



**VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
V PRAZE**
Fakulta technologie ochrany prostředí

MODEL Y SORPCE VOC V ZEMINÁCH VS. METODY STATICKÉ HEAD-SPACE A KAPALINOVÉ EXTRAKCE

Veronika Kučerová
Doc. Ing. Josef Janků, CSc.

kucerovv@vscht.cz

Plán provedení

- ❖ Modelová kontaminace
- ❖ Určení základních charakteristik matrice
- ❖ Stanovení obsahu VOCs metodou head-space a extrakcí methanolem
- ❖ Porovnání výsledků a jejich použití pro zpřesnění sorpčních modelů zemina - kontaminant

Vlastnosti zeminy

- ❖ Sušina
- ❖ Elementární složení
- ❖ Distribuce velikostí částic
- ❖ Vlhkost
- ❖ Sypná hustota a hustota částic zeminy
- ❖ Pórovitost, objem pórů

Kontaminace vzorku

- ❖ Modelový kontaminant PCE - rozpuštěn v dest. vodě
- ❖ Příprava stand. vzorků reálné zeminy - sušení, částice < 2 mm odváženy do 40 ml vialek (dle U.S. EPA)
- ❖ Úprava vlhkosti destilovanou vodou
- ❖ Kontaminace, homogenizace a ustálení rovnováhy
- ❖ Opakovaný odběr head-space pro analýzu a konzervace methanolem a přídavek sušidla

Statická head-space

Head-space = parní prostor nad matricí ve vzorkovnici

Koncentrace analytu v parní fázi závisí na T, TOC

Negativní vlivy:

- ❖ vysoká vlhkost zeminy
- ❖ vysoký obsah OC a jílovitých částic
- ❖ vysoká rozpustnost kontaminantu ve vodě
- ❖ odpařování lehčích frakcí během odběru vzorku a skladování



Head-space vzorkovnice

Záchyt analytu na sorbent



Extrakce methanolem

metoda konzervace vzorku

Postup:

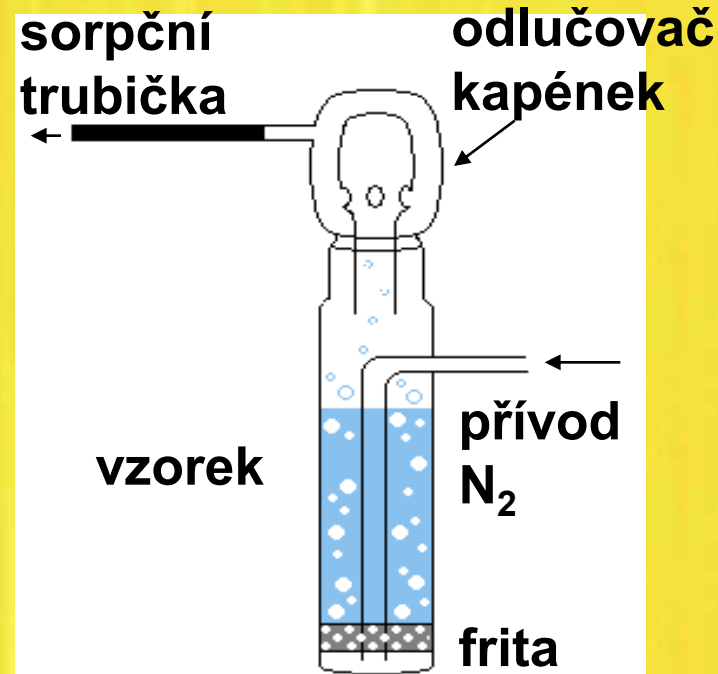
- ❖ Definovaným množstvím methanolu se konzervuje vzorek zeminy za přídavku bezvodého Na_2SO_4
- ❖ Homogenizace
- ❖ 20 minut v ultrazvukové lázni, sedimentace jemných částic
- ❖ Stripování extraktu z reagenční vody a zakoncentrování na sorbent objem pórů

Stripování (Purge-and-trap)

Prosávání kapalného či tuhého vzorku inertním plynem a zachycení analytu na sorpční kolonku se sorbentem

Podmínky:

- ❖ čistota používaných plynů
- ❖ použití reagenční vody
- ❖ použití konstrukčních materiálů nesorbujících analyt



