

## SORPCE NASYCENÝCH PAR PERCHLORETHYLENU NA ZEMINY A POROVNÁNÍ VÝTĚŽKŮ EXTRAKČNÍCH TECHNIK

BORISLAV ZDRAVKOV, JIŘÍ JORDAN  
ČERMÁK a JOSEF JANKŮ

Ústav chemie ochrany prostředí, Vysoká škola chemicko-  
technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6  
zdravkob@vscht.cz, jjc@cermaks.com,  
Josef.Janku@vscht.cz

Došlo 18.12.08, přepracováno 18.2.09, přijato 7.4.09.

Klíčová slova: zemina, perchlorethylen, headspace, purge  
and trap, vzdušná extrakce

### Úvod

Velmi významnou skupinou kontaminantů zemin jsou těkavé organické látky (TOL). Cca 150 z těchto sloučenin se vyskytuje v horninovém prostředí na mnoha místech a tyto polutanty mohou z dlouhodobého hlediska působit jako zdroje kontaminace jak plynné fáze (půdního vzduchu), tak podzemní vody. Pohyblivost a perzistence TOL v zeminách závisí na tlaku jejich nasycených par, rozpustnosti ve vodě a tedy i na rozdělovacím koeficientu vzduch/voda (Henryho konstanta), stupni nasycení zeminy vodou a jejich sorpčních schopnostech. Kontaminanty mohou být přítomny v plynné či kapalně fázi nebo sorbované v matrici anorganické či organické, nebo mohou být uzavřeny v kapilárních dutinách v kondenzované fázi<sup>1,2</sup>.

Sorpce na půdní minerály a organické podíly hraje zvláště významnou roli v průběhu transportu TOL<sup>2,3</sup>. Přesný popis a porozumění sorpčním mechanismům jsou tedy velmi důležité.

Tato studie je zaměřena na rovnovážnou sorpci perchlorethylenu (PCE) na čtyři suché typy zemin s různými chemickými a fyzikálními vlastnostmi. Experimentální data (rovnovážné izotermie) byly porovnávány se známými modely, včetně modelů Langmuira a BET<sup>4</sup>. Práce potvrdila přímou závislost mezi velikostí specifického povrchu zeminy, obsahem jílu a množstvím látky sorbované na jednotkovou hmotnost zeminy. Byla nalezena zřejmá nepřímá úměra mezi objemovou hmotností zemin a koncentrací PCE v uzavřeném prostoru nad vzorkem (headspace).

V této práci jsou porovnávány techniky tzv. statické headspace (analýza plynné fáze) s methanolovou extrakcí spojenou s tzv. „purge-and-trap“ analýzou<sup>5</sup>.

### Atmogeochemický průzkum

Jedná se o metody založené na atmogeochemii (monitorování půdních plynů), které jsou úspěšně využívány pro určení kontaminovaných míst pod povrchem země a pro odhad množství TOL v prostředí<sup>6,7</sup>. Nejjednodušší model pro základní výpočty celkového obsahu kontaminantu v zemině v závislosti na jeho koncentraci v půdním plynu je odvozen z rovnovážných modelů distribuce. Celková koncentrace  $C_T$  v zemině může být odhadnuta z koncentrace v půdním plynu pomocí následující rovnice (1).

$$C_T = C_G \left[ \frac{\left( \Theta_G + \frac{\Theta_w}{H'} + \frac{K_{oc} f_{oc} \rho_s (1 - \Theta_T)}{H'} \right)}{\rho_s (1 - \Theta_T)} \right] \quad (1)$$

Porovnání metod ukazuje, že extrakce plynem poskytuje rychlé výsledky, které mohou konzistentně popisovat koncentraci PCE v zeminách a které nejsou významně odlišné od výsledků získaných pomaleji a za vyšších nákladů extrakcemi kapalinou.

### Experimentální část

#### Chemikálie

Jako standardy čistoty p.a. byly použity methanol (Penta, ČR) a perchlorethylen (Sigma-Aldrich, ČR). Ke kontaminaci byl připraven standardní vodný roztok perchlorethylenu o koncentraci 140 mg l<sup>-1</sup>.

