

## CHARAKTERIZACE SORPČNÍCH GELŮ PRO POUŽITÍ V TECHNICE DIFUZNÍHO GRADIENTU V TENKÉM FILMU

MICHAELA GREGUŠOVÁ<sup>a,b\*</sup>, BOHUMIL DOČEKAL<sup>b</sup> a HANA DOČEKALOVÁ<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí, Fakulta chemická VUT v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno, <sup>b</sup> Ústav analytické chemie v.v.i., Akademie věd ČR, Veveří 97, 602 00 Brno  
gregusova@iach.cz, docekal@iach.cz

Došlo 29.5.07, přijato 11.12.07.

Klíčová slova: technika difuzního gradientu v tenkém filmu (DGT), Spheron-Oxin<sup>®</sup>

### Úvod

Technika difuzního gradientu v tenkém filmu (Diffusive Gradients in Thin Films Technique – DGT) vyvinutá v 90. letech minulého století<sup>1</sup> je v současnosti s úspěchem používána k měření *in situ* stopových koncentrací<sup>2</sup> celé škály převážně labilních kovových specií v přírodních vodách<sup>3–10</sup>, sedimentech<sup>11–16</sup> a půdách<sup>17–20</sup>.

K přednostem techniky DGT patří jednoduchost provedení, nízké náklady, vysoká citlivost, prekoncentrační schopnosti, využití při současném stanovení více prvků a možnost speciální analýzy. Technika DGT je založena na Fickových zákonech difuze. Využívá tenké vrstvy hydrogelu, která řídí transport kovů z roztoku k sorpčnímu médiu, v němž se akumulují labilní specie kovů<sup>8</sup>. Nejpoužívanějším sorpčním médiem pro stanovení kovů technikou DGT je chelatační iontoměnič Chelex 100 s vázanými skupinami kyseliny iminodioxetové, který je selektivní pro volné ionty přechodných kovů a jejich ionty vázané ve slabých komplexech.

Klíčovou roli při stanovení specií kovů technikou DGT hraje nalezení vhodného sorpčního gelu umožňující stanovení širšího spektra chemických specií.

V posledních letech byla vyzkoušena řada nových sorpčních gelů. Pro měření radionuklidů Cs a Sr ve vodách byl použit sorpční gel obsahující iontoměnič AG50W-X8 (cit.<sup>21</sup>) nebo gel obsahující vázaný fosfomolybdenan amonný<sup>22</sup>. Jako sorpční médium byly rovněž použity membrány na bázi celulosy s funkčními skupinami kyseliny fosforečné<sup>23</sup>. Tato modifikace techniky DGT se ukázala být vhod-

ná pro měření Cu a Cd. Podobných výsledků bylo dosaženo při použití gelu kopolymeru kyseliny akrylové a akrylamidu<sup>24</sup>. Popsána jsou také sorpční média založená na jiném principu než na iontové výměně, např. na srážení. Pro stanovení fosfátů tak bylo využito oxidů železa<sup>25</sup> a pro stanovení sulfidů jodidu stříbrného fixovaného v sorpčním gelu<sup>12,26</sup>.

V této práci byly studovány vlastnosti nového specifického sorpčního gelu na bázi selektivního iontoměniče Spheron-Oxin<sup>®</sup> s vázanými funkčními skupinami 8-hydroxychinolinu pro využití v technice DGT ke stanovení vybraných kovů (Cd, Cu, Ni a Pb) zajímavých z hlediska charakterizace některých součástí životního prostředí. Byla optimalizována syntéza nového sorpčního gelu, stanoveny pomocné parametry sloužící k vyhodnocení charakteristik zachytu analytů (eluční faktor, kapacita sorpčních disků), dále byly studovány faktory ovlivňující selektivitu sorpce (pH, iontová síla), vliv potenciálně konkurujících iontů (Mg) a modelových komplexujících ligandů (kyselina iminodioxetová), simulujících vliv přírodních součástí vodních systémů. Vlastnosti nového sorpčního gelu byly srovnány s vlastnostmi sorpčního gelu obsahujícího běžně používaný chelatační iontoměnič Chelex 100 s vázanou kyselinou iminodioxetovou.

