

Ocena przydatności butelek z PET do przechowywania próbek wód podziemnych przeznaczonych do analizy stężenia trytu

Andrzej Wilamowski¹



Suitability of PET bottles for the storage of groundwater samples in the analysis of tritium concentration.
Prz. Geol., 71: 92–97; doi: 10.7306/2023.6

Abstract. 1.5-litre PET bottles were filled with a sample of groundwater, weighted and then stored in laboratory. Approximately every 11 weeks the bottles were weighted and one of them was taken for analyses. About 2.3% of water was lost from the bottles per year. The summer evaporation accounted for 55% of the winter evaporation value, which is mainly due to the difference in air humidity. The temperature effect was negligibly low. The electrical conductivity (PEW) increased linearly by 3 units ($\mu\text{S}/\text{cm}$) per loss of 1% of water. However, contrary to the electrical conductivity, the concentrations of tritium did not show any sensitivity to the degree of evaporation of the water sample, which justifies the conclusion that this type of bottles is suitable for storage of natural water samples intended for the analysis of tritium for up to 3 years under laboratory conditions.

Keywords: natural waters, tritium content, PET bottles, water evaporation, water sample storage

Ciecze w laboratoriach, w tym np. ciekłe odczynniki chemiczne, zazwyczaj są przechowywane w szczelnie zamkniętych, szklanych naczyniach, które dobrze je izolują od otoczenia. Stosowanie szklanych opakowań wynika zatem z dobrze pojętej troski o niezmiennosć w czasie składu chemicznego cieczy, które są w nich przechowywane, i o bezpieczeństwo osób przebywających w ich pobliżu. Spory ciężar i kruchość szkła sprawiają jednak, że wykonane z niego naczynia niechętnie są stosowane do pobierania próbek wód lub innych cieczy w terenie, zwłaszcza gdy ich objętość jest stosunkowo duża. Zamiast szkła często używa się do tego celu pojemników lub butelek wykonanych z tworzyw sztucznych. Na przykład do pobierania, transportu i przechowywania próbek wody przeznaczonych do analizy stężenia trytu (^3H), który obok deuteru (^2H) i protu (^1H) wchodzi w skład cząsteczki wody, najczęściej wykorzystuje się cienkościenne butelki po wodzie mineralnej wykonane z PET (politereftalan etylenu), o pojemności 1,5 litra. Stosowanie tego typu butelek jest wygodne, a ich koszt jest bardzo niski. Wadą takich butelek jest to, że nie w pełni chronią zawartą w nich wodę przed ubytkiem masy wskutek parowania. W artykule opisano wyniki doświadczenia prowadzonego w celu stwierdzenia, czy ubytek masy próbek wody przechowywanych w butelkach PET po wodzie mineralnej wywiera mierzalny wpływ na wyniki analizy stężenia trytu. Celem pracy było określenie, jak długo można przechowywać próbki wody w takich butelkach bez ryzyka zmiany stężenia trytu.

Badania o zbliżonym profilu, dotyczące przydatności butelek PET do przechowywania w nich wód pitnych o różnej mineralizacji, prowadził Porowski i in. (2021).

METODYKA BADAŃ

Opis eksperymentu

W październiku 2018 r. pobrano do badania próbkę wody podziemnej z piezometru we wsi Gugny na terenie

Biebrzańskiego Parku Narodowego, usytuowanego obok Terenowej Stacji Naukowo-Dydaktycznej Wydziału Biologii Uniwersytetu w Białymstoku. Lokalizację tę wybrano ze względu na wcześniej odnotowaną, stosunkowo wysoką koncentrację trytu w wodzie podziemnej ujętej tym piezometrem.

Próbkę wody rozlano do 19 butelek, napełniając je do pełna aż pod korek. Podstawowa seria eksperymentalna A składała się z 12 butelek po niegazowanej wodzie stołowej *Nalęczowianka*. Serię uzupełniającą C stanowiły 4 butelki po wodzie lekko gazowanej *Muszynianka*. Wszystkie butelki z serii A i C były wykonane z PET, ich nominalna objętość wynosiła 1,5 l i pochodziły one z tych samych serii produkcyjnych wód stołowych każdego rodzaju. Mimo tego stwierdzono, że z przyczyn technologicznych efektywna objętość butelek obu typów różni się o kilkanaście mililitrów (patrz ryc. 1). W celu porównania wyników eksperymentu wodą napełniono również 3 butelki z polietylenu o małej gęstości – LDPE (seria B), które mają inny kształt i pojemność (2 l), a zatem i inne pole powierzchni ścianek.

