

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

TEORETICKÉ POSOUZENÍ POUŽITELNOSTI TECHNIKY STATICKÉ HEAD-SPACE PŘI ANALÝZE TĚKAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTEK V ZEMINÁCH

HANA ČERMÁKOVÁ, JOSEF JANKŮ,
MARTIN KUBAL a JIŘÍ ČERMÁK

Ústav chemie ochrany prostředí, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6
e-mail: hana.cermakova@vscht.cz, josef.janku@vscht.cz,
martin.kubal@vscht.cz, cermakrk@vscht.cz

Došlo dne 10.V.2001

Klíčová slova: statická head-space, stanovení těkavých organických látek (VOCs) v zeminách, vliv charakteristik zemin

1. Úvod

Spolehlivá analýza minoritních složek tuhých materiálů je jedním z nejobtížnějších problémů, které aplikovaná analytická chemie v současné době řeší. Problém přitom zpravidla nespočívá ani tak v analýze samotné, jako spíše ve vzorkování, předúpravě vzorku a v následné interpretaci zjištěných výsledků. Specifickou skupinou často analyzovaných tuhých materiálů jsou zeminu kontaminované těkavými látkami. Odběr vzorků takto kontaminovaných zemin klade mimořádné nároky jak na pracovníky, tak i na použité vybavení. Klasickým způsobem analýzy těkavých látek v zeminách bývá zpravidla rozpouštědlová extrakce a následné stanovení pomocí plynové chromatografie.

Je-li analýza kontaminovaných zemin součástí činnosti souvisejících s ochranou životního prostředí (a to je téměř vždy), dochází k zajímavému paradoxu. Při analýze relativně nepatrného množství kontaminantu bývá spotřebováno řádově větší množství extrahujícího rozpouštědla (např. methanolu, freonu), takže při puristickém pohledu na ochranu životního prostředí přináší taková analýza efekt silně záporný. Nikoli ovšem tento důvod, ale spíše cena používaných rozpouštědel stojí na počátku úsilí vyvíjet modifikované techniky analýzy těkavých látek, mezi kterými vystupuje do popředí technika tzv. head-space analýzy¹. Tato analytická metoda spočívá v uzavření vzorku tuhého materiálu obsahujícího těkavou složku do utěsněné vzorkovnice, v následném dosažení rovnovážného stavu (kdy část těkavé složky přejde do plynné fáze) a poté v odběru a analýze této fáze. Jako plynná fáze je v nejjednodušším případě používán vzduch; může být použit i inertní plyn, např. dusík. V rámci head-space techniky se rozlišují dvě modifikace – statická a dynamická. Technika dynamického head-space je výrazně složitější, neboť plyn nad zeminou není pouze jednorázově odebrán, ale je postupně zeminou prosáván a zpravidla následně veden přes sorpční jednotku, kde se těkavá látka koncentruje. Technika statické

head-space je pro svou jednoduchost poměrně často používána¹ při analýze kontaminovaných zemin, zpravidla ovšem pouze pro orientační stanovení. V této souvislosti se nabízí zajímavá otázka, za jakých podmínek by byl obsah kontaminantu v plynné fázi dostatečný k tomu, aby se technika statické head-space mohla použít se spolehlivými výtežky.

2.1. Postup statické head-space analýzy

Předpokládejme, že vzorek zeminu kontaminované těkavými látkami umístíme do utěsněné vzorkovnice, kde určitou část vnitřního prostoru zaujímá vzduch. Předpokládejme dále, že zemina obsahuje určité množství vody – půdní vlhkost². Necháme-li v tomto systému ustavit rovnováhu, potom se těkavý kontaminant rozdělí mezi přítomnou tuhoun, kapalnou a plynnou fází. Pokud by se v rámci tohoto rovnovážného rozdělení dostatečné množství kontaminantu vyskytovalo ve vzduchu, a tento vzduch by se podařilo jednorázově odsát a následně analyzovat, můžeme teoreticky doporučit statickou head-space metodu za vhodnou pro tuto zeminu. V následujícím textu je ukázáno, za jakých podmínek můžeme teoreticky očekávat, že daný kontaminant je přítomen především v plynné fázi.