### Experimentální část

#### Chemikálie

Pro přípravu difuzních a sorpčních gelů byl použit akrylamid (40%, Merck, Darmstadt, SRN), patentované síťovadlo (DGT Research, Ltd., Lancaster, UK), peroxosíran amonný (Sigma-Aldrich, Steinheim, SRN) a *N,N,N',N'*, tetramethylethylendiamin (TEMED; Sigma-Aldrich). Pro přípravu sorpčních gelů byl dále použit Chelex 100 (Na-forma, velikost zrn 38–75 μm, Bio-Rad Laboratories, Hercules, USA) a Spheron-Oxin<sup>®</sup> 1000 (velikost zrn 63–100 μm, Lachema Brno, ČR). Ve všech experimentech byly použity chemikálie čistoty p.a. a deionizovaná voda připravená přístrojem Milli-Q Academic firmy Millipore. Pro přípravu modelových roztoků byly použity standardní roztoky Cd, Cu, Ni a Pb o koncentraci 1 mg ml<sup>-1</sup> (Astasol<sup>®</sup>, Analytika Praha, ČR).

#### Přístroje

Obsah kovů v eluátech sorpčních gelů a v roztocích odebraných před a po aplikaci sond DGT byl stanoven plamenovou a bezplamenovou atomovou absorpční spektrometrií na přístrojích AA 3110 a AAnalyst 600 (Perkin Elmer Analytical Instruments, USA) za podmínek běžně doporučených výrobcem.

\* Tato práce byla úspěšně prezentována v soutěži O cenu firmy Merck 2007 za nejlepší studentskou vědeckou práci v oboru analytické chemie.

## Pracovní postupy

Difuzní gel i sorpční gely, tj. gely se zakomponovanými iontoměniči, byly připravovány dle postupů přejatých od DGT Research Ltd., Lancaster, UK (cit.<sup>27</sup>). Z plátků gelů byly speciálním nožem vyřezány kruhové disky o průměru 25 mm. Disky difuzního gelu byly před použitím stabilizovány a uchovávány v 0,01 mol l<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub>. Z disků sorpčních gelů byly opakovaně elucí v 1 mol l<sup>-1</sup> kyseliny dusičné ještě před jejich použitím odstraněny analyty, sorbované během syntézy. Přečištěné gely byly nakonec uchovávány v deionizované vodě.

Vzorkovací jednotky DGT pístového tvaru<sup>8,27</sup> byly sestaveny těsně před expozicí tak, že na vnitřní cylindrickou část jednotky byl umístěn disk sorpčního gelu, který byl překryt diskem difuzního gelu a následně ochranným membránovým hydrofilním polyethersulfonovým filtrem (Supor<sup>®</sup>-450, Pall Corporation, USA, póry 0,45 μm), který zabraňoval mechanickému poškození gelů. Tyto vrstvy pak byly uzavřeny druhou prstencovou částí jednotky DGT s expozičním okénkem o průměru 2 cm.

Po expozici v modelových roztocích iontů vybraných kovů (Cd, Cu, Ni a Pb) za zvolených podmínek byly jednotky DGT rozebrány a jednotlivé vrstvy gelů odděleny. Sorpční gely byly eluovány po dobu 24 h v 1 ml 1 mol l<sup>-1</sup> kyseliny dusičné v uzavřených, předem vyčištěných, plastových nádobkách. Pro srovnávací měření byly z modelových roztoků odebírány vzorky roztoku před a po expozici jednotek DGT, které byly filtrovány přes membránový filtr s póry o velikosti 0,45 μm (Supor<sup>®</sup>-450) k oddělení podílu kovů nacházejících se v koloidních částicích.

## Výsledky a diskuse

### Syntéza sorpčního gelu a stanovení pomocných charakteristik

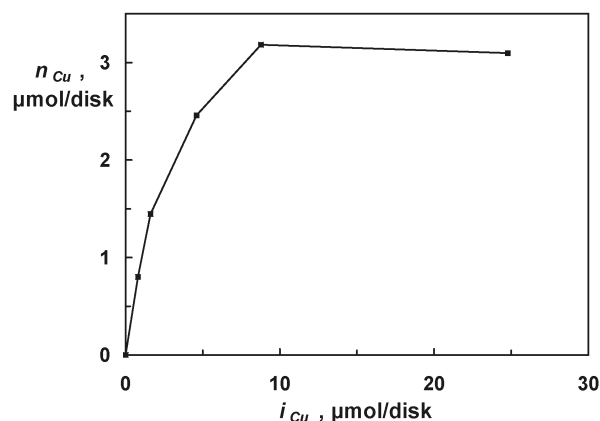
Předběžné experimenty ukázaly, že při přípravě sorpčního gelu bylo možno zabudovat až 0,2 g Spheron-Oxinu<sup>®</sup> na 1 ml gelového roztoku. Toto množství iontoměniče tak poskytovalo dostatečnou sorpční kapacitu disku jednotky DGT, jak je ukázáno níže, umožňující dlouhodobou expozici disku v reálných vodných systémech životního prostředí. Pro dosažení homogenního rozložení Spheron-Oxinu<sup>®</sup> v sorpčním gelu, které je třeba dodržet pro získání reprodukovatelných výsledků zvláště při eluci zachycených kovů, je vhodné iontoměnič před polymerací ponechat po dobu 72 h botnat v gelovém roztoku.