Przygotowując eksperyment, butelki starannie zakreślano z odpowiednią siłą, aby połączenie butelek PET z nakrętkami było hermetyczne. Wszystkie butelki zważono przed i po napełnieniu wodą, a następnie odstawiono do ciemnego miejsca w pracowni, możliwie daleko od grzejników c.o. – to zn. w odległości ok. 3 m. W pomieszczeniu tym zainstalowano monitoring temperatury i wilgotności względnej. Dane te były rejestrowane co godzinę od 1.11.2018 r. do 12.09.2021 r. (przez 1046 dni) z przerwą w dniach 24.05–30.07.2020 r. spowodowaną przez awarię rejestratora.

W trakcie eksperymentu, który trwał prawie trzy lata, wszystkie butelki ważono co ok. 11 tygodni. Po czym pobierano jedną butelkę z serii A i oznaczano stężenie trytu oraz przewodność elektryczną właściwą (PEW) wody, która była w niej przechowywana.

¹ Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; andrzej.wilamowski@pgi.gov.pl; ORCID ID: 0000-0001-6598-0490

Analizy stężenia trytu prowadzono w laboratorium izotopowym Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH w Krakowie. Zastosowano elektrolityczne wzbogacanie próbek, przy czym objętość wyjściowa próbki wody wynosiła 0,5 litra, a końcowa kilkanaście mililitrów. Pomiaru wykonano metodą ciekłoscyntylacyjną spektrometrem *Quantulus*, stosując scyntylator *Ultima Gold®*. Poziom wykrywalności określono jako wartość podwójnego odchylenia standardowego pomiaru tła i wynosił on 0,6 TU. W różnych odstępach czasu analizie poddawano także wodę przechowywaną w butelkach z serii *B* i *C*.

Podstawy teoretyczne

Tworzywa sztuczne są polimerami, które cechują się przepuszczalnością pary wodnej, zatem przez ścianki butelki z PET zachodzi parowanie cieczy. Także wymiana gazowa odbywa się przez ścianki takiego naczynia, jednak w przypadku trytu atmosferycznego jej efekt jest pomijalnie mały.

Parowanie przez ścianki naczynia można rozpatrywać jako transport masy przez membranę półprzepuszczalną w drodze dyfuzji. Zgodnie z prawem Ficka strumień dyfuzji J , czyli ilość substancji przenikająca przez jednostkowy przekrój w jednostce czasu, w stanie ustalonym jest proporcjonalny do ujemnego gradientu stężeń (dc/dx):

$$J = \frac{-D \cdot dc}{dx} \quad [1]$$

gdzie:

D – współczynnik proporcjonalności, zwany współczynnikiem dyfuzji (zależny m.in. od temperatury, rodzaju substancji dyfundującej i rodzaju oraz struktury polimeru).

Siłą napędową dyfuzji jest zatem różnica stężeń substancji po obu stronach membrany. Równanie to można zapisać jako:

$$J = \frac{-D \cdot (c_2 - c_1)}{L} \quad [2]$$

gdzie:

c_1, c_2 – stężenia substancji po obu stronach membrany;
 L – grubość membrany.

Analizując parowanie, można się posługiwać pojęciem różnicy ciśnień pary wodnej zamiast różnicą stężeń, przy czym należy przyjąć, że po wewnętrznej stronie butelki ciśnienie pary wodnej jest równe ciśnieniu pary nasyconej (w każdej temperaturze). Na mocy prawa Henry'ego ciśnienie jest powiązane ze stężeniem współczynnikiem proporcjonalności S , zwanym współczynnikiem rozpuszczalności: $c = S \cdot p$ i dlatego równanie [2] przyjmuje postać:

$$J = \frac{-D \cdot S \cdot (p_2 - p_1)}{L} \quad [3]$$

Iloczyn stałych $-D \cdot S$ można zastąpić stałą P , zwaną współczynnikiem przepuszczalności. Na prędkość przenikania cząsteczek wody przez ścianki butelki wpływa zarówno dyfuzja, jak i rozpuszczalność pary wodnej w materiale membrany, w związku z tym zamiast pojęciem strumień dyfuzji wolno posłużyć się terminem tempo przenikania wilgoci *MVTR* (*Moisture Vapor Transmission Rate*), któremu w języku polskim najbliższe jest pojęcie

paroprzepuszczalność (stosowane głównie do opisu materiałów budowlanych):

$$MVTR = \frac{P \cdot (p_n - p)}{L} \quad [4]$$

gdzie:

p_n – ciśnienie pary nasyconej;

p – ciśnienie cząstkowe pary wodnej w otaczającym powietrzu.

Paroprzepuszczalność *MVTR* wyraża się najczęściej w $g/m^2/dzień$.