2.2. Odvození distribuce kontaminantu mezi jednotlivé fáze pro systém statické head-space

Předpokládejme, že v uzavřené vzorkovnici bude množství sušiny zeminu M_S [g], množství vody M_W [g] a množství vzduchu M_A [g]. Kontaminant, jehož celkové množství ve vzorkovnici je M_C [g], se v rovnováze rozdělí na relativní podíl vázaný v zemině X_S , relativní podíl rozpuštěný ve vodě X_W a relativní podíl nacházející se ve vzduchu X_A . Platí vztah:

$$X_S + X_W + X_A = 1 \quad (1)$$

Předpokládejme dále, že přítomná voda bude zcela pokrývat povrch částic zeminu². Tento předpoklad je přijatelný již při poměrně malém obsahu vody^{3,4}. Při popisu rovnovážného rozdělení kontaminantu tak budeme uvažovat rovnováhu zemina–voda a voda–vzduch. Rovnovážné rozdělení kontaminantu mezi zeminu a vodu můžeme popsat s pomocí rozdělovacího koeficientu K_{SW} [g vody/g zeminu], který je pro VOC definován vztahem:

$$K_{SW} = C_S / C_W = (X_S \cdot M_C / M_S) / (X_W \cdot M_C / M_W) \quad (2)$$

kde C_S je rovnovážná koncentrace kontaminantu v zemině [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$] a C_W je rovnovážná koncentrace kontaminantu ve vodě [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$].

Poněkud neobvyklá jednotka koeficientu K_{SW} není v souladu s SI soustavou, nicméně odpovídá běžně používané praxi⁵ a pro oblast analýzy kontaminovaných zemin je považována za vhodnou. Pokud přijmeme zjednodušující předpoklad, že v tuhé fázi se kontaminant sorbuje zejména na organickém

uhlíku, což je platné pro zeminy² s minimální vlhkostí 4 % a obsahem organického uhlíku^{6,7} větším než 0,1 %, tudíž se jiné sorpční mechanismy výrazněji neuplatňují, potom můžeme rozdělovací koeficient vyjádřit rovněž vztahem:

$$K_{SW} = K_{OC} \cdot (OC/100) \quad (3)$$

kde K_{OC} představuje sorpční koeficient na organický uhlík a OC vyjadřuje procentuální hmotnostní obsah organického uhlíku v zemině. Sorpční koeficient na organický uhlík pro určitý kontaminant lze vyjádřit podle empirických vztahů⁸ za použití rozdělovacího koeficientu oktanol–voda (K_{OW}).

Za předpokladu nízkých koncentrací kontaminantu bude jeho rovnovážné rozdělení mezi vodu a vzduch snadno vyjádřeno pomocí Henryho konstanty H_i (v bezrozměrném vyjádření), která je určena vztahem:

$$H_i = c_A/c_W \quad (4)$$

kde c_A je rovnovážná koncentrace kontaminantu ve vzduchu [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$] a c_W je rovnovážná koncentrace kontaminantu ve vodě [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$].

Koncentrace c_A a c_W jsou však vztaženy na m^3 média (frakce), tzn. musí být vyjádřeny v jednotkách $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$, příp. $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Pro naše odvození však musí být Henryho konstanta vztažena na kg média (frakce):

$$H'_i = H_i \cdot \rho_W / \rho_A = C_A / C_W \quad (5)$$

kde C_A je rovnovážná koncentrace kontaminantu ve vzduchu [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$], C_W je rovnovážná koncentrace kontaminantu ve vodě [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$], ρ_A je hustota vzduchu ve vzorkovnici [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$] a ρ_W je hustota vody ve vzorkovnici [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$].

Pak je možno pokračovat v odvozování:

$$H'_i = C_A / C_W = (X_A \cdot M_C / M_A) / (X_W \cdot M_C / M_W) \quad (6)$$

Z rovnic (2), (3) a (4) můžeme vyjádřit relativní podíly kontaminantu v jednotlivých fázích:

$$X_A = (H'_i \cdot X_W \cdot M_A) / M_W \quad (7)$$

$$X_W = (X_A \cdot M_W) / (H'_i \cdot M_A) \quad (8)$$

$$X_S = (X_W \cdot M_S \cdot K_{OC} \cdot OC) / (M_W \cdot 100) \quad (9)$$

2.3. Výsledky a diskuse

Kombinací rovnic (1), (7), (8) a (9) dostaneme vztah pro výpočet relativního podílu kontaminantu ve vzduchu X_A , závislý pouze na rozdělovacích koeficientech a známých parametrech zeminy a systému:

$$X_A = 1 / [1 + (M_W / H'_i \cdot M_A) + (K_{OC} \cdot OC \cdot M_S / H'_i \cdot M_A \cdot 100)] \quad (10)$$

S pomocí rovnice (10) již potom lze vypočítat, jakým způsobem se daný kontaminant rozdělí v rovnováze mezi zeminu (o daném obsahu organického uhlíku), vodu a vzduch. Pokud zohledníme běžnou vzorkovací rutinu, můžeme napří-

klad předpokládat, že do vzorkovnice o objemu 1000 ml umístíme při vzorkování například 200 g zeminy, která bude obsahovat 15 % vody. Dosadíme-li tyto parametry do rovnice (10), dostaneme pro obsah 0,1–15 % organického uhlíku v zemině závislosti ukázané na obr. 1. K výpočtu byly použity parametry z tabulky I.