Vykrojené disky připravených sorpčních gelů byly nejprve charakterizovány stanovením pomocných parametrů dovolujících vyhodnotit záchyt iontů sledovaných kovů v sorpčním gelu, a to objem roztoku obsaženého v sorpčním gelu disku, kinetiku eluce a účinnost eluce (eluční faktor) zachycených kovů 1 ml 1 mol l<sup>-1</sup> kyseliny dusičné. Dále byla stanovena celková sorpční kapacita disku sorpčního gelu, dovolující odhadnout prakticky využitelnou kapacitu disků.

Z úbytku hmotnosti připravených disků sušením při 105 °C (gel obsahuje více než 95 % vody) a rovněž ze známého průměru disku 25 mm a jeho tloušťky změřené mikrometrem byl zjištěn objem disku  $V_g$  0,19 cm<sup>3</sup>, o který je třeba navýšit objem  $V_e$  přidaného elučního roztoku při stanovení zachyceného množství kovu. Eluční faktor  $f_e$ , který vyjadřuje výtěžek jednorázové eluce při zvoleném objemu elučního činidla, byl zjištěn z poměru množství kovu uvolněného v jednom jednodenním elučním stupni a z celkového množství kovu získaného vyluhováním během několika po sobě jdoucích jednodenních elucí téhož exponovaného disku stejným množstvím roztoku kyseliny. Zjištěné hodnoty elučních faktorů činily pro Cd 0,98, pro Cu 0,66, pro Ni 0,86 a pro Pb 0,93. Pořadí elučních faktorů Cd>Pb>Ni>Cu koresponduje se stoupajícími hodnotami konstant stability  $\beta_1$  (log  $\beta_1$  činí 7,2; 9,0; 9,9 a 12,2; cit.<sup>28</sup>) komplexů iontů kovů s 8-hydroxychinolinem do prvního stupně. Měření kinetiky eluce kovů v intervalu do 24 h ukázala, že ustavení eluční rovnováhy nastává již po 30 min u všech sledovaných kovů. Uvolnění sorbovaných kovů z disků se Spheron-Oxinem<sup>®</sup> je tedy reverzibilní a velmi rychlé.

Eluční faktory pro Cd, Cu, Ni a Pb u běžně používaného sorpčního gelu s iontoměničem Chelex 100 nabývají hodnot kolem 0,80 (cit.<sup>8</sup>).

Pro srovnání s běžným sorpčním gelem obsahujícím Chelex 100 byla stanovena též sorpční kapacita disků sorpčního gelu se Spheron-Oxinem<sup>®</sup>. Při několikanásobném přetížení disku ionty mědi ve statickém uspořádání dosahovala kapacita disků hodnoty 3 μmol/disk, jak ukazuje obr. 1. Tato hodnota je nižší oproti teoretické hodnotě 8 μmol/disk vypočtené ze známé kapacity použitého iontoměniče pro Cu (0,25–0,3 mmol g<sup>-1</sup>; cit.<sup>29</sup>) a objemu sorpčního gelu. Snížení kapacity je pravděpodobně vyvoláno



Obr. 1. Závislost sorbovaného množství mědi  $n_{Cu}$  na vloženém množství mědi  $i_{Cu}$  (sorpční izoterma Cu) pro sorpční gel se Spheron-Oxinem<sup>®</sup> při pH 7, teplotě 24 °C a poměru fází 2 ml roztoku na disk

zabudováním iontoměniče do struktury polyakrylamidového gelu. Lineární oblast sorpční izotermy, v níž má disk praktické analytické využití, odpovídá asi 10 % celkové kapacity sorpčního gelu, která je dostatečně vysoká pro několikátý denní až několikaměsíční expozici jednotky DGT s tímto sorpčním gelem v přírodních vodných systémech.