#### Aparatura

Zásobník dusíku pro sorpci na trubičky – Quality Sample Bag 231 firmy SKC; čerpadlo AIRCHEK 52 firmy SKC; ultrazvuková lázeň UCC Teson 1; plynotěsné a kapalinové stříkačky Hamilton (Reno, USA); termální autosampler – ULTRA 100 a dvoustupňový termální desorbér UNITY – sestava od firmy Markes International. Teplotní nastavení desorpce bylo následující: proplach za studena 1 min, desorpce primární trubičky 300 °C/25 min, desorpce sekundárního trapu 300 °C/3 min. Desorbovaný analyt je převeden vyhřívanou kapilárou při 200 °C do plynového chromatografu GC-17 A firmy Shimadzu.

Analýza probíhala na koloně se střední polaritou SPB-624 (Sigma-Aldrich, 30 m × 0,53 mm i.d., tloušťka filmu 3 μm). Použity byly detektory FID a ECD. Teplotní program byl následující: 50 °C/5 min, 5 °C/min do 150 °C/0 min, 20 °C/min do 220 °C/10 min.

#### Použité zeminy

- zemina č. 1: hlinitopísčítá zemina – Hostivice u Prahy,
- zemina č. 2: štěrkopísky – Hradčany u Mimoně (okres Česká Lípa),

- zemina č. 3: písčitohlinitá zemina – Chlumín, obec Kněžmost,
- zemina č. 4: sprašové hlíny – Liberec.

#### Příprava vzorků

Obecně se kontaminace zemin látkami ze skupiny TOL provádí nástřikem kapalných standardů pod povrch zeminy nebo sycením parami těchto látek. Druhý způsob nabízí výhody, které řeší mnohé problémy přímé kontaminace kapalinou. V prvním případě závisí stupeň kontaminace na množství vneseného kontaminantu. Při použití kontaminace parami existuje závislost na vlastnostech matrice, kontaminantu, koncentraci par a době expozice<sup>8,9</sup>.

Zeminy byly sušeny na vzduchu při teplotě 25 °C. Bylo přesně odváženo cca 20,0 g sušené zeminy a umístěno do 40 ml skleněných EPA vialek (28 × 95 mm). Naměřené fyzikální vlastnosti použitých zemin uvádí tab. I.

Tabulka I

Fyzikální charakteristiky vzorků zemin

Charakteristika	Typ zeminy			
	1	2	3	4
Písek, %	74,0	77,8	74,0	0,0
Jíl, %	6,0	2,2	6,0	78,0
Organický uhlík, %	3,2	0,2	1,5	0,4
Obsah vody, hm. %	4,2	0,1	0,3	1,0
Objemová hmotnost, g ml <sup>-1</sup>	0,93	1,29	1,33	0,88
Zdánlivá hmotnost, g ml <sup>-1</sup>	1,83	2,52	2,15	1,19
Měrná hmotnost částic, g ml <sup>-1</sup>	2,11	2,53	2,43	2,35
Průměrná velikost pórů (d), μm	0,06	2,96	0,36	0,23
Celkový objem póru, ml g <sup>-1</sup>	0,60	0,38	0,34	0,71
Měrný povrch, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	17,77	0,68	1,01	21,52

#### Použité metody

- síťová analýza pro zatřídění dle velikosti částic;
- obsah organického uhlíku – určen z rozdílů mezi celkovým obsahem uhlíku změřeným na přístroji Liqui TOC II Elementar a obsahem anorganického uhlíku stanoveným gravimetricky;
- obsah vody určován gravimetricky sušením při 105 °C po dobu 4 h;
- objemová hmotnost – pomocí odměrného válce;
- měrná hmotnost částic – pyknometrickou metodou;
- zdánlivá hmotnost a průměrná velikost pórů – na přístroji PoreSizer 9320 firmy Micromeritics;
- měrný povrch – adsorpci dusíku na přístroji Coulter SA 3100.