Wilgotność względna f wyraża stosunek ciśnienia cząstkowego pary wodnej do ciśnienia pary nasyconej: $f = p/p_n$, stąd $p = f \cdot p_n$, zatem wzór [4] przyjmuje postać:

$$MVTR = \frac{P \cdot (p_n - f \cdot p_n)}{L} \quad [5]$$

a następnie

$$MVTR = \frac{P \cdot p_n \cdot (1 - f)}{L} \quad [6]$$

Butelki typu *A* i *C* zostały wykonane z PET, mają podobny kształt i objętość, stąd na mocy wzoru [6] tempo parowania z ich wnętrza powinno być zależne jedynie od grubości ścianek butelek. Pusta butelka *A12* waży 27,23 g, a butelka *C02* – 37,26 g. Zakładając, że istnieje liniowa zależność masy butelki od grubości jej ścianek (pomijając różnice wynikające z odmiennej masy zakrętek i pogrubionych fragmentów w części gwintowanej) można przyjąć, że ścianki butelki *C02* są o 37% grubsze od ścianek butelki *A12*. W związku z tym parowanie z butelki *A12* powinno zachodzić o 37% szybciej niż z butelki *C02*.

Założono także, że odparowanie części wody z butelek spowoduje koncentrację rozpuszczonych w niej substancji chemicznych. Substancje te występują w wodzie głównie w postaci zdysocjowanej, w związku z tym przyjęto, że zmierzona wartość przewodności elektrycznej właściwej (PEW) w odpowiednim przybliżeniu odzwierciedli sumaryczne stężenie substancji mineralnych rozpuszczonych w wodzie.

Brak korelacji stężenia trytu ze zmianą masy wody w wyniku odparowania z butelek PET, jaki zaobserwowano podczas eksperymentu, zweryfikowano za pomocą obliczeń teoretycznych. Proces zmiany składu izotopowego wody rezydualnej (w tym trytu) wskutek parowania można w przybliżeniu opisać mechanizmem Rayleigh'a (Kendall, Caldwell, 1998), zakładając, że w obrębie rezerwuaru następuje dobre mieszanie (Clark, Fritz, 1997), a powstająca para wodna jest niezwłocznie usuwana z powierzchni wody (co nie do końca jest prawdą w odniesieniu do butelek PET). W takich warunkach ewolucja składu izotopowego wody rezydualnej przebiega zgodnie z równaniem:

$$\frac{R}{R_0} = \left(\frac{X}{X_0}\right)^{\alpha-1} \quad [7]$$

gdzie:

R i R_0 – stosunki izotopów, np. $^3H/^1H$ odpowiednio w wodzie rezydualnej i w wodzie przed odparowaniem;

X i X_0 – ilość wody rezydualnej i przed odparowaniem;

α – równowagowy współczynnik frakcjonowania w układzie para–woda.