Z měření závislosti sorpce niklu na době expozice disků při několikanásobném přetížení byla odvozena celková kapacita disku 2,4  $\mu\text{mol Ni}$ , která velmi dobře odpovídala celkové kapacitě disku pro Cu, zjišťované ve statickém uspořádání.

Běžné disky sorpčních gelů s iontoměničem Chellex 100 mají kapacitu asi 5  $\mu\text{mol/disk Cd}$  (cit.<sup>8</sup>). Kapacity sorpčních gelů se Spheron-Oxinem<sup>®</sup> a s Chellexem 100 tak dosahují přibližně stejných hodnot, a proto mohou být aplikovány za srovnatelných podmínek.

#### Ověření funkčnosti techniky DGT využívající sorpční gel

Z koncentrace  $C_e$  [ $\text{ng cm}^{-3}$ ] jednotlivých kovů v eluátech sorpčních gelů a z hodnot elučních faktorů byla vypočtena množství kovů vázaných na Spheron-Oxin<sup>®</sup> v jednotlivých discích, a dále pak koncentrace kovů v roztoku  $C_{\text{DGT}}$  [ $\text{ng cm}^{-3}$ ] stanovená technikou DGT, přičemž pro výpočet byly použity tabelované hodnoty difuzních koeficientů  $D$  [ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ] převzaté z literatury<sup>8</sup>, experimentálně zjištěná tloušťka  $\Delta g$  [ $\text{cm}$ ] difuzního gelu 0,08 cm, příslušná doba expozice  $t$  [ $\text{s}$ ] a průřez  $A$  [ $\text{cm}^2$ ] difuzního okénka 3,14  $\text{cm}^2$  (dle 1. Fickova zákona  $C_{\text{DGT}} = C_e \cdot (V_e + V_g) \cdot \Delta g / f_e \cdot D \cdot t \cdot A$ ). Porovnáním koncentrace kovů nalezených technikou DGT  $C_{\text{DGT}}$  a koncentrace kovů  $C_{\text{SOL}}$  stanovených přímo v roztocích odebraných vzorků expozičních roztoků byly nalezeny poměry  $C_{\text{DGT}} / C_{\text{SOL}}$  0,98  $\pm$  0,11 pro Cd, 1,07  $\pm$  0,10 pro Cu, 0,94  $\pm$  0,11 pro Ni a 1,16  $\pm$  0,09 pro Pb (hodnoty  $\pm$  reprezentují rozšířenou nejistotu měření). Tyto výsledky ukazují, že technika DGT se sorpčním gelem na bázi Spheron-Oxinu<sup>®</sup> poskytuje spolehlivé výsledky pro všechny sledované kovy.

#### Vliv faktorů ovlivňujících sorpci na sorpční gel

##### Vliv pH vnějšího roztoku

Vliv kyselosti vnějšího roztoku na záchyt Cd, Cu a Ni byl sledován v oblasti pH 3–8 (použití sorpčních gelů v alkalické oblasti je omezeno botnacími efekty polyakrylamidového gelu<sup>30</sup>). Sorpční gel se Spheron-Oxinem<sup>®</sup> účinně zachycuje kovy z roztoku o pH 6–8 (viz obr. 2) a může tedy být využit pro stanovení kovů ve většině přírodních vod. Zmíněné rozmezí pH je velmi podobné oblasti zjištěné pro sorpční gel s Chellexem 100 (cit.<sup>8</sup>). Výrazný pokles záchytu Cd při hodnotě pH 3 na gelu se Spheron-Oxinem<sup>®</sup> je podobný chování sorpčního gelu s Chellexem 100 (cit.<sup>8</sup>).