Obr. 1. Modifikovaný exikátor pro kontaminaci zemin pomocí par

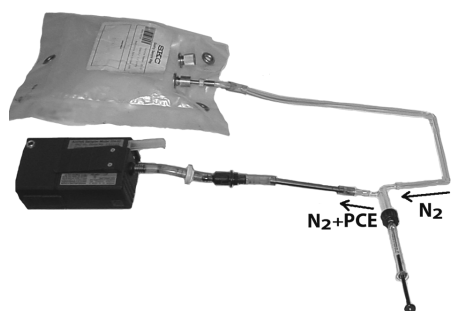
Šest vialek naplněných jedním ze čtyř typů zeminy bylo umístěno v modifikovaném exikátoru obsahujícím Petriho misku naplněnou cca 50 ml vodného roztoku PCE (140 mg l<sup>-1</sup>). Vialky byly umístěny na dno aparatury pod Petriho misku (páry PCE jsou těžší než vzduch). Použité zařízení ukazuje obr. 1. Základní fyzikální vlastnosti<sup>10,11</sup> studovaného kontaminantu jsou: molární hmotnost: 165,8 g mol<sup>-1</sup>, teplota varu 121,1 °C, rozpustnost ve vodě při 20 °C 150 mg l<sup>-1</sup>, tlak nasycených par při 20 °C 1,9 kPa, H<sup>1</sup>0,665, distribuční koeficient K<sub>OC</sub> 265 l kg<sup>-1</sup> (definice K<sub>OC</sub> viz Karickhoff<sup>12</sup>). PCE byl vybrán jako zástupce chlorovaných uhlovodíků, který je široce používán jako rozpouštědlo a odmašťovací prostředek v mnoha odvětvích průmyslu a je tedy reálně se vyskytujícím kontaminantem.

Kontaminace byla prováděna v rozsahu 1, 2, 3, 4, 5 a 24 h. Po vyjmutí z exikátoru byly vialky ponechány 1 min stát pro odstranění nasycených par v prostoru headspace a poté urychleně uzavřeny 24 mm šroubovacími uzávěry s 22 mm silikonovými septy krytými teflonem.

#### Analytické postupy

##### Statická analýza prostoru nad vzorkem

Extrakce plynu byly prováděny 24 h po skončení kontaminace z důvodu ustálení termodynamické mezifázové rovnováhy. Páry PCE byly odebírány z prostoru nad vzorkem (headspace) plynotěsnými stříkačkami o objemu 1 a 5 ml a následně sorbovány na standardní ocelové trubičky pro termální desorpci, 90 mm × 6,3 mm, s vnitřním průměrem 5,0 mm. Trubičky byly plněny 200 mg sorbentu Tenax GR. Sorpce analytu probíhala v proudu dusíku pomocí jednoduchého zařízení, které výrazně zvyšuje opako-



Obr. 2. Zařízení pro zakonzentrování par na sorpčních trubičkách

vatelnost vzorkování oproti nástřikům s otevřeným vstupem z atmosféry (viz obr. 2).

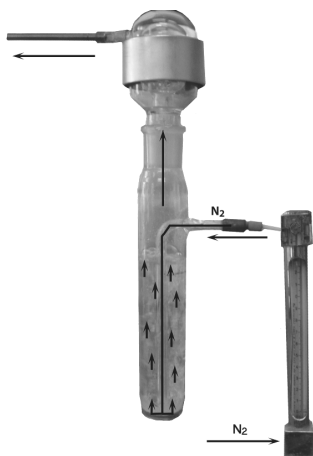
Vzorky byly nástřikovány přes teflonem krytá silikonová septa do skleněného nástřikového zařízení v provedení souosých válců. Průtok dusíku ze zásobníku byl pomocí čerpadla udržován na hodnotě  $100 \text{ ml min}^{-1}$ . Doba nástřiku (kompletní sorpce vzorku na trubičku včetně vymytí cest) byla 1 min.

#### Extrakce vzorku methanolem

Pro izolaci analytu z matrice a jeho zakonzentrování byla aplikována extrakce methanolem podle příslušné metody EPA<sup>13</sup>. Do prostoru nad vzorek bylo silikonovým septem krytým teflonem nástřiknuto 20 ml methanolu.

Extrakce byla prováděná 20 min na ultrazvukové lázni. Vzorky byly ponechány stát po dobu 24 h, poté byly odebrány alikvotní objemy extraktu a vneseny do zařízení „purge-and-trap“ vlastní konstrukce (viz obr. 3).

Hlavní části zařízení jsou 170 ml desorpční kolona obsahující 100 ml destilované vody, odlučovač kapek, průtokoměr – rotametr a záchytná trubička. Methanolký roztok s obsahem PCE extrahovaného ze vzorku byl nástřiknut pod hladinu destilované vody. Vzorek byl desor-



Obr. 3. Zařízení purge-and-trap

bován dusíkem ( $100 \text{ ml min}^{-1}$ ) přiváděným skleněnou sintrovanou destičkou umístěnou u dna kolony na ocelovou trubičku pro termální desorpci. Doba desorpce byla 20 min.