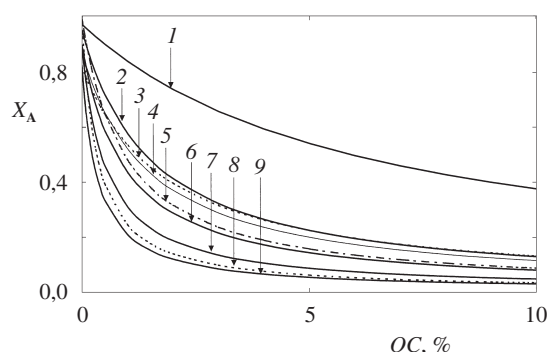
Z obr. 1 jednoznačně vyplývá, že přítomnost všech vybraných kontaminantů ve vzduchu je silně závislá na množství organického uhlíku v zemině. Proto analytická metoda statické head-space bude mít kvantitativní využití pro analytické stanovení VOC především pro zeminy s nízkým obsahem organického uhlíku. V rámci zvolené skupiny látek se za nejvhodnější kontaminant pro tuto metodu jeví tetrachlormethan, který se díky své relativně vysoké Henryho konstantě a naopak nízkému K_{SW} zdržuje v plynné fázi „nejochotněji“.

V souvislosti s výsledky na obr. 1 je nutné připomenout, že jako jediný sorpční mechanismus byla uvažována sorpce na organický uhlík. Ve skutečnosti se mohou uplatňovat ještě další sorpční mechanismy, které podíl kontaminantu ve vzduchu snižují. Jestliže se vybrané těkavé látky v zásadě příliš neodlišují svojí „ochotou“ vyskytovat se za daných podmínek ve vzduchu, potom mezi nimi existují zásadní rozdíly v distri-

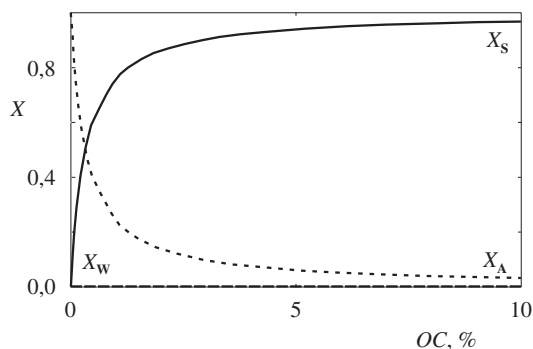
Tabulka I
Rovnovážné parametry vybraných látek

VOC – kontaminant	Rozpustnost ^a	b.v. [°C]	H_i	K_{OC} [$\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$]
<i>n</i> -Dekan	0,05	174	202	294673 ^b
<i>n</i> -Heptan	3,57	98,4	36,7	18741 ^c
Trichlormethan	8000	61,2	0,145	44,7
Tetrachlormethan	800	76,8	1,170	91,2
Tetrachlorethylen	150	120,8	0,646	209
Benzen	1700	80,1	0,226	83,2
Toluen	500	110,8	0,270	269
Xyleny	180	139,3	0,283	158
Chlorbenzen	450	132,1	0,149	251

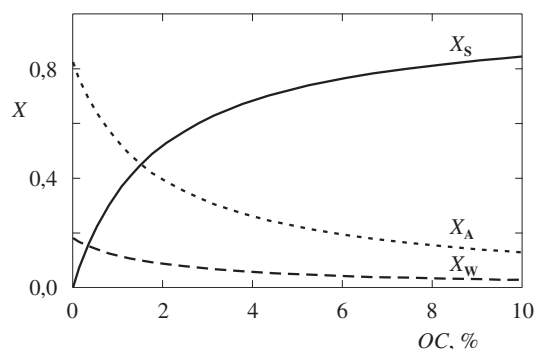
^a Rozpustnost ve vodě při 25 °C v $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, ^b odhadnuto podle $K_{OC} = 0,63 K_{OW}$ (cit.⁸), ^c odhadnuto podle $K_{OC} = 0,41 K_{OW}$ (cit.⁸)