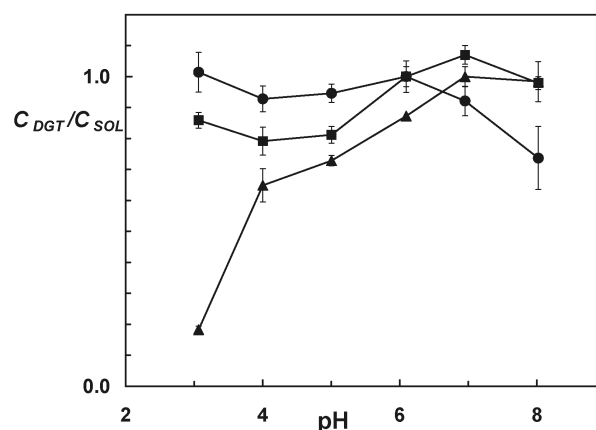
##### Vliv iontové síly

Vliv iontové síly na záchyt kovů na sorpčním gelu se Spheron-Oxinem<sup>®</sup> byl sledován při pH 7 na modelových roztocích kadmia s koncentrací  $\text{NaNO}_3$  rostoucí až k hodnotě odpovídající koncentraci sodných iontů v mořské vodě, a to v rozsahu  $2,5 \cdot 10^{-5} - 0,6 \text{ mol l}^{-1}$ . Z výsledků měření vyplynulo, že změna iontové síly v rámci experimentální nejistoty (<5 %) nemá vliv na sorpci kadmia v celém rozsahu a že tedy technika DGT může poskytovat spolehlivé výsledky jak při stanovení kovů ve velmi čistých sladkých vodách, tak i ve vodách mořských. Zároveň výsledky ukazují, že záchyt iontů přechodných kovů je značně selektivní proti běžným alkalickým kovům, které se mohou v přírodních systémech s vysokou solností nacházet až v několikařádovém přebytku vůči kovům přechodným.

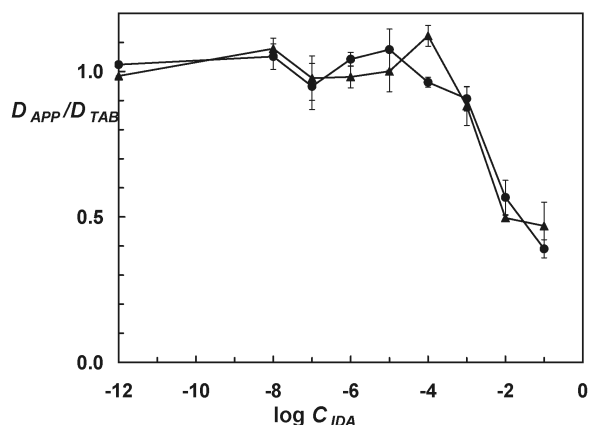
Některé z předchozích studií uvádějí, že koncentrace nalezaná technikou DGT ve vodách s nízkou iontovou silou může být nadhodnocena díky tomu, že sodná forma iontoměniče Chellexu 100, vytvářející záporný koncentrační gradient v difuzním gelu, může ovlivňovat transport iontů gelem v roztocích s nízkou iontovou silou  $< 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  (cit.<sup>31</sup>). Rovněž v práci<sup>32</sup> byl zmiňován vliv nízké iontové síly ( $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1} \text{ NaNO}_3$ ) na výsledky nalezené technikou DGT. Podobné efekty však nebyly při použití sorpčních gelů se Spheron-Oxinem<sup>®</sup> pozorovány, patrně proto, že funkční skupiny nejsou při pH blízkém neutrálnímu v sodné formě. Z tohoto pohledu se použití nového sorpčního gelu jeví výhodnější.

##### Vliv hořčnatých iontů

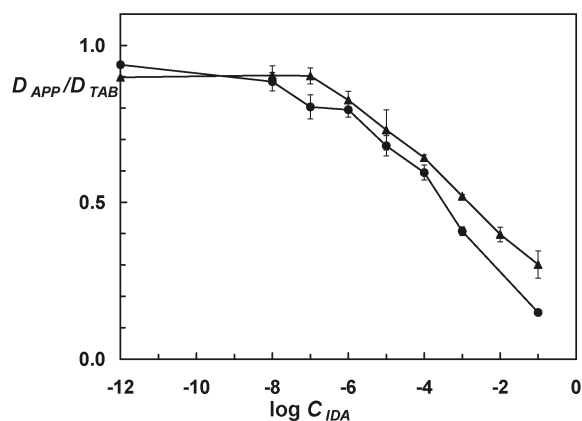
Funkční skupiny Chellexu 100 (kyselina iminodioctová) a Spheron-Oxinu<sup>®</sup> (8-hydroxychinolin) tvoří relativně stabilní komplexy s vápníkem a hořčíkem, které jsou velmi často přítomny v přírodních vodách. Jak vyplývá z hodnot konstant stability pro oba typy ligandů, pevnost komplexu