#### Plynová chromatografie s termální desorpce

Pro vlastní analýzu vzorků byla použita sestava zařízení firmy Markes International – Ultra 100 (autosampler/desorber), Unity (dvoustupňový termální desorber) a plynový chromatograf GC-17 A firmy Shimadzu.

## Výsledky a diskuse

Vzhledem k nezbytnosti vývoje odpovídajících způsobů stanovení TOL a potřebě předpovědi jejich chování v nenasyčené zóně je třeba detailně prozkoumat sorpční a distribuční procesy probíhající v zeminách. Tato práce popisuje experimenty týkající se kinetiky sorpce pro různé typy zemin. Suché vzorky různých zemin byly kontaminovány parami PCE. Doby kontaminace byly 1, 2, 3, 4, 5 a 24 h.

Rovnovážné koncentrace PCE v prostoru nad vzorkem (headspace) získané během kontaminace ukazuje tab. II.

Detekční limit PCE byl v rozsahu  $0,0035$  až  $0,0700 \text{ mg l}^{-1}$ , v závislosti na typu zeminy. Relativní standardní odchylka (RSD) v rámci jednotlivých zemin byla v rozsahu od 7,80 do 10,70 % s průměrnou hodnotou 9,10 %.

Data ukazují, že koncentrace PCE v headspace se dle očekávání zvyšují se stoupající dobou kontaminace, s maximem na konci nejdelší doby. Svoji roli hrají též objemová hmotnost a objem pórů. Je zřejmé, že větší objem pórů přispívá k vyšší rovnovážné koncentraci PCE v headspace.

Obr. 4 ukazuje kinetiku sorpce a sorbované množství PCE zjištěné analýzou methanolkých extraktů. Zjištěné koncentrace se lehce liší na každé úrovni doby kontaminace, v rozsahu od  $0,99$  až do  $5,26 \text{ mg kg}^{-1}$  suché zeminy. Detekční limity pro PCE v zeminách jsou v rozsahu  $0,023$  až  $0,070 \text{ mg kg}^{-1}$ . RSD extrakce methanolem byla 7,65 %.

Pro korelaci experimentálních dat s Langmuirovou izotermou byla použita rovnice (2).

$$C_{\text{zemina}} = \frac{1}{a + b\tau^{(c-1)}} \quad (2)$$

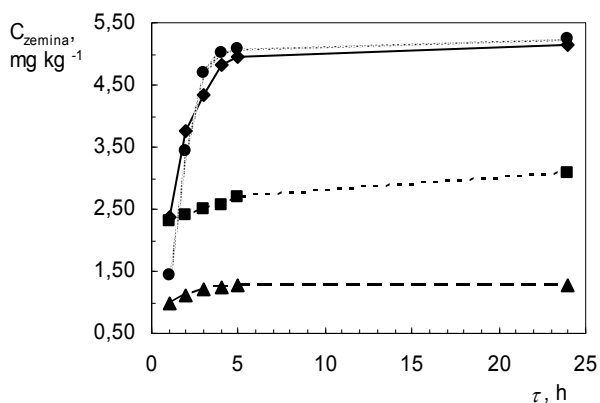
Tabulka III ukazuje parametry a, b, c, Langmuirovy izoterm, standardní chybu odhadu S a korelační koeficient R v systému páry PCE/zemina.

Na křivce lze odlišit čtyři fáze. První tzv. lag fáze je zřejmě určující fází difuze z Petriho misky na sorpční centra. Probíhá velmi rychle, a tedy není zaznamenatelná na grafu. Lag fáze je následována logaritmickou fází, kdy nastává sorpce par PCE do matrice. Nazývá se exponenciální či logaritmická, neboť rychlost nárůstu koncentrace

Tabulka II

Koncentrace polychlorethylenu v prostoru nad vzorkem (headspace) dle doby kontaminace

Doba kontaminace [hodiny]	Koncentrace PCE v headspace [mg l <sup>-1</sup> ]			
	zemina 1	zemina 2	zemina 3	zemina 4
1	0,070	0,159	0,044	0,080
2	0,134	0,168	0,056	0,146
3	0,146	0,174	0,065	0,262
4	0,156	0,176	0,071	0,301
5	0,166	0,180	0,077	0,287
24	0,229	0,187	0,129	0,366

Obr. 4. Závislost sorbovaného množství PCE v zemině ( $C_{zemina}$ ,  $\text{mg kg}^{-1}$ ) na době expozice ( $\tau$ , h),  $\blacklozenge$  zemina 1;  $\blacktriangle$  zemina 2;  $\blacksquare$  zemina 3;  $\bullet$  zemina 4

PCE v systému je popsána exponenciální funkcí. Další fáze je zpomalení způsobené kombinací vnějších a vnitřních vlivů, rychlost nárůstu koncentrace PCE klesá. Stacionární fáze je poslední částí izotermy, kdy je dosaženo prakticky ustáleného stavu mezi koncentracemi v zemině a headspace.