Stripovací aparatura

Desorpce ze sorbentu, GC

Sorbent = TENAX GR

**Termická desorpce při 300°C
po dobu 25 min na zařízení
UNITY (fy Markes
International)**

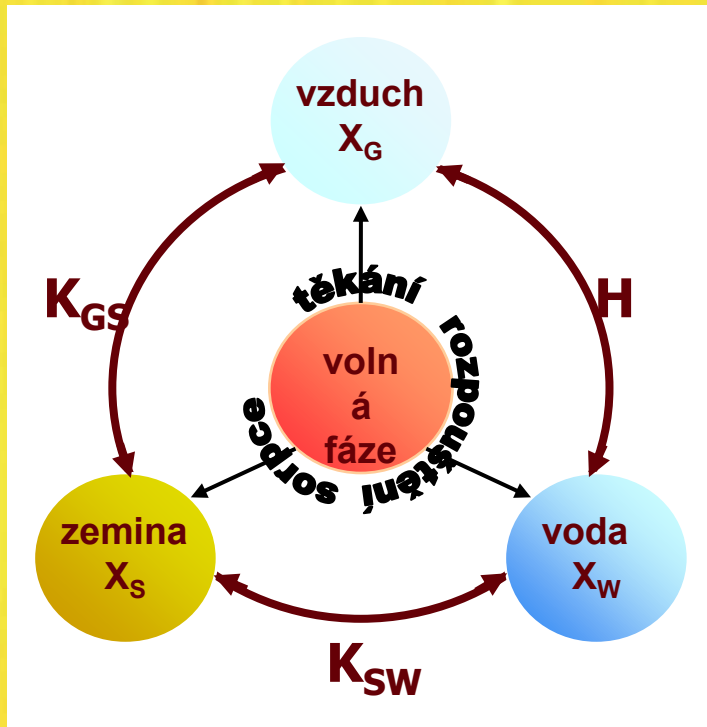
**Následuje analýza na GC -
ECD**



Sorpční trubičky

Rovnovážný systém

kontaminant – zemina – půdní vzduch – půdní vlhkost



$$M_{A,Celk} = M_{AG} + M_{AW} + M_{AS}$$

$$1 = \frac{M_{AG}}{M_{A,Celk}} + \frac{M_{AW}}{M_{A,Celk}} + \frac{M_{AS}}{M_{A,Celk}}$$

$$1 = X_G + X_W + X_S$$

$$C_{AS} = \frac{C_{AG} \cdot M_G}{X_G \cdot M_S}$$

M_{AG} , M_{AW} , M_{AS} hmotnost látky A v půd. vzduchu, vlhkosti, na částicích

$M_{A,Celk}$ celkové množství látky A

M_G , M_S hmotnost půd.vzduchu, sušiny

X_G , X_W , X_S rel. hm. podíl látky A ve fázi

C_{AS} koncentrace látky A v sušině

C_{AG} koncentrace látky A v půd.vzduchu

Sorpční modely

❖ Karickhoff; 1984

$$X_G = \left(\frac{M_W}{H^{bez} \cdot M_G} + \frac{K_{OC} \cdot f_{OC} \cdot M_S}{H^{bez} \cdot M_G} \right)$$

❖ Parametrický model; Strengé, Peterson, 1989

$$X_G = \left[\frac{M_W}{H^{bez} \cdot M_G} + \frac{K_d \cdot M_S}{H^{bez} \cdot M_G} \right]$$

$$K_d = 0^{-} \cdot K_{OC} \cdot (57,735 \cdot f_{OC} + 2,00 \cdot f_{OJ} +),4 \cdot f_{Prach} +),005 \cdot f_{Písek})$$

K distribuční konstanta f hmotnostní podíl
 OC organický uhlík OJ jílové částice

Sorpční modely

- ❖ Nekorigovaný model; Čermáková, 1999

$$X_G = \left[+ \frac{M_W}{H^{bez} \cdot M_G} + \frac{K_{oc} \cdot f_{oc} + f_{oj}}{H^{bez} \cdot M_G} \cdot M_S \right]$$

- ❖ Korigovaný model; Slezáková, 2002

$$X_G = \left[+ \frac{M_W}{H^{bez} \cdot M_G} + \frac{K_{oc} \cdot f_{oc} + c \cdot e^{dw} \cdot (1 - e^{-bf_{oj}})}{H^{bez} \cdot M_G} \cdot M_S \right]$$