Obr. 2. Závislost sorpce Cd, Cu a Ni na hodnotě pH vnějšího roztoku stabilizovaného 0,02  $\text{mol l}^{-1}$  octanovým pufrům a s koncentrací každého z kovů 30  $\mu\text{g l}^{-1}$ , ▲ Cd, ● Cu, ■ Ni



Obr. 3. Závislost relativního výtěžku záchytu Cd na sorpčním gelu obsahujícím Chelex 100 a Spheron-Oxin<sup>®</sup> na koncentraci kyseliny iminodioctové (pH 7),  $C_{IDA}$  v  $\text{mol l}^{-1}$ ,  $D_{APP}/D_{TAB}$  je poměr zdánlivého a tabelovaného difuzního koeficientu, ● CHELEX 100, ▲ SPEHERON-OXIN



Obr. 4. Závislost relativního výtěžku záchytu Ni na sorpčním gelu obsahujícím Chelex 100 a Spheron-Oxin<sup>®</sup> na koncentraci kyseliny iminodioctové (pH 7),  $C_{IDA}$  v  $\text{mol l}^{-1}$ ,  $D_{APP}/D_{TAB}$  je poměr zdánlivého a tabelovaného difuzního koeficientu, ● CHELEX 100, ▲ SPEHERON-OXIN

hořčíku je proti komplexu vápníku vyšší. I když je konstanta stability komplexu 8-hydroxychinolinu s hořčíkem nižší ve srovnání s komplexy s Cd, Cu, Ni a Pb, může přítomnost hořčíku ovlivňovat výsledky nalezené technikou DGT v důsledku mnohonásobně vyšší koncentrace hořčíku než sledovaných přechodných kovů v přírodních vodách. Z rozdílu konstant stability hořčíku a jednotlivých kovů vyplývá (konstanty stability komplexů kovů Mg, Cd, Cu, Ni a Pb s kyselinou iminodioctovou do prvního stupně  $\beta_1$ , vyjádřené jako  $\log \beta_1$  činí 2,94; 5,35; 10,55; 8,26 a 7,45; a pro komplexy s 8-hydroxychinolinem činí 4,50; 7,20; 12,20; 9,90 a 9,02; cit.<sup>27,33</sup>), že vliv hořčíku by se měl nejvíce projevit na sorpci kadmia a nejméně na sorpci mědi. Proto byl zkoumán vliv přítomnosti hořčíku jako potenciálního přírodního interferentu, který by mohl negativně ovlivňovat výsledky získávané technikou DGT.

Vliv přítomnosti hořečnatých iontů při pH 7 na sorpci kovů v sorpčních gelech s Chelexem 100 a se Spheron-Oxinem<sup>®</sup> byl sledován v rozmezí koncentrací 0–0,05 mol  $\text{l}^{-1}$  dusičnanu hořečnatého. Horní mez intervalu odpovídá koncentraci hořečnatých iontů v mořské vodě. V celém rozsahu koncentrací neměl v rámci experimentální nejistoty (<5 %) obsah hořečnatých iontů vliv na sorpci Cd, Cu, Ni a Pb i při teoretickém přetížení kapacity disků sorpčních gelů hořečnatými ionty o dva řády a při molárním koncentračním poměru hořčíku a sledovaného kovu  $10^5$ , což odpovídá horní mezi zkoumaného intervalu. Tento vliv se neprojevil ani při sorpci kadmia, kde by se měl vliv hořečnatých iontů nejvíce projevit. Afinita obou sorbentů k iontům alkalických zemin je tedy nižší, než by se dalo očekávat podle analogie s homogenními komplexními rovnovahami v roztocích. Z výsledků také vyplývá, že oba typy sorpčních gelů mohou být použity při stanovení koncentrace kovů ve vodách s vysokou tvrdostí.

#### Vliv kyseliny iminodioctové

Při aplikaci jednotek DGT v přírodních systémech se může projevit vliv některých konkurujících komplexujících složek, jako např. huminových látek. Jako ligand, který by simuloval vliv konkurující látky přítomné v přírodním vodném systému, byla pro modelové experimenty vybrána kyselina iminodioctová. Vliv tohoto konkurenčního činidla na výtěžek záchytu Cd, Cu, Ni a Pb byl studován při pH 7 pro sorpční gely se Spheron-Oxinem<sup>®</sup> i s Chelexem 100.