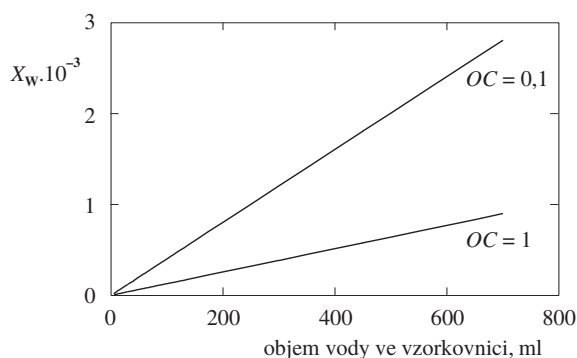
Obr. 1. Rovnovážný podíl těkavého kontaminantu ve vzduchu v závislosti na OC (pro 1000 ml vzorkovnici, 200 g zeminy o vlhkosti 15 %); 1 – tetrachlormethan, 2 – tetrachlorethylen, 3 – trichlormethan, 4 – benzen, 5 – *n*-heptan, 6 – xylen, 7 – toluen, 8 – *n*-dekan, 9 – chlorbenzen



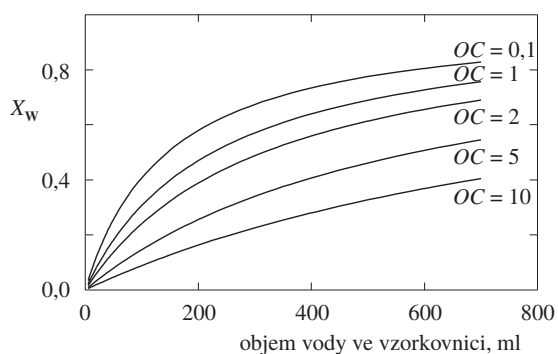
Obr. 2. Distribuce *n*-dekanu mezi zemínou X_S , vodou X_W a vzduchem X_A v závislosti na obsahu organického uhlíku (pro 1000 ml vzorkovnici, 200 g zeminy o vlhkosti 15 %)



Obr. 3. Distribuce trichlormethanu mezi zemínou X_S , vodou X_W a vzduchem X_A v závislosti na obsahu organického uhlíku (pro 1000 ml vzorkovnici, 200 g zeminy o vlhkosti 15 %)



Obr. 4. Zastoupení *n*-dekanu ve vodě obsažené ve vzorkovnici (1000 ml vzorkovnice, 200 g zeminy)



Obr. 5. Zastoupení trichlormethanu ve vodě obsažené ve vzorkovnici (1000 ml vzorkovnice, 200 g zeminy)

buci mezi vodou a zemínou. Jako hraniční příklady můžeme v této souvislosti zvolit *n*-dekan a trichlorethylen, které se výrazně odlišují svojí polaritou, potažmo rozpustností ve vodě. Na obr. 2 a 3 jsou ukázány distribuce těchto dvou látek v systému zemina–voda–vzduch.

V případě typicky nepolárního *n*-dekanu, tedy látky s minimální rozpustností ve vodě, je téměř veškerý potenciální kontaminant absorbován v zemině (obr. 2). Výjimku tvoří pouze skupina zemín s nízkým obsahem organického uhlíku (do cca 1 %). Suma *n*-dekanu přítomného ve vodě a ve vzduchu se u zemín s obsahem organického uhlíku nad 3 % pohybuje v jednotkách procenta. V zásadě lze konstatovat, že v těchto podmínkách ($OC > 3$ %) neexistuje rozumný způsob, jak zvýšit relativní zastoupení *n*-dekanu ve vzduchu či vodě, a tím tuto látku zpřístupnit statické head-space analýze. Bylo by totiž nutné buď snížit hmotnost zeminy ve vzorkovnici na příliš malé množství, nebo zvětšit vzorkovnici na příliš velký objem.

Výrazně odlišným způsobem se potom v naší vzorkovnici chová trichlormethan. Z obr. 3 vidíme, že pro nízké obsahy organického uhlíku v zemině i přes relativně nízkou vlhkost zeminy se určitý podíl trichlormethanu nachází v přítomné vodě. Odsátí a analýza vzduchu je jedna z možností analýzy, ale nabízí se i další varianta, neboť látka přítomná ve vodě je již podstatně lépe přístupná měření nežli látka absorbovaná v zemině. Zkusme se nyní podívat, jakým způsobem by se změnila distribuce *n*-dekanu a trichlormethanu vzhledem

k přítomné vodě v případě, kdy bychom v 1000 ml vzorkovnici ponechali uvažovaných 200 g zeminy, ale přidávali bychom vodu (za předpokladu ustavení rovnováhy). Výsledky těchto výpočtů jsou ukázány na obr. 4 a 5.

