

Marek Janiga, Wojciech Bieleń

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Elementy walidacji metody oznaczania $\delta^{18}\text{O}$ i δD próbek ciekłych (EA-IRMS)

Celem pracy było wykonanie elementów walidacji metodyki oznaczeń składu izotopowego tlenu i wodoru próbek ciekłych (wody) przy użyciu spektrometru masowego połączonego z analizatorem elementarnym (EA-IRMS). Zarówno w przypadku oznaczeń składu izotopowego wodoru, jak i tlenu wykonano kalibrację przy zastosowaniu wzorca VSMOW2 oraz wyznaczono *stretching factor* (wykorzystując wzorzec SLAP2). Dla obydwu pierwiastków metody są dokładne (wartości rzeczywiste wzorca znajdują się w wyznaczonych przedziałach). Odchylenia standardowe powtarzalności i odtwarzalności są na niskim poziomie (dla tlenu: 0,15‰ i 0,21‰; dla wodoru: 1,2‰ i 1,3‰). Wartość niepewności pomiaru w przypadku oznaczeń składu izotopowego tlenu wynosi 0,569885% (czyli 0,310644‰ po przeliczeniu dla wzorca SLAP2), a w przypadku wodoru: 0,479804% (czyli 2,022375‰ po przeliczeniu dla wzorca SLAP2).

Słowa kluczowe: skład izotopowy tlenu, skład izotopowy wodoru, $\delta^{18}\text{O}$, δD , EA-IRMS, walidacja.

Validation of $\delta^{18}\text{O}$ i δD determination method in aqueous samples (EA-IRMS)

The aim of the study was to perform validation of a methodology of isotopic composition determinations of oxygen and hydrogen liquid samples (water) using a mass spectrometer combined with an elemental analyzer (EA-IRMS). For the determination of both the hydrogen and oxygen isotopic composition, calibration was performed by using VSMOW2 standard, and stretching factor was determined using the SLAP2 standard. For both elements methods are accurate (the actual value can be found at designated intervals). The standard deviations of repeatability and reproducibility are low (for oxygen 0.15‰ and 0.21‰, for hydrogen 1.2‰ and 1.3‰). The value of measurement uncertainty for the determination of the isotopic composition of oxygen is 0.569885% (or 0.310644‰ after calculation for the SLAP2 standard) and for hydrogen is 0.479804% (or 2.022375‰ after calculation for SLAP2 standard).

Key words: oxygen isotopic composition, hydrogen isotopic composition, $\delta^{18}\text{O}$, δD , EA-IRMS, validation.

Wstęp

Skąły zbiornikowe złóż ropy naftowej i gazu są nasycone wodą, która jest nazywana wodą formacyjną. Skład chemiczny oraz izotopowy tych wód może być wykorzystywany do określenia pochodzenia oraz warunków hydrogeologicznych basenów naftowych. Wartości $\delta^{18}\text{O}$ i δD pozwalają wyznaczyć udział wód meteorycznych, solanek oraz wód oceanicznych w wodach formacyjnych.

Celem pracy było opracowanie metodyki oznaczeń składu izotopowego tlenu i wodoru próbek ciekłych (wód) przy użyciu spektrometru masowego połączonego z analizatorem elementarnym. W tym celu zakupiono dozownik próbek ciekłych oraz wzorce i strzykawkę. Wzorce to certy-

fikowany materiał odniesienia (CRM) o znanym składzie izotopowym wyprodukowany w laboratorium Międzynarodowej Agencji Energii Atomowej w Wiedniu. Opracowano metodykę, na którą składają się tryb pracy analizatora (oksydacyjno-redukcyjny lub pirolityczny oraz wypełnienie reaktorów), a także warunki analizy (przepływy, rozcieńczenia oraz czas trwania analizy i umiejscowienie w niej pików referencyjnych). Przeprowadzono kalibrację oraz określono *stretching factor* przy zastosowaniu dwóch wzorców. Następnie wykonano elementy walidacji, na które składały się testy dokładności, powtarzalności i odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej.