Z výsledků na obr. 3 a 4 je patrné, že s růstem koncentrace kyseliny iminodioctové klesá koncentrace kovů stanovených technikou DGT. Vliv rostoucí koncentrace kyseliny iminodioctové  $C_{IDA}$  na relativní výtěžek záchytu je vyjádřen jako podíl zdánlivého difuzního koeficientu  $D_{APP}$  pro definovanou koncentraci kyseliny iminodioctové a tabelovaného difuzního koeficientu  $D_{TAB}$ , odpovídajícího nulové koncentraci kyseliny iminodioctové. Přitom je zdánlivý difuzní koeficient vyjádřen ve smyslu 1. Fickova zákona jako tok iontů kovu normalizovaný na jednotkovou tloušťku difuzní vrstvy a jednotkovou koncentraci kovu v roztoku. Zlom na křivce závislosti nastává již při poměrně nízkých koncentracích konkurujícího ligandu. Podle odhadu dosahuje koncentrace funkčních skupin v gelovém roztoku sorpčního disku s Chelexem 100 hodnoty  $3 \cdot 10^{-2}$  mol  $\text{l}^{-1}$ . Při této koncentraci kyseliny iminodioctové ve vnějším roztoku by se měly koncentrace volných iontů kovů v obou roztocích vyrovnat. Z grafů lze tedy vyvodit, že se v roztoku s volnými funkčními skupinami tvoří stabilnější komplexy než s fixovanými v sorpčním gelu.

Průběhy závislosti pro sorpční gely s Chelexem 100 i se Spheron-Oxinem<sup>®</sup> jsou velmi podobné (obr. 3 je pro jednoduchost uveden jen graf pro Cd). V rozmezí koncentrací kyseliny iminodioctové  $1 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-4}$  mol  $\text{l}^{-1}$  výtěžky kolísají v rámci experimentální chyby (<5 %) oproti výsledku pro nulovou koncentraci kyseliny iminodioctové (na obr. 3 a 4 je

tento bod znázorněn v hodnotě  $\log C_{IDA} = -12$ ). Výtěžek záchytu kovů klesá při hodnotě  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  kyseliny iminodioctové, a to úměrně konstantám stability kyseliny iminodioctové s těmito kovy (viz výše).

U niklu byl na základě hodnot konstant stability předpokládán rozdíl asi jeden a půl řádu mezi sorpčním gelem s Chelexem 100 a se Spheron-Oxinem<sup>®</sup>. Experimentálně zjištěný rozdíl činil přibližně jeden řád (obr. 4), což potvrdilo předpoklad sorpčních vlastností. Tohoto rozdílu lze s výhodou využít ve speciální analýze různých chemických forem niklu v reálných systémech. U Cd, Cu a Pb však nebyly očekávané rozdíly vyplývající z rozdílu konstant stability potvrzeny, což je možné přisoudit vlivu polyakrylamidového gelu na Spheron-Oxinu<sup>®</sup>. Vhodný postup přípravy sorpčních gelů s neovlivněnými vlastnostmi funkčních skupin se proto v budoucnu bude muset ještě cíleně zkoumat.

*Tato práce byla uskutečněna v rámci Výzkumného záměru AVO Z40310501 "Moderní analytické techniky pro bioanalýzu, ekologii a nanotechnologie".*

