определений одной "большой" пробы как это принято в аналитической химии, а по набору проб, отобранных одновременно с одного пункта наблюдения. Так, с каждой из пяти самоизливающихся скважин (Г-1, ГК-1, №1, ГК-5, ГК-17) и одного источника (И-1) отбиралось по 9 проб воды на анализ растворенного в ней газа. В каждой пробе анализировались содержания гелия (He), кислорода (O<sub>2</sub>), азота (N<sub>2</sub>), углекислого газа (CO<sub>2</sub>), метана (CH<sub>4</sub>), этана (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), этилена (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), пропана (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), пропилена (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), нормального бутана (nC<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) и изобутана (iC<sub>4</sub>H<sub>10</sub>). По результатам газохроматографического анализа для каждого набора из 9 проб рассчитывалось относительное стандартное отклонение, которое и принималось за меру воспроизводимости.

Поскольку воспроизводимость оценивалась по отдельно взятым пробам, существовала вероятность того, что за время отбора проб концентрация растворенных в воде газов могла монотонно изменяться (уменьшаться или увеличиваться). Для проверки этого предположения результаты девяти определений для каждого из рассматриваемых компонентов тестировались на статистическую независимость с помощью критерия серий [1]. Результаты теста показали, что все без исключения последовательности из девяти определений оказались статистически независимыми.

В таблице сведены результаты оценки воспроизводимости – величины относительных среднеквадратических отклонений содержаний в воде отдельных компонентов газового состава, рассчитанные по 9 пробам, отобранным с каждого из шести пунктов наблюдения.

Таблица. Результаты оценки воспроизводимости

	ГК-1	ГК-5	ГК-17	И-1	№1	Г-1
He	0.04	0.03	0.05			0.06
O <sub>2</sub>	0.09	0.06	0.10	0.09	0.06	0.24
N <sub>2</sub>	0.07	0.03	0.01	0.03	0.02	0.08
CO <sub>2</sub>	0.03	0.06	0.04	0.09	0.06	0.11
CH <sub>4</sub>	0.02	0.05	0.02	0.06	0.06	0.04
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		0.05	0.02	0.08	0.06	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		0.03	0.04	0.10	0.12	
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.06	0.06	0.04	0.11	0.03	0.08
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.05	0.08	0.06	0.17	0.14	0.08
nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.02	0.08	0.02	0.07	0.00	0.05
iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.02	0.06	0.02	0.09	0.04	0.07

На рисунке схематически представлены результаты оценки воспроизводимости в величинах приведенного относительного среднеквадратического отклонения (в % по отношению к среднему значению).

Из рисунка видно, что подавляющее большинство оценок приведенного среднеквадратического отклонения не превышает 10% от соответствующих величин среднего значения. Наибольшую величину имеет среднеквадратическая ошибка определения кислорода в воде