Z průběhu sorpčních křivek vyplývá minimální čas sorpce, který by měl být větší než 6, 5, 13 a 5 h pro zeminy 1, 2, 3 a 4. Tyto hodnoty odpovídají dosažení 95% koncentrace maximální sorpce za dobu 24 h.

Tabulka III

Parametry Langmuirova modelu pro různé zeminy

Typ zeminy	Teplota sorpce [°C]	Koeficienty modelu			Standardní chyba odhadu S	Korelační koeficient R
		a	b	c		
Zemina 1	25,7	0,19	0,24	-0,73	0,11	0,99
Zemina 2	25,5	0,76	0,26	-0,16	0,03	0,97
Zemina 3	23,5	0,05	0,39	0,89	0,04	0,99
Zemina 4	24,4	0,19	0,55	-1,58	0,14	0,99

Obr. 4 ukazuje obecný trend, kdy se stoupající koncentrací organické hmoty v matrici a se zvětšujícím se měrným povrchem u suchých vzorků stoupá koncentrace PCE.

Je známo, že pro suché zeminy během adsorpční fáze převažuje sorpce na povrchu oproti sorpci do organického uhlíku<sup>14,15</sup>. Tato skutečnost byla našimi výsledky potvrzena. Kupříkladu, ačkoliv zemina 1 obsahuje 3,2 % organického uhlíku a zemina 4 obsahuje pouze 0,4 %, druhá z nich sorbuje více nežli ta první.

Vlhkost zeminy hraje důležitou roli v sorpčních procesech, jak potvrdili kupř. Chiu a Shoup<sup>16</sup>. U zeminy 1 působí PCE kompetičně s větším množstvím molekul vody (při adsorpci na povrch). Ve srovnání se zeminou 4 je tedy sorbováno méně PCE. Byla nalezena závislost mezi velikostí měrného povrchu zeminy a sorpční kapacitou zeminy ( $\text{mg PCE kg}^{-1}$  suché zeminy).

Z experimentálních dat lze vyjádřit rozdělovací koeficient vzduch/zemina  $K_d^i$ .

$$K_d^i = \frac{C_{zemina}}{C_{HS}}, \quad [1 \text{ kg}^{-1}] \quad (3)$$

Obr. 5 ukazuje hodnoty  $C_{zemina}$  vynesené oproti hodnotám  $C_{HS}$  a tyto křivky reprezentují rovnovážné izotermy. Směrnice přímků udává hodnoty  $K_d^i$ .

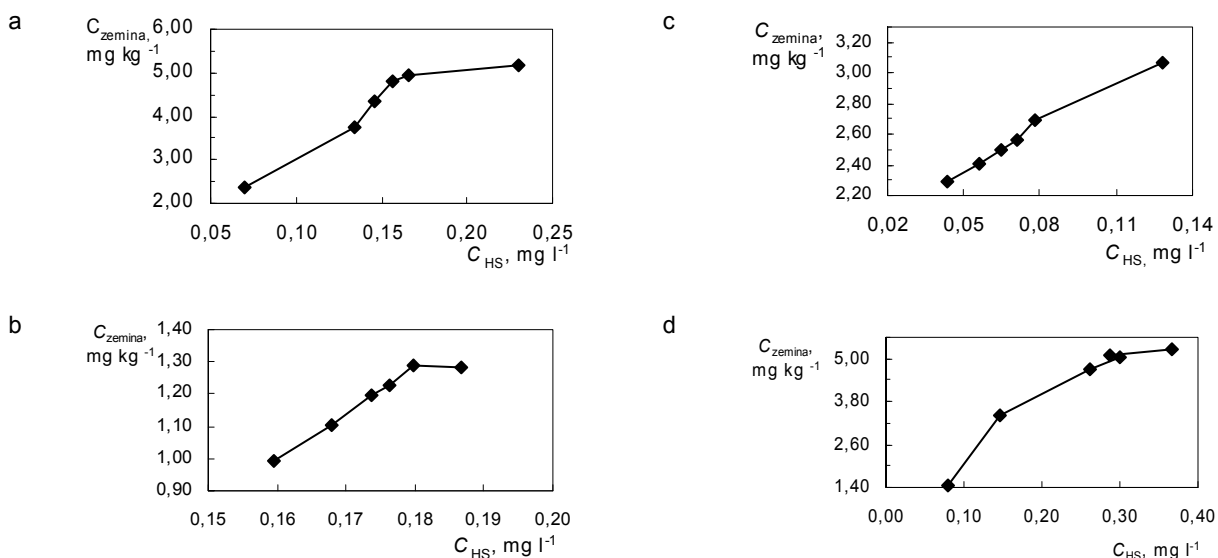
Data pro PCE odpovídají izotermě typu BET II v případech zeminy 1, 3 a 4. Tato izoterma je typická pro vícevrstvou adsorpci na makroporézní zeminy (velikost pórů > 50 nm). Zemina 2 vykazuje nedostatečnou interakci