Aparatura pomiarowa

Do oznaczeń składu izotopowego pierwiastków posiadających trwałe izotopy (węgiel, azot, tlen, wodór i siarka) wykorzystuje się spektrometry masowe (IRMS – *isotope ratio mass spectrometer*). Laboratorium Geochemii Nafty i Gazu posiada na wyposażeniu spektrometr masowy Delta V Advantage firmy Thermo Scientific wraz z analizatorem elementarnym Flash 2000. Próbkę zostają spalone w reaktorze pirolitycznym wypełnionym szklistym węglem (*glassy carbon*) w temperaturze 1400°C, a następnie trafiają na kolumnę kapilarną, ConFlo IV (aparaturę łączącą urządzenia peryferyjne, gazy referencyjne i spektrometr) i spektrometr [6, 7].

Każde oznaczenie składu izotopowego następuje w wyniku analizy z wykorzystaniem gazu referencyjnego (wzorca wewnętrznego). W przypadku oznaczeń wodoru gazem referencyjnym jest wodór, a w przypadku oznaczeń tlenu – tlenek węgla. Gazy referencyjne muszą być skalibrowane przy użyciu certyfikowanych materiałów odniesienia. Dla oznaczeń wody najpopularniejszymi wzorcami były VSMOW (*Vienna Standard Mean Ocean Water*) i SLAP (*Standard Light Antarctic*

Precipitation), od których również pochodzi nazwa skali (‰ vs. VSMOW-SLAP). Wzorce VSMOW2 i SLAP2 zostały wyprodukowane, aby zastąpić niedostępne już wzorce SMOW i SLAP. Ich skład izotopowy dobrano w taki sposób, aby był jak najbardziej zbliżony do wartości oryginalnych wzorców. Wartości $\delta^{18}\text{O}$ i δD określono w wyniku badań międzylaboratoryjnych (trzy laboratoria). Wzorec IAEA-604 jest to woda wzbogacona o izotop ^2H – deuter. Cała seria mocno wzbogaconych wzorców (604, 605, 606, 607, 608 i 609) powstała dla celów medycznych i nauk biologicznych, klimatologii i hydrologii. Wartości $\delta^{18}\text{O}$ i δD zostały wyznaczone w wyniku badań międzylaboratoryjnych (dwa laboratoria) [1, 2, 3].

Oprócz kalibracji gazu referencyjnego powinien również zostać określony tzw. *stretching factor*. Różnica pomiędzy standardami VSMOW2 i SLAP2 dla δD wynosi 427,5‰, a dla $\delta^{18}\text{O}$ wynosi 55,5‰. Ta różnica faktycznie zmierzona jest niższa i zależy od aparatu, na którym wykonany był pomiar. Iloraz δ teoretycznej i δ zmierzonej daje nam *stretching factor* wykorzystywany do korekty wyników analiz [12].

Elementy walidacji metody

Podczas oznaczeń składu izotopowego tlenu i wodoru wykorzystywano wzorce zakupione w Międzynarodowej Agencji Energii Atomowej (Wiedeń). Były to: VSMOW2, SLAP2 oraz IAEA-604. Specyfika oznaczeń IRMS nie pozwala na tworzenie wielopunktowych krzywych kalibracyjnych. Kalibracja jednopunktowa jest wykonywana dla danej serii oznaczeń przy wykorzystaniu wzorca o podobnej matrycy oraz zbliżonym składzie izotopowym do spodziewanego w próbkach. Kalibracja przy użyciu dwóch wzorców pozwala określić *stretching factor* i pokrywa szerszy zakres/skład izotopowy spodziewany w próbkach. Mieszany charakter oznaczeń składu izotopowego (ilościowo-ja-

kościowy) nie pozwala na określenie: granicy oznaczalności, granicy wykrywalności oraz obciążenia metody [9, 10]. W ramach wykonywania elementów walidacji przeprowadzono testy powtarzalności, dokładności oraz odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej metody, zarówno w przypadku oznaczeń składu izotopowego tlenu, jak i wodoru [4, 5]. Jako bardziej wiarygodną dla oceny przyjmowano wartość odchylenia standardowego, a nie względne odchylenie standardowe. Jest to związane ze specyficznym zakresem wyników (np. dla wodoru wartości od -427,5‰ do 799,9‰), które nie są bezpośrednio związane z zawartością analitu w próbce.