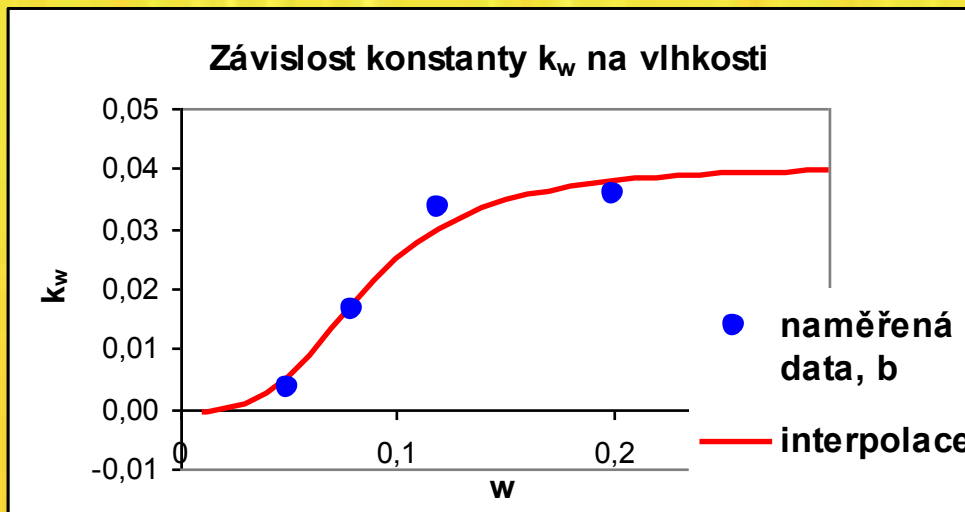
w hm. zlomek vlhkosti

Nová alternativa

❖ Model Si/Al

$$X_G = \frac{T}{T^{25^\circ\text{C}}} \left[1 + \frac{M_W}{H^{\text{bez}} \cdot M_G} + \frac{K' \cdot M_S}{H^{\text{bez}} \cdot M_G} \right]$$


$$K' = K_{OC} \cdot (0,57735 \cdot f_{OC} + 0,0280 \cdot f_{Al} + 0,00005 \cdot f_{Si} + 1 - 2 \cdot k_w(PCE) \cdot f_{Al})$$



$$k_w(PCE) = \frac{ab + c \cdot w^d}{b + w^d}$$

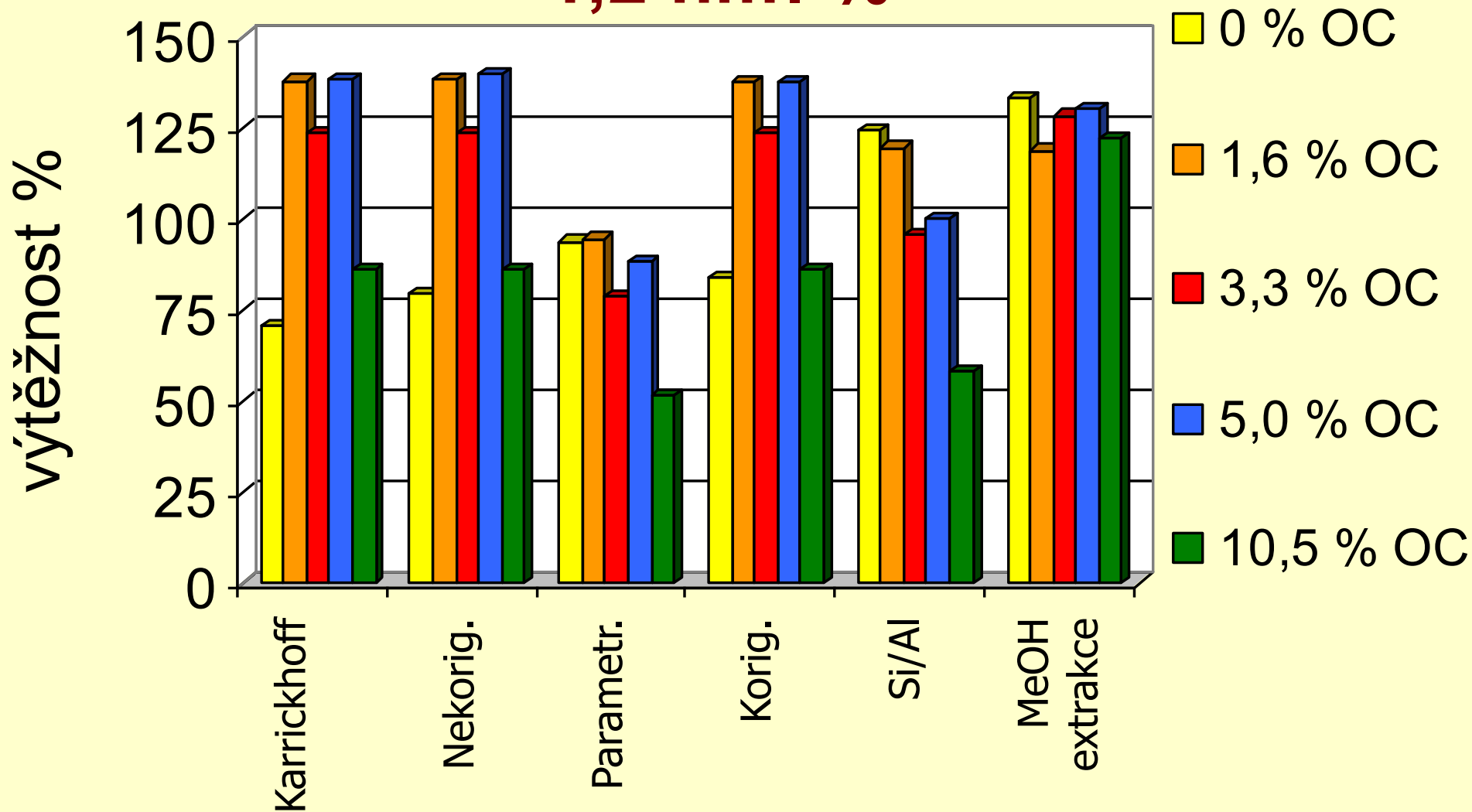
f hmotnostní podíl
Al ~ jílové minerály
Si ~ SiO₂
k_w konstanta