mezi minerálním povrchem a molekulami adsorbátu (izoterma typu III). Podobnost adsorpčních izoterm (rovnice (4)) zemín 1, 3 a 4 naznačuje, že sorpce par PCE na suché zemině je řízena velikostí dostupného povrchu.

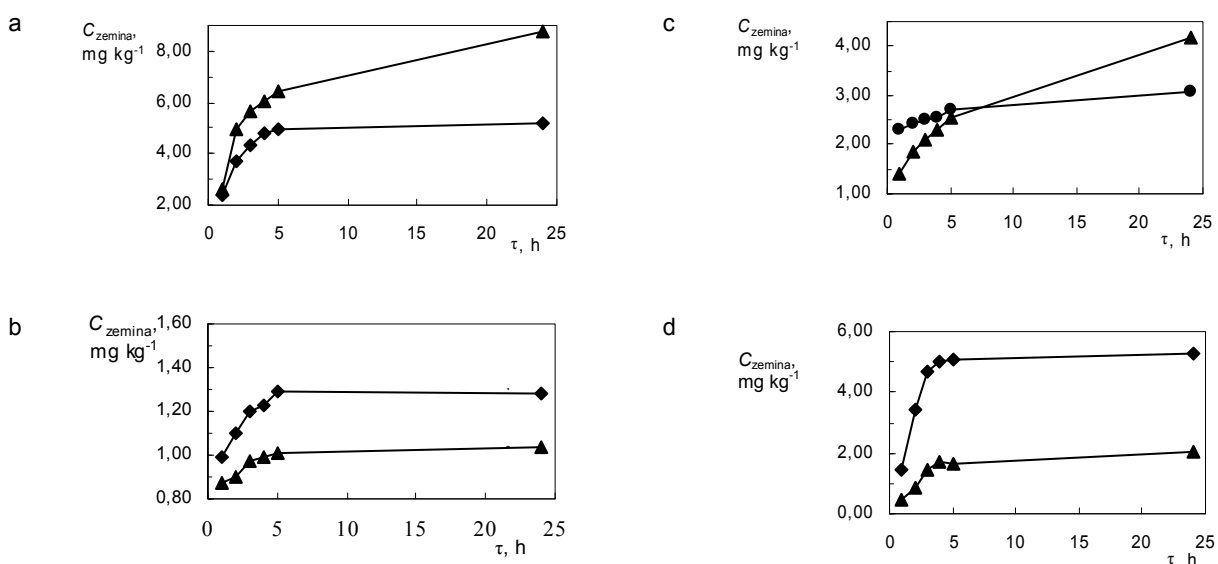
$$C_{zemina} = \frac{K_d^i C_{HS}}{(1 - C_{HS})[1 + (K_d^i + 1) C_{HS}]} \quad (4)$$

Obr. 6 ukazuje vztah mezi výsledky získanými methanolicou extrakcí a modelovými hodnotami celkové koncentrace získanými výpočtem z headspace analýz kontaminovaných vzorků.

Při srovnání analytických dat z methanolicke extrakce s výstupy z kvantifikačního modelu využívajícího headspace analýzy byly u zemín 1, 2 a 3 nalezeny jen nevýznamné rozdíly (průměrné rozdíly koncentrací PCE mezi výše uvedenými metodami analýzy činí 23, 22 a 17 %).