Oznaczenia składu izotopowego tlenu

W oznaczeniach składu izotopowego tlenu wykorzystano do kalibracji standard VSMOW2 (woda) o wartości $\delta^{18}\text{O}$ wynoszącej 0,00‰ (vs. VSMOW-SLAP) i złożonej niepewności standardowej 0,02‰. Do wyznaczenia tzw. *stretching factor* został wykorzystany standard SLAP2 (woda) o wartości $\delta^{18}\text{O}$ wynoszącej -55,50‰ (vs. VSMOW-SLAP) i złożonej niepewności standardowej 0,02‰. Powtarzalność metody została zbadana przy użyciu wody dejonizowanej. Dokładność metody była badana z wykorzystaniem certyfikowanego materiału odniesienia IAEA-604 (woda) o wartości $\delta^{18}\text{O}$ wynoszącej -5,86‰ (vs. VSMOW-SLAP) i złożonej niepew-

ności standardowej 0,04‰. Odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna została wykonana przy użyciu wody dejonizowanej.

Kalibracji dokonano poprzez sześciokrotną analizę składu izotopowego tlenu wzorca VSMOW2. Wyniki analiz (już po kalibracji) znajdują się w tabelicy 1. Odchylenie standardowe wynosiło 0,22‰.

Wyniki sześciokrotnej analizy składu izotopowego tlenu wzorca SLAP2 znajdują się w tabelicy 2. Wykorzystując średnią arytmetyczną, wynoszącą -54,51‰, oraz różnicę pomiędzy wartościami wzorców VSMOW2 i SLAP2, równą 55,5, obliczono *stretching factor*, wynoszący 1,011482,

Tablica 1. Wartości $\delta^{18}\text{O}$ sześciokrotnego badania wzorca VSMOW2 [‰ vs. VSMOW-SLAP]

| | | | | | | |
|-------------------|------|-------|-------|-------|------|------|
| Wartość oznaczona | 0,02 | -0,11 | -0,17 | -0,26 | 0,23 | 0,27 |
|-------------------|------|-------|-------|-------|------|------|

Tablica 2. Wartości $\delta^{18}\text{O}$ sześciokrotnego badania wzorca SLAP2 [‰ vs. VSMOW-SLAP]

| | | | | | | |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Wartość oznaczona | -54,87 | -54,87 | -54,34 | -54,16 | -54,59 | -54,25 |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|

który był następnie wykorzystywany do korekty wyników analiz. Odchylenie standardowe sześciokrotnej analizy $\delta^{18}\text{O}$ wzorca SLAP2 wynosiło 0,31‰.

Dokładność metody – dokładność wyniku pojedynczego oznaczenia – została określona przy użyciu certyfikowanego materiału odniesienia (CRM – *certified reference material*) IAEA-604 o wartości $\delta^{18}\text{O}$ wynoszącej -5,86‰ (vs. VSMOW-SLAP). Wykonano sześć niezależnych pomiarów próbki CRM. Następnie obliczono wartość średniej arytmetycznej z sześciu pomiarów oraz odchylenia standardowego (s) i wartości przedziału, w którym powinna się znaleźć wartość nominalna CRM:

$$\mu_x \in (\bar{x} - 2 \cdot s; \bar{x} + 2 \cdot s) \quad (1)$$

Wyniki analiz wzorca IAEA-604 znajdują się w tablicy 3, a wartości statystyczne w tablicy 4. Wartość średnia $\delta^{18}\text{O}$ wynosi -5,54‰, a odchylenie standardowe 0,21‰. Dolna granica przedziału to -5,96‰, a górna -5,12‰. Wartość rzeczy-

wista wzorca (-5,86‰) znajduje się w przedziale, co oznacza, że metoda nie jest obciążona błędem [8, 11].

Powtarzalność (minimalna najlepsza oczekiwana precyzja) określa rozrzut wyników pomiarów powtarzanych badań. Obliczono wartość średnią, odchylenie standardowe oraz względne odchylenie standardowe. Badanie powtarzalności zostało wykonane poprzez sześciokrotną analizę wody dejonizowanej. Wyniki kolejnych oznaczeń przedstawiono w tablicy 5, a wartości statystyczne w tablicy 6. Wartość średnia $\delta^{18}\text{O}$ wynosi -2,31‰, a odchylenie standardowe 0,15‰.

Odtwarzalność to maksymalna najgorsza oczekiwana precyzja, tzw. precyzja międzylaboratoryjna. Odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna została wykonana przez innego analityka przy użyciu wody dejonizowanej (sześć analiz). Wyniki analiz znajdują się w tablicy 7, a wartości statystyczne w tablicy 8. Wyznaczono wartość średnią, wynoszącą -2,34‰, oraz odchylenie standardowe, równe 0,21‰.