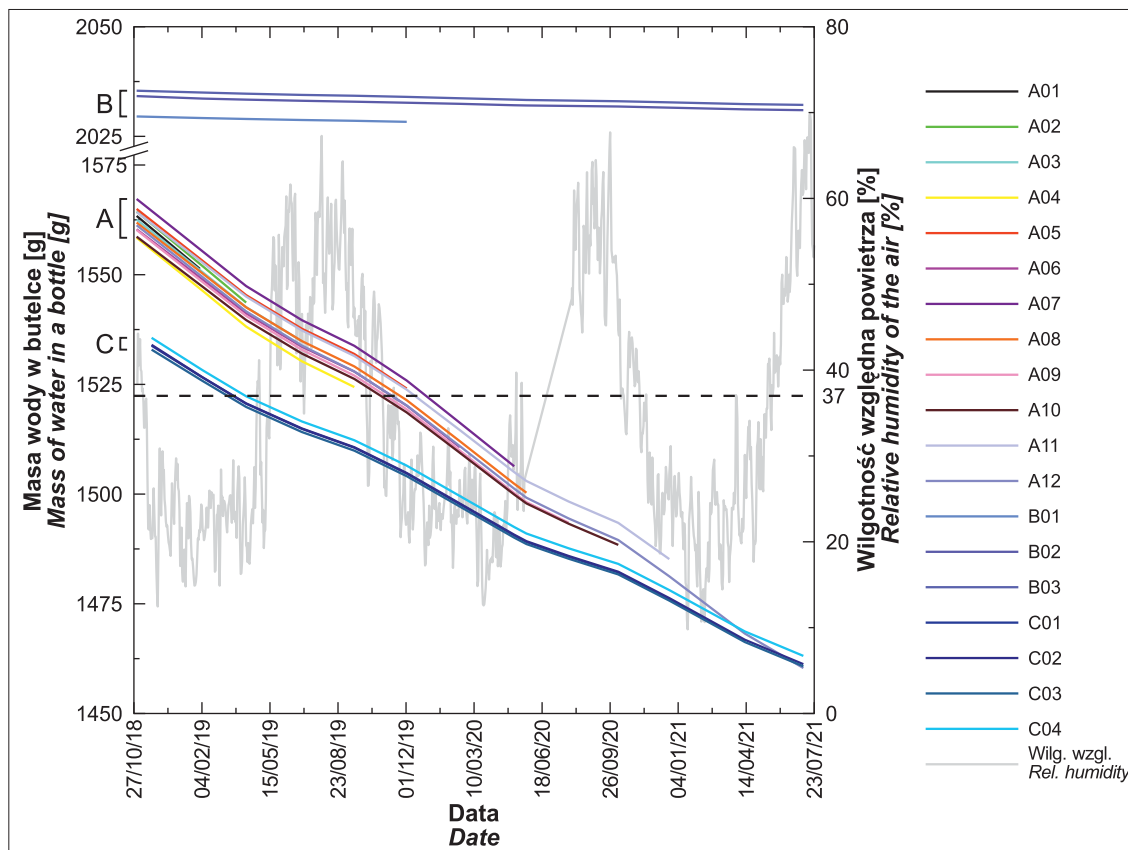
WYNIKI

Na skutek parowania we wszystkich butelkach wykonanych z PET, w których przez trzy lata przechowywano wodę, nastąpił ubytek jej masy. Wielkość tego ubytku była różnicowana i zależna od rodzaju butelki. Najwięcej wody wyparowało z butelek typu *A*, nieco mniej z butelek typu *C*, a najmniej z butelek typu *B* (ryc. 1). Przebieg krzywych zmienności masy butelek z danej serii jest prawie identyczny,

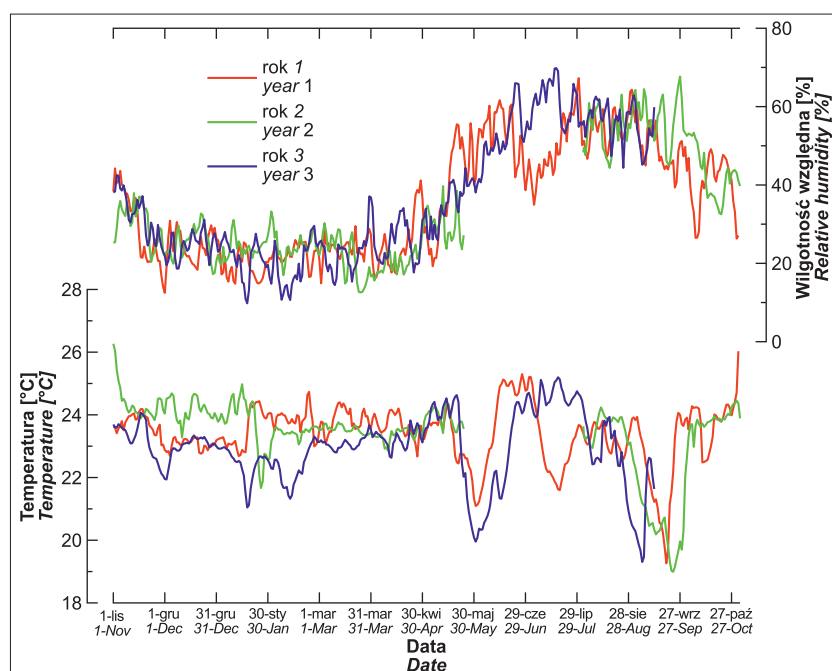
co potwierdza jednorodność butelek danego rodzaju oraz szczelność ich zamknięcia.

Współczynniki kierunkowe prostych aproksymujących wszystkie punkty pomiarowe masy danej butelki są miarą tempa ubytku masy wody w czasie eksperymentu. W przybliżeniu wynoszą one:

- seria *A*: $-0,1015$ (na przykładzie butelki *A12*);
- seria *B*: $-0,0031$ (na przykładzie butelki *B02*);
- seria *C*: $-0,0747$ (na przykładzie butelki *C02*).



Ryc. 1. Ubytek masy wody w butelkach w trakcie eksperymentu na tle zmienności wilgotności względnej otoczenia
Fig. 1. The loss of mass of water in bottles during the experiment compared to the variability of the air relative humidity



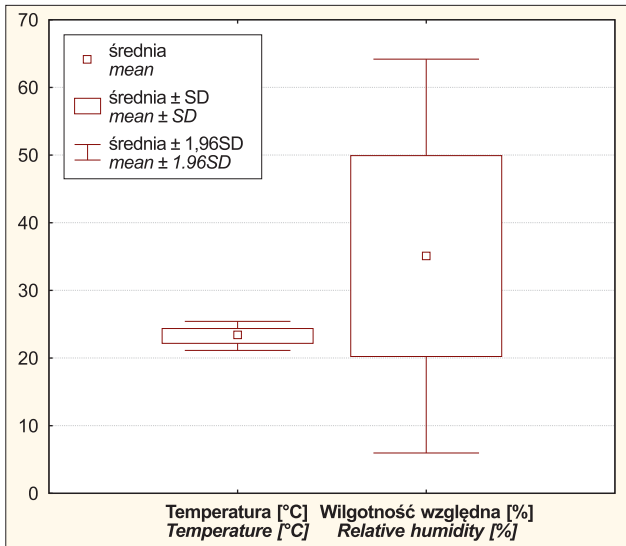
W ciągu roku z butelki typu *A* ubyło ok. 37,0 g wody ($365 \times 0,1015$), z butelki typu *B* ok. 1,1 g, a z butelki typu *C* ok. 27,3 g. Odnosząc wymienione wartości do wyjściowej masy wody w butelkach, procentowy ubytek jej masy wynosi: 2,33% z butelek typu *A*, 0,05% z butelek typu *B* i 1,74% z butelek typu *C*.