Obr. 5. Adsorpční izotermy, závislost sorbovaného množství PCE v zemině ( $C_{zemina}$ ,  $\text{mg kg}^{-1}$ ) na rovnovážné koncentraci PCE v prostoru nad vzorkem ( $C_{HS}$ ,  $\text{mg l}^{-1}$ ), a) zemina 1; b) zemina 2; c) zemina 3; d) zemina 4



Obr. 6. Porovnání vývoje koncentrace PCE v zemině ( $C_{zemina}$ ,  $\text{mg kg}^{-1}$ ) na době expozice ( $\tau$ , h) získané extrakcí methanolem a analýzou headspace,  $\blacklozenge$  extrakce methanolem,  $\blacktriangle$  analýza headspace; a) zemina 1, b) zemina 2, c) zemina 3, d) zemina 4

Pro zeminu č. 4 byly vyšší, v průměru 200 %. To je dáno tím, že v rovnovážné rovnici ( $I$ ) je brána do úvahy pouze sorpce na organickou hmotu. Regrese PCE dat mezi zeminami 1 a 3 ukazuje, že většina bodů z headspace kvantifikačního modelu leží nad hodnotami odpovídajících dat z methanolicke extrakce. Jednoduchý headspace model poskytuje vyšší hodnoty těkavého podílu v matici díky teoreticky vyšší sorpci na organický uhlík. V důsledku nízkého obsahu organického uhlíku a malé velikosti minerálního měrného povrchu poskytují vzorky zeminy 2 zpracovávané methanolicou extrakcí vyšší hodnoty. Jak se ukazuje, do uvedeného modelu je nutné zahrnout další kombinované jevy, které ovlivňují sorpce matrice.

## Závěry

Na základě provedených výzkumů a získaných dat pro adsorpci PCE na čtyři typy suchých zemin lze učinit následující závěry:

V nenasycené zóně, zvláště u suchých zemin, je adsorpce par klíčovým faktorem řídícím mobilitu a distribuci TOL v systému. Tato práce potvrdila, že využití nasycených par pro modelovou sorpci na zeminy poskytuje dostatečně přesný a opakovatelný způsob kontaminace. Koncentrace analytů v modelovém systému daného typu zeminy je závislá na fyzikálně-chemických vlastnostech matrice.

Časy potřebné pro dosažení akceptovatelného rovnovážného stavu během kontaminačního procesu byly nižší, než bylo očekáváno: 6, 5, 13 a 5 hodin pro zeminy 1, 2, 3 a 4. Rozdíly v množství nasorbovaného PCE si můžeme vysvětlit rozdílným obsahem organického uhlíku, jílu a množství vody ve vzorku.

Experimentální data byla porovnána se známým modelem sorpčních izoterem BET. Výsledky sorpcí potvrdily aplikovatelnost izotermy typu II (zemina 1, 3, 4) a typu III (zemina 2). Byl nalezen přímý vztah mezi velikostí specifického povrchu zeminy, obsahem jílu a množstvím látky sorbované na jednotkovou hmotnost zeminy.

Při porovnání analytických výsledků mezi methanolicou extrakcí a headspace kvantifikačním modelem nebyly nalezeny významné rozdíly. Uvedený kvantifikační model může být s opatrností aplikován, i když není rozšířen o další jevy, které ovlivňují sorpční vlastnosti matrice.

Všeobecným závěrem této práce je potvrzení, že přímá headspace analýza může poskytovat snadněji dosažitelné a výrazně levnější akceptovatelné kvantitativní analytické výsledky pro analýzu PCE koncentrací v zeminách. Tyto výsledky se nijak významně neodlišují od výsledků poskytnutých přímou extrakcí methanolem.

Je nezbytné provést detailnější experimenty se širší škálou kontaminantů, jejich směsí a zemin s různými fyzikálními charakteristikami pro ověření či zpřesnění kvantifikačního modelu.