Tablica 3. Wartości $\delta^{18}\text{O}$ sześciokrotnego badania wzorca IAEA-604 [‰ vs. VSMOW-SLAP]

| | | | | | | |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Wartość oznaczona | -5,47 | -5,28 | -5,92 | -5,59 | -5,50 | -5,47 |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|

Tablica 4. Wartości statystyczne sześciokrotnego badania wzorca IAEA-604

| | Średnia arytmetyczna | Odchylenie standardowe | Względne odchylenie standardowe | Dolna granica przedziału | Górna granica przedziału | Wartość rzeczywista |
|----------|----------------------|------------------------|---------------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------|
| IAEA-604 | -5,54‰ | 0,21‰ | 3,82% | -5,96‰ | -5,12‰ | -5,86‰ |

Tablica 5. Wartości $\delta^{18}\text{O}$ sześciokrotnego badania wody dejonizowanej [‰ vs. VSMOW-SLAP]

| | | | | | | |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Wartość oznaczona | -2,41 | -2,34 | -2,55 | -2,21 | -2,24 | -2,12 |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|

Tablica 6. Wartości statystyczne sześciokrotnego badania wody dejonizowanej

| | Średnia arytmetyczna | Odchylenie standardowe | Względne odchylenie standardowe | Wartość najmniejsza | Wartość największa |
|-------------------|----------------------|------------------------|---------------------------------|---------------------|--------------------|
| Woda dejonizowana | -2,31‰ | 0,15‰ | 6,66% | -2,55‰ | -2,12‰ |

Tablica 7. Wartości $\delta^{18}\text{O}$ sześciokrotnego badania wody dejonizowanej [‰ vs. VSMOW-SLAP]

| | | | | | | |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Wartość oznaczona | -2,07 | -2,37 | -2,26 | -2,40 | -2,71 | -2,27 |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|

Tablica 8. Wartości statystyczne sześciokrotnego badania wody dejonizowanej

| | Średnia arytmetyczna | Odchylenie standardowe | Względne odchylenie standardowe | Wartość najmniejsza | Wartość największa |
|-------------------|----------------------|------------------------|---------------------------------|---------------------|--------------------|
| Woda dejonizowana | -2,34‰ | 0,21‰ | 9,05% | -2,71‰ | -2,07‰ |

Dla powtarzalności i odtwarzalności wartości odchylenia standardowego (0,15‰ i 0,21‰) są niskie, jednakże wyrażone jako względne odchylenie standardowe są wysokie, przekraczające 5%. Jednak w przypadku analiz EA-IRMS to odchylenia standardowe świadczą o jakości metody.

Niepewność pomiaru została obliczona jako pierwiastek kwadratowy z sumy kwadratów względnego odchylenia

standardowego (względne odchylenie standardowe z analiz wzorca SLAP2, wynoszące 0,568703%) i złożonej niepewności standardowej wzorca użytego do wykonania kalibracji metody analitycznej wyrażonej jako udział procentowy wynoszący 0,001346%. Wartość niepewności pomiaru wynosi 0,569885% (czyli 0,310644‰ po przeliczeniu dla wzorca SLAP2) [13].

Oznaczenia składu izotopowego wodoru

W oznaczeniach składu izotopowego wodoru wykorzystano do kalibracji standard VSMOW2 (woda) o wartości δD wynoszącej 0,00‰ (vs. VSMOW-SLAP) i złożonej niepewności standardowej 0,3‰. Do wyznaczenia tzw. *stretching factor* został wykorzystany standard SLAP2 (woda) o wartości δD wynoszącej -427,5‰ (vs. VSMOW-SLAP) i złożonej niepewności standardowej 0,3‰. Powtarzalność metody zbadano przy użyciu wody dejonizowanej. Dokładność metody była badana z wykorzystaniem certyfikowanego materiału odniesienia IAEA-604 (woda) o wartości δD wynoszącej 799,9‰ (vs. VSMOW-SLAP) i złożonej niepewności standardowej 0,4‰. Odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna została wykonana przy użyciu wody dejonizowanej.

Kalibracji dokonano poprzez sześciokrotną analizę składu izotopowego wodoru wzorca VSMOW2. Wyniki analiz (już po kalibracji) znajdują się w tabelicy 9. Odchylenie standardowe wynosiło 1,6‰.