Vlastnosti matrice

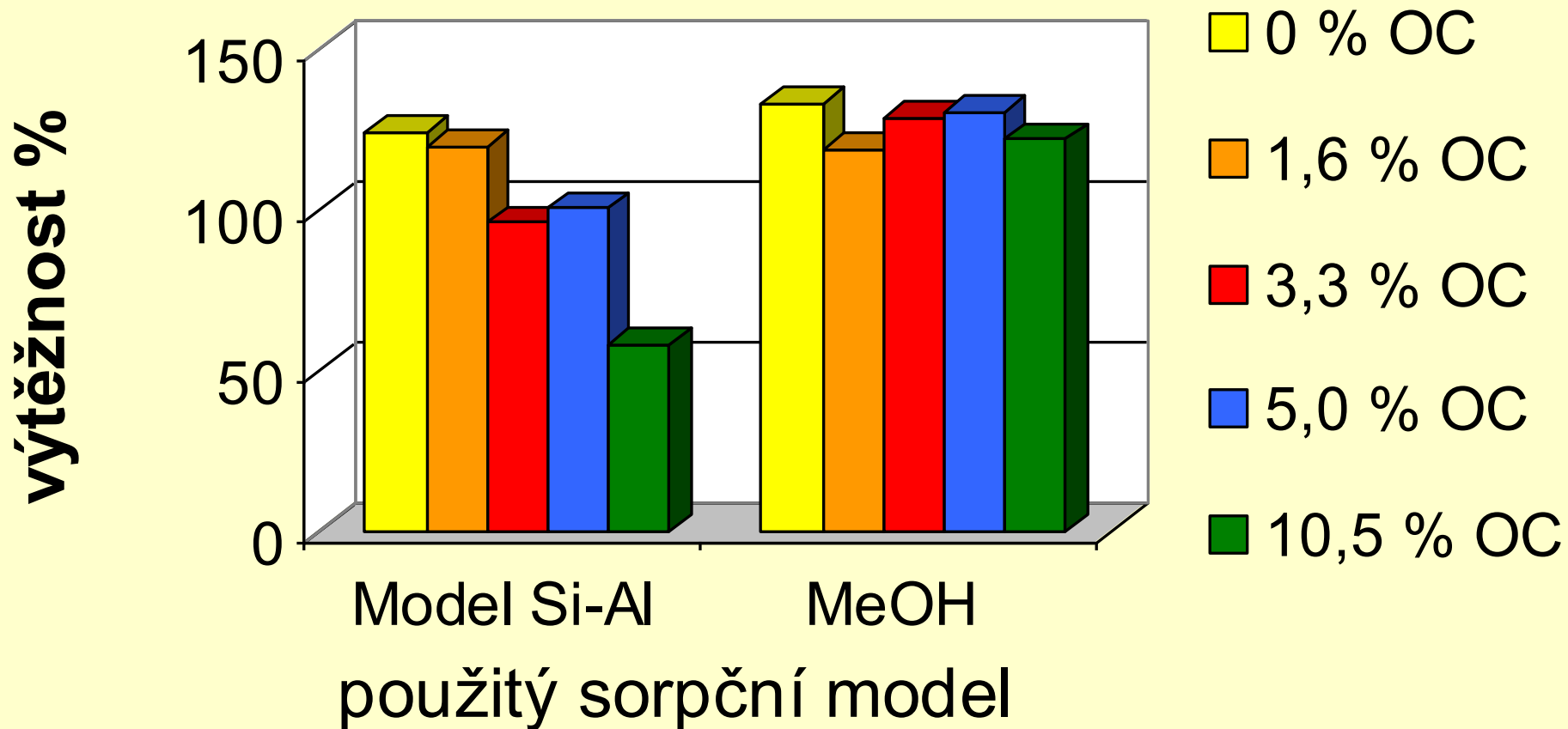
- ❖ 5 vzorků zemin s rozdílným obsahem OC
- ❖ vlhkost 1,2; 10; 20 hm.%  45 vzorků
- ❖ 3 opakování