Z obr. 4 je patrné, že podíl *n*-dekanu ve vodě se nijak výrazně neliší pro zeminy s různou úrovní obsahu organické hmoty, stále se pohybujeme řádově v desetinách až setinách procent. Naproti tomu, jak můžeme sledovat na obr. 5, v případě trichlormethanu s rostoucím objemem přidané vody do systému zpřístupňujeme větší množství kontaminantu z pevné matrice pro analýzu. To platí v dosti značné míře i pro zeminy s vysokým obsahem organického uhlíku, tudíž i pro tyto zeminy bychom měli být schopni zjistit úroveň znečištění zeminy polárními těkavými kontaminanty.

3. Závěr

Distribuce těkavých organických kontaminantů ve studovaném modelovém systému ($OC > 0,1$ %, vlhkost > 4 %) vzduch–voda–zemina je velmi závislá na obsahu organického uhlíku. V modelovém systému s klesajícím obsahem organického uhlíku v zemině množství těkavé látky ve vzduchu roste bez ohledu na její polaritu. Proto typy zemín s nízkým obsahem organického uhlíku jsou vhodné pro aplikaci analytické metody statické head-space.

Jak vyplývá z výsledků této studie, distribuce polárních

těkavých organických kontaminantů v modelovém systému ($OC > 0,1 \%$, vlhkost $> 4 \%$) vzduch–voda–zemina je především závislá na obsahu vody. S rostoucím poměrem voda:zemina roste rovnovážný podíl kontaminantu ve vodě. Analýzou vodné fáze pak můžeme poměrně snadno a se značnou přesností v rozmezí akceptovatelných hodnot nejistot stanovit polární kontaminant původně přítomný v zemině. Eliminujeme tak vliv jedné ze značně proměnlivých charakteristik zeminy, a to obsah organického uhlíku, na výtěžnost metody.

LITERATURA

1. Čermáková H., Čermák J., Janků J., Kubal M.: EKO 2, 16 (2000).
2. Batterman S., Kulshrestha A., Cheng H.: Environ. Sci. Technol. 29, 171 (1995).
3. Steinberg S. M., Pignatello J. J., Sawhney B. L.: Environ. Sci. Technol. 21, 1201 (1987).
4. Maraqua M. A., Wallace R. B., Voice T. C.: J. Contam. Hydrol. 36, 53 (1999).
5. Metodický pokyn MŽP ČR k zajištění procesu nápravy starých ekologických zátěží: Kritéria znečištění zemin a podzemní vody. Příloha Zpravodaje MŽP 8, 17 (1996).
6. Ball W. P., Roberts V. P.: Environ. Sci. Technol. 25, 1223 (1991).
7. Morrissey F. A., Grismer M. E.: J. Contam. Hydrol. 36, 291 (1999).
8. Kuo J.: *Practical Design Calculations for Ground Water and Soil Remediation*. Levis Publishers, New York 1999.

H. Čermáková, J. Janků, M. Kubal and J. Čermák
(*Department of Environmental Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Theoretical Assessment of Applicability of the Static Head-Space Technique for Analysis of Volatile Organic Compounds in Soils**

Many problems appear when the multi-parameter and multiphase matrices such as the soils contaminated by volatile organic compounds are analysed. The main problem is to transfer the contaminants into another medium to make them accessible to analysis because they are often captured in various ways in the solid matrix (on the present organic carbon). The relatively expensive and environmental unfriendly solvent extraction is used for this purpose in common practice. The present study is based on the analyses of air (static head-space method) and water (extraction method) as extraction medium. The relationships for contaminants distribution in the model air-water-soil system were derived. The behaviour of selected volatile substances was predicted for various soil parameters (organic carbon content and moisture content) on the basis of derived relationships. The suitability of the individual analysable phases is discussed in dependence on the soil characteristics and the contaminant types according to the calculated distribution of contaminants in a model system.

Výzkumný ústav anorganické chemie, a. s., Ústí nad Labem

oslaví dne 1. ledna 2002

50 let své existence.

Setkání bývalých i současných zaměstnanců se uskuteční v úterý 22. ledna 2002 ve 13 hodin v budově ústavu a bude pokračovat společným posezením v restauraci Budvarka.