Wyniki sześciokrotnej analizy składu izotopowego wodoru wzorca SLAP2 znajdują się w tabelicy 10. Wykorzystując średnią arytmetyczną, wynoszącą -421,5‰, oraz różnicę pomiędzy wartościami wzorców VSMOW2 i SLAP2, równą 427,5, obliczono *stretching factor*, wynoszący 1,015439, który następnie był wykorzystywany do korekty wyników

analiz. Odchylenie standardowe sześciokrotnej analizy δD wzorca SLAP2 wynosiło 2,0‰.

Dokładność metody – dokładność wyniku pojedynczego oznaczenia – została określona przy użyciu certyfikowanego materiału odniesienia (CRM) IAEA-604 o wartości δD wynoszącej 799,9‰ (vs. VSMOW-SLAP). Wykonano sześć niezależnych pomiarów próbki CRM. Następnie obliczono wartość średniej arytmetycznej z sześciu pomiarów oraz odchylenia standardowego (s).

Następnie obliczono wartości przedziału, w którym powinna się znaleźć wartość nominalna CRM:

$$\mu_x \in (\bar{x} - 2 \cdot s; \bar{x} + 2 \cdot s) \quad (2)$$

Wyniki analiz wzorca IAEA-604 znajdują się w tabelicy 11, a wartości statystyczne w tabelicy 12. Wartość średnia δD wynosi 803,2‰, a odchylenie standardowe 6,7‰. Dolna granica przedziału to 789,7‰, a górna 816,7‰. Wartość rzeczywista wzorca (799,9‰) znajduje się w przedziale, co oznacza, że metoda nie jest obciążona błędem [8, 11].

Powtarzalność (minimalna najlepsza oczekiwana precyzja) określa rozrzut wyników pomiarów powtarzanych badań. Obliczono wartość średnią, odchylenie standardowe oraz względne odchylenie standardowe. Badanie powtarzalności zostało wykonane poprzez sześciokrotną analizę

Tabela 9. Wartości δD sześciokrotnego badania wzorca VSMOW2 [‰ vs. VSMOW-SLAP]

| | | | | | | |
|-------------------|-----|-----|-----|------|-----|------|
| Wartość oznaczona | 0,9 | 2,1 | 0,6 | -1,4 | 0,1 | -2,2 |
|-------------------|-----|-----|-----|------|-----|------|

Tabela 10. Wartości δD sześciokrotnego badania wzorca SLAP2 [‰ vs. VSMOW-SLAP]

| | | | | | | |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Wartość oznaczona | -418,9 | -421,0 | -422,3 | -424,1 | -419,7 | -422,7 |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|

Tabela 11. Wartości δD sześciokrotnego badania wzorca IAEA-604 [‰ vs. VSMOW-SLAP]

| | | | | | | |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Wartość oznaczona | 799,9 | 805,5 | 798,7 | 808,7 | 794,3 | 812,3 |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|

Tabela 12. Wartości statystyczne sześciokrotnego badania wzorca IAEA-604

| | Średnia arytmetyczna | Odchylenie standardowe | Względne odchylenie standardowe | Dolna granica przedziału | Górna granica przedziału | Wartość rzeczywista |
|----------|----------------------|------------------------|---------------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------|
| IAEA-604 | 803,2‰ | 6,7‰ | 0,84% | 789,7‰ | 816,7‰ | 799,9‰ |

wody dejonizowanej. Wyniki kolejnych oznaczeń przedstawiono w tabelicy 13, a wartości statystyczne w tabelicy 14. Wartość średnia δD wynosi $-43,7\text{‰}$, a odchylenia standardowego $1,2\text{‰}$.

Odtwarzalność to maksymalna najgorsza oczekiwana precyzja, tzw. precyzja międzylaboratoryjna. Odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna została wykonana przez innego analityka przy użyciu wody dejonizowanej (sześć analiz). Wyniki analiz znajdują się w tabelicy 15, a wartości statystyczne w tabelicy 16. Wyznaczono wartość średnią, wynoszącą $-43,8\text{‰}$, oraz odchylenie standardowe, równe $1,3\text{‰}$.

Dla powtarzalności i odtwarzalności wartości odchylenia standardowego ($1,2\text{‰}$ i $1,3\text{‰}$) są niskie, niższe niż w przypadku wzorców użytych do kalibracji. Odchyle-

nie standardowe przy określaniu dokładności było wysokie ($6,7\text{‰}$), ale wyrażone jako względne odchylenie standardowe było niskie. Standard IAEA-604 ma wartość δD bardzo odbiegającą od wartości δD standardów kalibracyjnych i z tym może być związana tak wysoka wartość odchylenia standardowego.