Empiryczna wielkość rocznego ubytku masy wody z butelki typu *A*, równa 37,0 g, wykazuje bardzo dobrą zgodność z wielkością teoretyczną, obliczoną zgodnie z wzorem [6] przez wymnożenie



Ryc. 2. Zmienność temperatury i wilgotności względnej w trakcie eksperymentu (cykle roczne)

Fig. 2. Air temperature and relative humidity variability during the experiment (annual cycles)



Ryc. 3. Zakres zmienności temperatury [°C] i wilgotności względnej powietrza [%] w trakcie eksperymentu (odczyty godzinowe)
Fig. 3. Variability of air temperature [°C] and relative humidity [%] during the experiment (hourly readings)

masy butelki CO₂ (27,3 g) przez 1,37, która wynosi w zaokrągleniu 37,4 g, co stanowi potwierdzenie słuszności przyjętego założenia o dominującym wpływie grubości ścianki butelki na tempo parowania w warunkach przeprowadzanego eksperymentu.

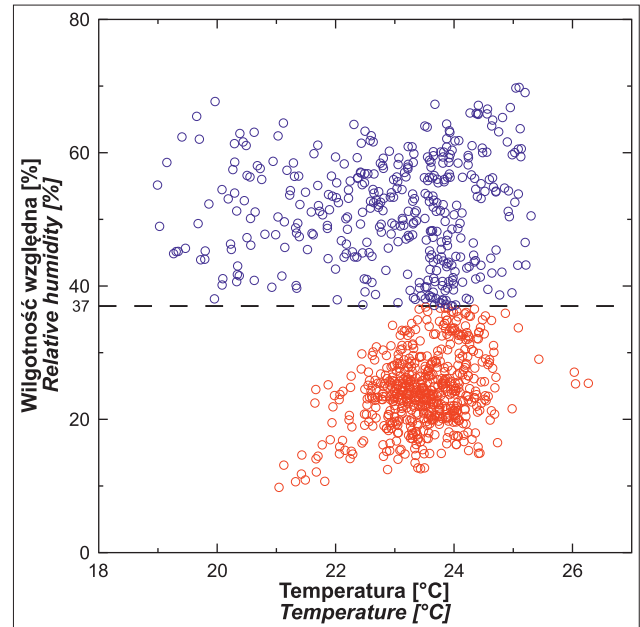
Zmiany temperatury powietrza w czasie prowadzenia eksperymentu były stosunkowo niewielkie, natomiast wahania wilgotności względnej dość spore i skorelowane z zimowymi sezonami grzewczymi, podczas których wilgotność była dużo niższa (ryc. 2 i 3). Rozkład punktów projekcyjnych na wykresie ukazującym zależność wilgotności powietrza od temperatury (ryc. 4), sugeruje, że wyniki pomiarów tych parametrów mogą należeć do dwóch grup rozgraniczonych umowną linią odpowiadającą 37% wilgotności względnej. Histogram liczby obserwacji wilgotności powietrza (ryc. 5), prowadzonych co godzinę, ujawnia, że rzeczywiście mamy do czynienia z dwiema odrębnymi populacjami wyników. Obie w przybliżeniu mają rozkład normalny. Populacja wyników pomiarów wilgotności względnej o wartościach poniżej 37% (zimowa) ma na wykresie bardziej zwarty kształt (mniejsze odchylenie standardowe) niż populacja pomiarów wykonywanych w okresie letnim, gdy wilgotność względna przekraczała 37%. Tempo parowania wody zależało głównie od zmian wilgotności powietrza otaczającego butelki. Zmiany temperatury powietrza w czasie prowadzenia eksperymentu były nie-