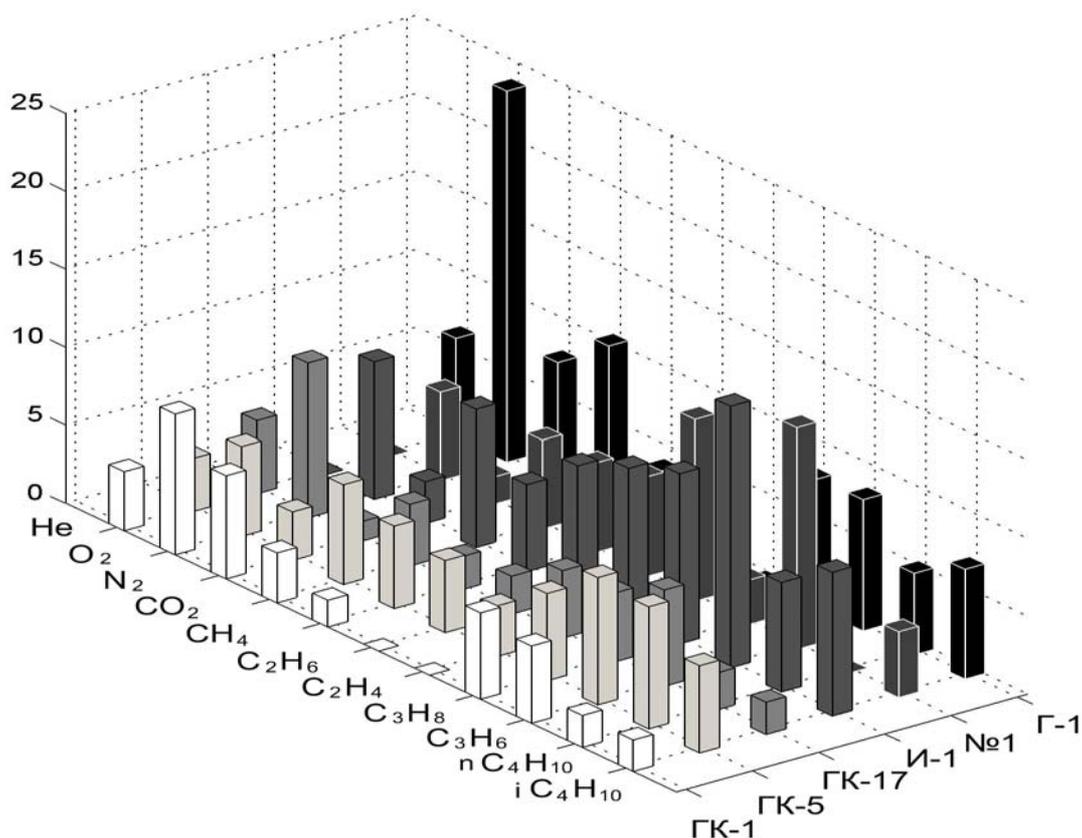


Рис. Схематическое представление результатов оценки воспроизводимости. Подписи по оси абсцисс соответствуют пунктам наблюдений, подписи по оси ординат – анализируемым компонентам газового состава, подписи на оси аппликат – величине приведенного относительного среднеквадратического отклонения (в % от среднего значения).

скв. Г-1 – 23.7 %. Причина этому может заключаться в том, что дебит скважины Г-1 практически равен нулю, в связи с чем, верхний слой воды скважины насыщается атмосферным кислородом.

При одновременном отборе большого количества проб происходит перемешивание верхнего пограничного слоя, контактирующего с атмосферой, и нижних слоев так, что в разных пробах может оказаться разная доля насыщенной атмосферным кислородом воды. Это неизбежно приведет к росту дисперсии (и, следовательно, среднеквадратического отклонения) содержания кислорода в серии из 9 проб. Подобный эффект, вероятно, следует учитывать при отборе проб на растворенных газ из открытых равномерных скважин и водоемов, где отсутствует свободная конвекция воды. Несколько больше 10% получились оценки среднеквадратического отклонения для некоторых углеводородных газов по скважине №1 и источнику И-1. Это объясняется тем, что содержание углеводородных газов в этих водопунктах очень мало и их концентрации определяются на пороге детектирования – пределе разрешающей способности детектора.

### Выводы

Результаты оценки воспроизводимости измерений содержаний растворенных в воде газов позволяют сделать вывод о том, что совокупность случайных погрешностей всего комплекса наблюдений, начиная от отбора пробы и кончая ее химическим анализом, в большинстве случаев не превышает 10% от величины среднего содержания компонента в пробе. По отдельным же компонентам газового состава величина воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение) не превышает значений, регламентируемых ГОСТ 23781-87 “Газы горючие природные, хроматографический метод определения компонентного состава”.

### Список литературы

1. Бендат Дж., Пирсол А. Прикладной анализ случайных данных. М.: Мир, 1989. 540 с.
2. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. М.: Высшая школа, 2003. 560 с.
3. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. Л.: Химия, 1984. 168 с.