Niepewność pomiaru została obliczona jako pierwiastek kwadratowy z sumy kwadratów względnego odchylenia standardowego (względne odchylenie standardowe z analiz wzorca SLAP2, wynoszące $0,474496\%$) i złożonej niepewności standardowej wzorca użytego do kalibracji wyrażonej jako udział procentowy ($0,071174\%$). Wartość niepewności pomiaru wynosi $0,479804\%$ (czyli $2,022375\%$ po przeliczeniu dla wzorca SLAP2) [13].

Tabela 13. Wartości δD sześciokrotnego badania wody dejonizowanej [‰ vs. VSMOW-SLAP]

| | | | | | | |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Wartość oznaczona | -42,8 | -44,0 | -43,7 | -45,8 | -43,0 | -42,9 |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|

Tabela 14. Wartości statystyczne sześciokrotnego badania wody dejonizowanej

| | Średnia arytmetyczna | Odchylenie standardowe | Względne odchylenie standardowe | Wartość najmniejsza | Wartość największa |
|-------------------|----------------------|------------------------|---------------------------------|---------------------|--------------------|
| Woda dejonizowana | $-43,7\text{‰}$ | $1,2\text{‰}$ | $2,64\%$ | $-45,8\text{‰}$ | $-42,8\text{‰}$ |

Tabela 15. Wartości δD sześciokrotnego badania wody dejonizowanej [‰ vs. VSMOW-SLAP]

| | | | | | | |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Wartość oznaczona | -42,2 | -45,4 | -44,4 | -44,8 | -42,4 | -43,8 |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|

Tabela 16. Wartości statystyczne sześciokrotnego badania wody dejonizowanej

| | Średnia arytmetyczna | Odchylenie standardowe | Względne odchylenie standardowe | Wartość najmniejsza | Wartość największa |
|-------------------|----------------------|------------------------|---------------------------------|---------------------|--------------------|
| Woda dejonizowana | $-43,8\text{‰}$ | $1,3\text{‰}$ | $2,90\%$ | $-45,4\text{‰}$ | $-42,2\text{‰}$ |

Wnioski

Analizator Flash 2000 z dozownikiem do próbek ciekłych i pirolitycznym reaktorem wypełnionym szklistym węglem może być z powodzeniem stosowany do analiz składu izotopowego tlenu oraz wodoru. Zarówno w przypadku oznaczeń składu izotopowego wodoru, jak i tlenu wykonano kalibrację przy użyciu wzorca VSMOW2 oraz wyznaczono *stretching factor* (wykorzystując wzorec SLAP2). Dla obydwu pier-

wiastków metody są dokładne (wartości rzeczywiste wzorca znajdują się w wyznaczonych przedziałach). Odchylenia standardowe powtarzalności i odtwarzalności są na niskim poziomie (dla tlenu: $0,15\text{‰}$ i $0,21\text{‰}$; dla wodoru: $1,2\text{‰}$ i $1,3\text{‰}$). Wartość niepewności pomiaru w przypadku oznaczeń składu izotopowego tlenu wynosi $0,310644\text{‰}$, a w przypadku wodoru $2,022375\text{‰}$.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2017, nr 7, s. 473–478, DOI: 10.18668/NG.2017.07.04

Artykuł nadesłano do Redakcji 14.12.2016 r. Zatwierdzono do druku 23.05.2017 r.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Oznaczenia składu izotopowego wód złożowych z wykorzystaniem izotopowej spektrometrii masowej EA-IRMS* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW, nr zlecenia: 16/SG/16, nr archiwalny: DK- 4100-16/16.