Vzorek		vz00	vz01	vz02	vz03	vz04
TOC	%	0,0	1,6	5,0	10,5	3,3
Pórovitost	%	37,1	49,5	55,5	61,1	59,9
Obsah částic <0,056 mm	%	12,0	1,1	9,1	2,5	0,0
Obsah Al	%	9,8	8,2	7,9	6,9	8,4
Obsah Si	%	32,9	34,3	31,5	26,8	34,3

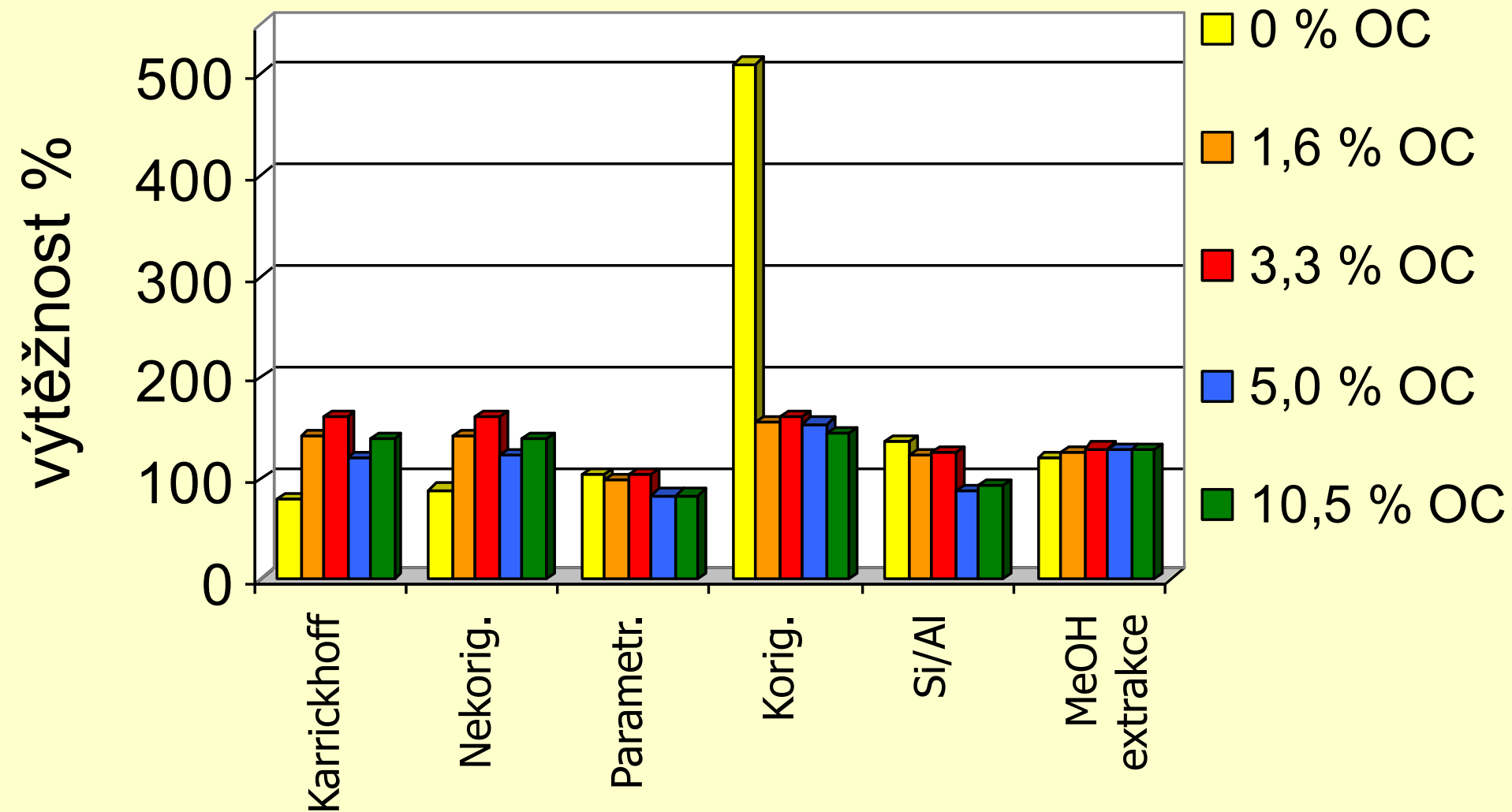
Porovnání výtěžností při vlhkosti 1,2 hm. %