→

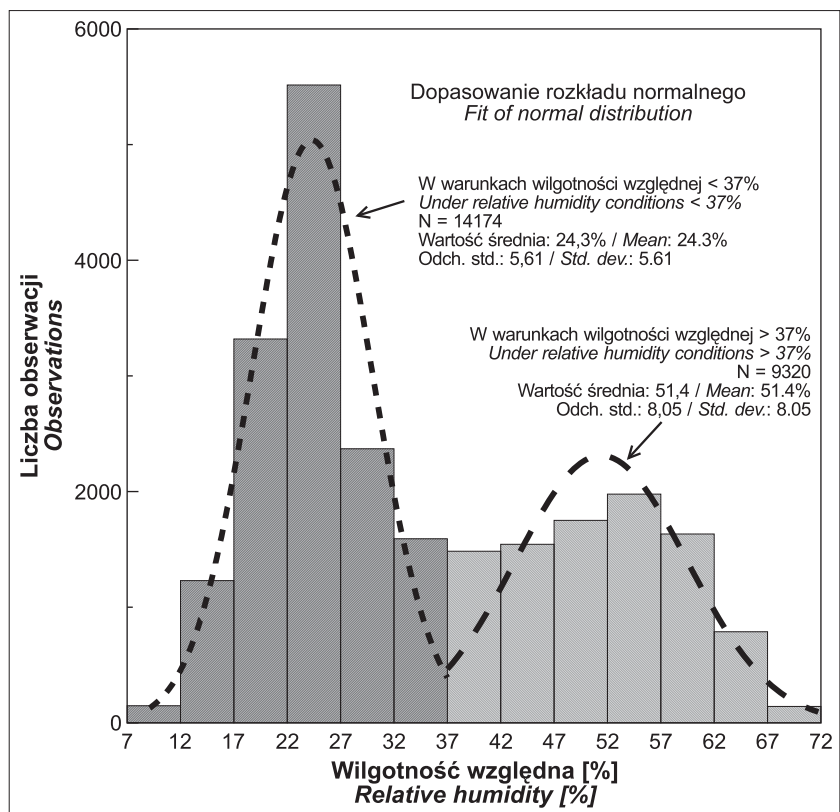
Ryc. 5. Histogram pomiarów wilgotności względnej w podziale na dwie grupy wyników (odczyty godzinowe)
Fig. 5. Histogram of relative humidity divided into two groups of results (hourly readings)

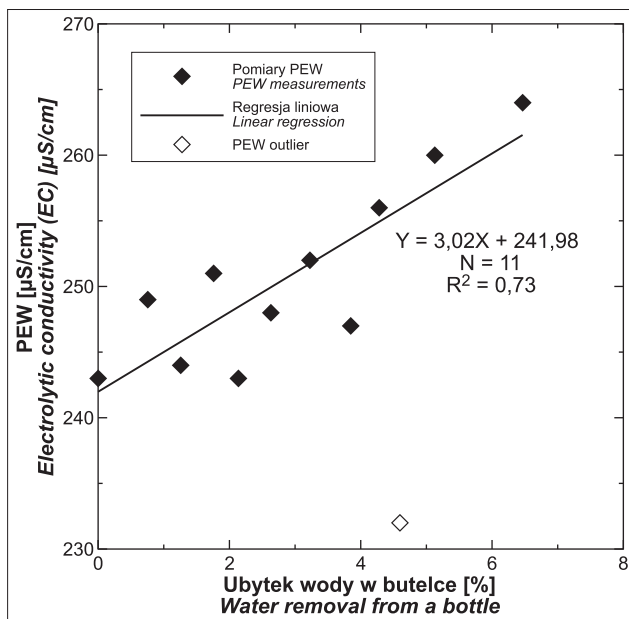
znaczne, dlatego w dalszej interpretacji wpływ tego parametru na wyniki został pominięty.

Krzywoliniowy wykres średniego ubytku masy wody z butelek (ryc. 1) wskazuje, że tempo parowania było zmienne w trakcie eksperymentu. Na wykresie tym odcinki linii obrazujące ubytek masy wody w okresach zimowych (gdy butelki otaczało powietrze o niskiej wilgotności) są nachylone pod większym kątem, a odcinki obrazujące parowanie w miesiącach letnich – pod mniejszym kątem.



Ryc. 4. Zależność wilgotności względnej powietrza od temperatury w trakcie eksperymentu (odczyty dobowe)
Fig. 4. Dependence of air relative humidity on temperature during the experiment (daily readings)





Ryc. 6. Zależność przewodności elektrycznej właściwej (PEW) od ubytku masy wody w butelkach serii A

Fig. 6. The dependence of electrical conductivity (PEW) of loss of water mass in bottles of series A