Literatura

[1] Faghihi V., Verstappen-Dumoulin B.M.A.A., Jansen H.G., Van Dijk G., Aerts-Bijma A.T., Kerstel E.R.T., Gröning M.,

Meijer H.A.J.: *A new high-quality set of singly (^2H) and doubly (^2H and ^{18}O) stable isotope labeled reference waters*

- for biomedical and other isotope-labeled research. *Rapid Commun. Mass Spectrom* 2015, vol. 29, s. 311–321.
- [2] Gröning M., Van Duren M., Andreescu L.: *Metrological characteristics of the conventional measurement scales for hydrogen and oxygen stable isotope amount ratios: the δ -scales*. [W:] Fajgelj A., Belli M., Sansone U. (eds.): *Combining and Reporting Analytical Results*. Proceedings of an International Workshop on „Combining and reporting analytical results: The role of traceability and uncertainty for comparing analytical results”. Royal Society of Chemistry 2007, s. 62–72.
- [3] *International Measurement Standards VSMOW2 and SLAP2*. IAEA Isotope Hydrology Laboratory 2007.
- [4] Kania M., Janiga M.: *Elementy walidacji metody analitycznej oznaczania w mieszaninie gazowej związków węglowodorowych oraz N_2 , O_2 , CO i CO_2 za pomocą dwukanałowego, zaworowego chromatografu gazowego AGILENT 7890A*. *Nafta-Gaz* 2011, nr 11, s. 812–824.
- [5] Kozak M.: *Elementy walidacji metody oznaczania sodu techniką płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej, zgodnie z normą PN-EN 241:2007*. *Nafta-Gaz* 2010, nr 2, s. 128–136.
- [6] Kracht O.: *Comparison of Isotope Analysis with Single Reactor Combustion and Conventional Combustion in a Dual Reactor Setup*. Thermo Fisher Scientific 2010.
- [7] Kracht O., Hilkert A.: *Fast and Precise Isotope Analysis of Liquids on a DELTA V Isotope Ratio MS with High Temperature Conversion Elemental Analyzer*. Thermo Fisher Scientific 2010.
- [8] Magnusson B., Naykki T., Hovind H., Krysell M.: *Podręcznik obliczania niepewności pomiaru w laboratoriach śródowniskowych*. Wydawnictwo POLLAB, 2008.
- [9] Merritt D.A., Freeman K.H., Ricci M.P., Studley S.A., Hayes J.M.: *Performance and optimization of a combustion interface for isotope ratio monitoring gas chromatography/mass spectrometry*. *Analytical Chemistry* 1995, vol. 67, no. 14, s. 2461–2473.
- [10] Merritt D.A., Hayes J.M., Merritt D.A.: *Factors Controlling Precision and Accuracy*. *Analytical Chemistry* 1994, vol. 66, no. 14, s. 2336–2341.
- [11] Michalski R., Mytych J.: *Akredytacja laboratoriów badawczych według normy PN-EN ISO/IEC 17025*. Wydawnictwo Elamed, 2008.
- [12] Sharp Z.: *Principles of stable isotope geochemistry*. Pearson Prentice Hall, 2007.
- [13] *Wyrażanie niepewności pomiaru przy wzorcowaniu*. Wydawnictwo Główny Urząd Miar. 1999.



Mgr inż. Marek JANIGA
Asystent w Zakładzie Geologii i Geochemii.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: marek.janiga@inig.pl



Mgr inż. Wojciech BIELEŃ
Starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Geologii i Geochemii.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: wojciech.bielen@inig.pl

OFERTA

ZAKŁAD GEOLOGII I GEOCHEMII

Zakres działania:

- analiza systemów naftowych (badania skał macierzystych, modelowanie generacji, ekspulsji i migracji węglowodorów, analiza dróg migracji, analiza parametrów zbiornikowych pułapek złożowych);
- badania prospekcyjne (trendy przestrzennego rozwoju parametrów zbiornikowych i filtracyjnych, analiza macierzystości, ranking stref zbiornikowych);
- konstrukcja statycznych modeli geologiczno-złożowych 3D;
- analiza procesów diagenetycznych i ich wpływu na parametry zbiornikowe skał;
- genetyczna korelacja płynów złożowych ze skałami macierzystymi;
- obliczanie zasobów złóż węglowodorów z analizą niepewności;
- modele przepływu płynów złożowych w skałach zbiornikowych;
- badania ekshalacji gazu;
- badania złóż typu *tight/shale gas*;
- specjalistyczne analizy: przestrzeni porowej, petrograficzne, geochemiczne RSO, płynów złożowych, analizy: biomarkerów, chromatograficzne, GC/MS, GC/MS/MS, składu izotopowego GC-IRMS;
- interpretacja danych geofizyki wiertniczej.



Kierownik: dr inż. Grzegorz Leśniak
Adres: ul. Lubicz 25 A, 31-503 Kraków
Telefon: 12 617 76 87
Faks: 12 430 38 85
E-mail: grzegorz.lesniak@inig.pl