Porovnání výtěžností při vlhkosti 1,2 hm. %



Porovnání výtěžností při vlhkosti 10 hm.%



Porovnání modelu Si/Al s ostatními

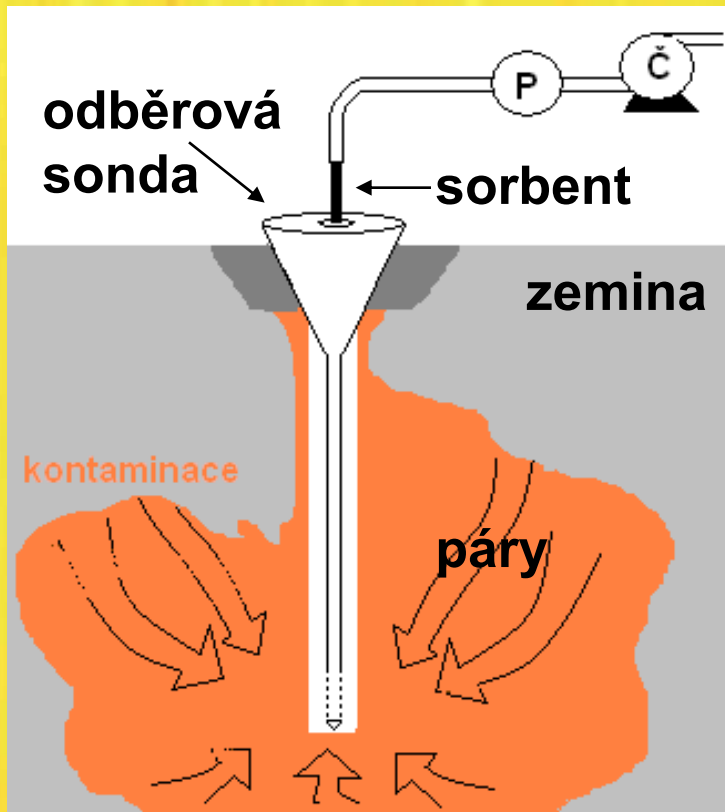
- ❖ Zpětná výtěžnost (R_{MeOH}) extrakce methanolem... 100 %
- ❖ Zpětná výtěžnost (R_{HS}) analýzy head- space
- ❖ Porovnání sorpčních modelů navzájem

model	Karrick-hoff	Nekorigovaný	Parametrický	Korigovaný	Si/Al
Průměrný $ (R_{\text{MeOH}} - R_{\text{HS}}) $	37,6	36,0	32,6	91,4	25,7
Dosažená korekce modelu Si/Al	11,9	10,3	6,8	65,7	%

Shrnutí

- ❖ Verifikace head-space metody a extrakce methanolem
- ❖ Nejistota head-space metody 28 % a extrakce 30 %
- ❖ Rozšíření sorpčních modelů zemina – VOCs
- ❖ Výhody: menší množství vzorku na charakterizaci matrice, finančně nenáročné, rychlé a dostupné stanovení XRF, menší chyba oproti suché sítové analýze
- ❖ Aplikace na reálné zeminy při atmogeochemickém průzkumu

Aplikace pro atmogeochemii



Děkuji Vám za pozornost!