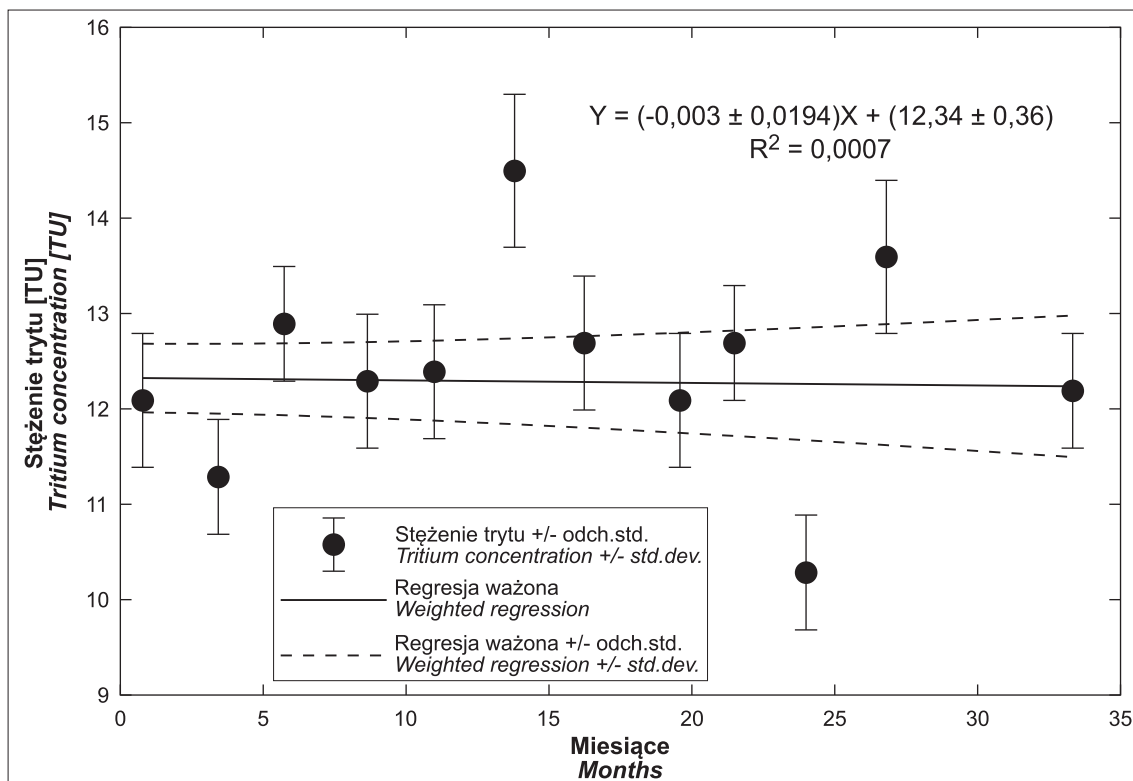
Posługując się wykresem ubytku wody z butelki A12 (ryc. 1) określono współczynniki kierunkowe jego odcinków o nachyleniu maksymalnym ($-0,1218$; zima 2018 r.) i minimalnym ($-0,0675$; lato 2020 r.). Na podstawie wartości tych współczynników wyliczono, że tempo parowania w lecie stanowi tylko 55% tempa parowania w zimie.

Zmienność tempa parowania wody z butelek (ok. 55% różnicy) zależała od wilgotności powietrza, które je otaczało.

W sezonie letnim wilgotność względna f sięgała powyżej 60% (ryc. 2), a w sezonie zimowym spadała poniżej 20%, a zatem wartości $1-f$ ze wzoru [6] wynoszą odpowiednio poniżej 0,4 i powyżej 0,8. Ich wzajemny stosunek oscyluje wokół 0,5, co wyczerpuje źródło zaobserwowanej zmienności tempa parowania i , pośrednio, potwierdza zasadność odrzucenia zmienności temperatury jako znaczącego czynnika mogącego wywierać istotny wpływ na wielkość parowania w warunkach przeprowadzenia eksperymentu.

Wartość PEW wody zależy od jej ubytku z butelek na skutek parowania. Wykres tej zależności (ryc. 6) aproksymowano do linii prostej o parametrach $Y = 3,02X + 241,98$ i wyliczono, że ubytkowi 1% masy wody z butelek serii A towarzyszy wzrost wartości PEW o ok. $3 \mu\text{S}/\text{cm}$.

Stężenie trytu w wodzie zamkniętej w butelkach z PET nie zależy od czasu jej przechowywania, co dobrze obrazuje linia regresji na ryc. 7 (ciągła). Z uwagi na różne wartości niepewności oznaczeń trytu w wodzie jako narzędzie do oceny stopnia korelacji zastosowano regresję ważoną, z wagą instrumentalną (w_i) równą $1/\sigma_i^2$ oraz przedział niepewności na poziomie $\pm 1\sigma$ (krzywe przerywane na ryc. 7). Wyniki pomiarów skorygowano o naturalny ubytek trytu w wyniku rozpadu promieniotwórczego w czasie przechowywania butelek. Współczynnik kierunkowy dy/dx jest prawie zerowy, co oznacza całkowity brak systematycznego trendu. Ilościowo brak korelacji odzwierciedla kwadrat współczynnika korelacji R , który przyjmuje w przybliżeniu wartość zerową (patrz ryc. 7). Zasadne było zatem wyznaczenie średniego ważonego stężenia trytu ($X_{sr/w} = 12,29$) oraz jego ważonego odchylenia standardowego; $\sigma_w = 0,98$). Liczby obserwacji w poszczególnych przedziałach rozkładu normalnego wynoszą: $X_{sr/w} \pm 1\sigma = 9$ wobec teoretycznej wartości (reguła trzech sigm) ok. 8,20; $X_{sr/w} \pm 2\sigma = 10$