*Tento výzkum byl realizován s podporou projektů: Vývoj kvantitativní atmogeochemické analýzy a její použití*

*při sanaci starých zátěží (GAČR 104/06/1079) a Studium chemických a biologických procesů pro ochranu životního prostředí (MSM 6046137308).*

## Seznam použitých zkratk

TOL	těkavé organické látky
PCE	perchloroethylen
BET	sorpční model Brunauera, Emmetta, a Tellera
$C_T$	koncentrace těkavé látky vztažená na hmotnost suché zeminy [ $\text{mg kg}^{-1}$ ]
$C_G$	koncentrace těkavé látky v půdním plynu [ $\text{mg m}^{-3}$ ]
$\Theta_G$	specifický objem pórů zeminy vyplněných vzduchem [ $\text{m}^3 \text{m}^{-3}$ ]
$\Theta_W$	specifický objem pórů zeminy vyplněných vodou [ $\text{m}^3 \text{m}^{-3}$ ]
$\Theta_T$	celková porozita zeminy [ $\text{m}^3 \text{m}^{-3}$ ]
$H^I$	bezrozměrný rozdělovací koeficient vzduch/voda (Henryho konstanta)
$K_{OC}$	rozdělovací koeficient organický uhlík/voda [ $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ ]
$f_{OC}$	podíl organického uhlíku v matici [ $\text{g g}^{-1}$ ]
$\rho_s$	měrná hmotnost částic zeminy [ $\text{kg m}^{-3}$ ]
FID	plamenoionizační detektor
ECD	detektor elektronového záchytu
RSD	relativní standardní odchylka
$C_{zemina}$	koncentrace PCE určená metodou extrakce methanolem [ $\text{mg kg}^{-1}$ suché zeminy]
a, b, c	experimentálně určené konstanty Langmuirova modelu
$\tau$	doba kontaminace [h]
$K_d^i$	rozdělovací koeficient vzduch/zemina
$C_{HS}$	koncentrace par PCE naměřená ve vialkách [ $\text{mg l}^{-1}$ ]

## LITERATURA

- Morrill L. G., Mahilum B. C., Mohiuddin S. H.: *Organic compounds in Soils: Sorption, Degradation and Persistence*. Ann Arbor Science Pub, Collingwood 1982.
- Kim H., Annable M. D., Rao P. S. C.: *Environ. Sci. Technol.* 35, 4457 (2001).
- Poe S. H., Valsaraj K. T., Thibodeaux L. J., Springer C.: *J. Hazard. Mater.* 19, 17 (1988).
- Breus P., Mischenko A.: *Eurasian Soil Sci.* 39, 1271 (2006).
- Minnich M. M., Zimmerman J. H., Schumacher B. A.: *J. AOAC Int.* 79, 1198 (1996).
- Čermáková H., Janků J., Kubal M., Čermák J.: *Chem. Listy* 95, 814 (2001).
- Čermák J. J.: *Disertační práce*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2002.
- Minnich M. M., Schumacher B. A., Zimmermann J. H.: *J. Soil Contam.* 6, 187 (1997).

9. Kimbrough D. E., Wakakuwa J.: Environ. Sci. Technol. 26, 173 (1992).
10. Prager J. C.: *Environmental Contaminant Reference Databook*, Vol. . Van Nostrand Reinhold, Amsterdam 1995.
11. Bloemen H. J Th., Burn J.(ed.): *Chemistry and Analysis of Volatile Organic Compounds in the Environment*. Chapman & Hall, London 1993.
12. Karickhoff S. W.: J. Hydraul. Eng. 110, 707 (1984).
13. U.S.Environmental Protection Agency: *Closed-System Purge-and-Trap and Extraction for Volatile Organics in Soil and Waste Samples*, EPA-5035 A- SW-846. U.S. EPA, Washington 1997.
14. Smith J. A., Chiou C. T., Kamer J. A., Kile D. E.: Environ. Sci. Technol 24, 676 (1990).
15. Ja-Kong K., Deog-Won A., Seok-Pyo Y., Dong-Ha K.: Water Air Soil Pollut. 53, 267 (1990).
16. Chiou C. T., Shoup T. D.: Environ. Sci. Technol. 19, 1196 (1985).

**B. Zdravkov, J. J. Čermák and J. Janků**  
(*Department of Environmental Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague, Czech Republic*): **Perchloroethylene Vapor Sorption in Soils and Its Recovery by Extraction**

Attempts at quantification of gas contents in the determination of volatile organic compounds in soils were made. The static headspace technique and methanol extraction followed by thermal desorption and gas chromatography were compared. Soils with different physicochemical properties were contaminated by treatment with vapour from an aqueous solution of perchloroethylene (PCE) of the concentration  $140 \text{ mg l}^{-1}$ . Soil spiking in a modified desiccator took place for up to 24 h. After exposure the samples were analyzed within two days. Gas extraction can rapidly provide quantitative data on PCE concentration in soils. The results were not significantly different from those obtained by more expensive and time-consuming liquid extraction.