#### LITERATURA

1. Davison W., Zhang H.: *Nature* 367, 546 (1994).
2. Diviš P., Dočekalová H., Řezáčová V.: *Chem. Listy* 99, 640 (2005).
3. Torre M. C. A., Beaulieu P. Y., Tessier A.: *Anal. Chim. Acta* 418, 53 (2000).
4. Zhang H., Davison W.: *Anal. Chem.* 72, 4447 (2000).
5. Denney S., Sherwood J., Leyden J.: *Sci. Total. Environ.* 239, 71 (1999).
6. Gimpel J., Zhang H., Hutchinson W., Davison W.: *Anal. Chim. Acta* 448, 93 (2001).
7. Webb J. A., Keough M. J.: *Marine Pol. Bull.* 44, 222 (2002).
8. Zhang H., Davison W.: *Anal. Chem.* 67, 3391 (1995).
9. Ernstberger H., Zhang H., Davison W.: *Anal. Bioanal. Chem.* 373, 873 (2002).
10. Garmo O. A., Royset O., Steiness E., Flaten T. P.: *Anal. Chem.* 75, 3573 (2003).
11. Zhang H., Davison W., Knight B., McGrath S.P.: *Environ. Sci. Technol.* 32, 704 (1998).
12. Zhang H., Davison W., Tych W.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 4181 (1995).
13. Teasdale P. R., Hayward S., Davison W.: *Anal. Chem.* 71, 2186 (1999).
14. Krom M. D., Mortimer R. J. G., Poulton S. W., Hayes P. J.: *Aquat. Sci.* 64, 282 (2002).
15. Zhang H., Davison W., Mortimer R. J. G., Krom M. D., Hayers P. J., Davies I. M.: *Sci. Total. Environ.* 296, 175 (2002).
16. Diviš P., Dočekalová H., Smetková V.: *Chem. Listy* 97, 1184 (2003).
17. Dočekal B., Smetková V., Dočekalová H.: *Chem. Pap.* 57, 161 (2003).
18. Hooda P. S., Zhang H., Davison W., Edwards A. C.: *Eur. J. Soil Sci.* 50, 285 (1999).
19. Davison W., Hooda P. S., Zhang H., Edwards A. C.: *Adv. Environ. Res.* 3, 550 (2000).
20. Zhang H., Zhao F. J., Sun B., Davison W., McGrath S. P.: *Environ. Sci. Technol.* 35, 2602 (2001).
21. Chang L. Y., Davison W., Zhang H., Kelly M.: *Anal. Chim. Acta* 368, 243 (1998).
22. Murdock Ch., Kelly M., Chang L. Y., Davison W., Zhang H.: *Environ. Sci. Technol.* 35, 4530 (2001).
23. Li W., Zhao H., Teasdale P. R., John R., Zhang S.: *Anal. Chim. Acta* 464, 331 (2002).
24. Li W., Zhao H., Teasdale P. R., John R., Zhang S.: *React. Funct. Polym.* 52, 31 (2002).
25. Zhang H., Davison W., Gadi R., Kobayashi T.: *Anal. Chim. Acta* 370, 29 (1998).
26. DeVries C. R., Wang F.: *Environ. Sci. Technol.* 37, 792 (2003).
27. <http://www.dgtresearch.com>, staženo 5.11. 2006.
28. Inczédy J.: *Komplexotvorné rovnováhy v analytické chémii*. Alfa, Bratislava 1974.
29. Slovák Z.: *Bulletin n.p. Lachema Brno 1979*, 30.
30. Gimpel J., Zhang H., Hutchinson W., Davison, W.: *Anal. Chim. Acta* 448, 93 (2001).
31. Alfaro-De la Torre M. C., Beaulieu P.-Y., Tessier A.: *Anal. Chim. Acta* 418, 53 (2000).
32. Warnken K. W., Zhang H., Davison W.: *Anal. Chem.* 77, 5440 (2005).
33. Kotrlý S., Šůcha L.: *Chemické rovnováhy v analytické chémii*. SNTL, Praha 1988.

**M. Gregušová<sup>a,b</sup>, B. Dočekal<sup>b</sup>, and H. Dočekalová<sup>a</sup>**  
<sup>a</sup> Institute of Chemistry and Technology of Environmental Protection, Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Brno, <sup>b</sup> Institute of Analytical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Brno): **Characterization of Resin Gels for Diffusive Gradient in Thin Films Technique**

The diffusive gradient in the film technique (DGT) is a new approach to the in-situ determinations of labile metal species in aquatic systems. The DGT device accumulates labile species from solution and therefore contamination problems associated with conventional collection and filtration procedures are eliminated. The technique employs a hydrogel layer to control the diffusive transport of metals to a cation-exchange resin, which is selective for free or weakly complexed metal ion species. This study deals with the use of a new resin based on the Spheron-Oxin<sup>®</sup> ion exchanger in the DGT technique. The resin with a selectivity for trace metal species higher than Chelex 100 could provide more information on metal speciation in aquatic systems. Its performance was tested for Cd, Cu, Ni and Pb under laboratory conditions. The new resin provides reliable results in the pH range 6–8, independently of ionic strength ( $25 \text{ mmol l}^{-1}$ – $0.6 \text{ mol l}^{-1}$ ) and also in the presence of  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  ( $10 \text{ } \mu\text{mol l}^{-1}$ – $0.05 \text{ mol l}^{-1}$ ). The effect of iminodiacetic acid, as a model competitive ligand on the metal uptake measured by DGT probe was also assessed.