Ryc. 7. Stężenie trytu w butelkach serii A w trakcie eksperymentu

Fig. 7. Tritium concentration in series A bottles during the experiment

wobec teoretycznej wartości ok. 11,46; $X_{sr/w} \pm 3\sigma = 12$ wobec teoretycznej wartości ok. 11,96. Zatem obserwujemy zadowalającą zgodność wyników i przewidywań, zważywszy że populacja wyników (12 szt.) nie jest statystycznie imponująca.

Równowagowy współczynnik α frakcjonowania trytu (^3H , T) między parą a wodą wynosi 0,8953. Jest to odwrotność wartości 1,117, czyli średniego współczynnika frakcjonowania trytu woda–para (patrz Fig. 4 w Slattery, Ingraham, 1994). Zatem, zgodnie ze wzorem [7], po podstawienu do niego stężenia trytu w wodzie w dniu pobrania jej do badań (12,29 TU) i utraty masy wody (o 6,5%) wskutek jej odparowania z butelki PET w trakcie 3 lat eksperymentu, stężenie trytu w wodzie wynosi ok. 12,38 TU. Należy więc uznać, że w ciągu 3 lat przechowywania wody w butelkach PET, mimo odparowania 6,5% jej masy, nie nastąpiła istotna zmiana stężenia trytu (ok. 0,7%).

WNIOSKI

Częściowe odparowanie wody na skutek przechowywania jej próbek w butelkach z PET powoduje podwyższenie stężenia składników mineralnych rozpuszczonych w wodzie. Zjawisko to zaburza pierwotny skład chemiczny próbki wody, co może prowadzić do zafałszowania wyników badań. Oznacza to, że butelek wykonanych z PET nie powinno się stosować do długotrwałego przechowywania próbek wód przeznaczonych do analiz chemicznych.

Woda zawierająca ciężki izotop wodoru, jakim jest tryt, podczas przemiany fazowej woda–para wodna powinna podlegać frakcjonowaniu izotopowemu. Jednakże wyniki eksperymentu pokazały, że pomierzone stężenia trytu w

wodzie nie korelują z ubytkiem jej masy (o ok. 6,5%), jaki nastąpił na skutek parowania z butelek PET. Tym samym wykazano, że na potrzeby analiz stężenia trytu, a co za tym idzie interpretacji wiekowych wód, do poboru próbek wody i przechowywania ich przez okres do 3 lat (w warunkach laboratoryjnych w temperaturze otoczenia) można stosować butelki z PET po wodzie mineralnej.

Dziękuję dr. hab. Markowi Dulińskiemu (AGH, Kraków) za cenne konsultacje na etapie przygotowywania manuskryptu oraz dwóm Recenzentom za ich wkład w finalną postać artykułu. Pracę wykonano w ramach tematu badawczego działalności statutowej Państwowego Instytutu Geologicznego – Państwowego Instytutu Badawczego nr 61.8516.1801.00.0. Stężenie trytu oznaczano w Laboratorium Geosfera AGH w Krakowie. Pomiar PEW wykonano w Centralnym Laboratorium Chemicznym Państwowego Instytutu Geologicznego – Państwowego Instytutu Badawczego.

LITERATURA

- CLARK I.D., FRITZ P. 1997 – Environmental Isotopes in Hydrogeology. CRC Press: 328.
- KENDALL C., CALDWELL E.A. 1998 – Fundamentals of Isotope Geochemistry. [W:] Kendall C., McDonnell J.J. (red.), Isotope Tracers in Catchment Hydrology. Elsevier Science B.V., Amsterdam: 51–86.
- POROWSKI A., ROMANOVA A., GEBUS-CZUPYT B., WACH B., RADZIKOWSKA M. – Stable hydrogen and oxygen isotopic composition of bottled waters in Poland: characterization in the context of different market categories and implications for the origin authentication and natural isotopic quality preservation. J. Geochem. Explor., 220: 106684, doi: 10.1016/j.gexplo.2020.106684
- SLATTERY M.W., INGRAHAM N.L. 1994 – Detritiation of water by isotopic exchange: Experimental results. Environ. Sci. Technol., 28: 1417–1421.

Praca wpłynęła do redakcji 25.10.2022 r.
Akceptowano do druku 3.02.2023 r.