

HLOUBKOVÉ PROFILY LABILNÍCH KOVOVÝCH SPECIES V SEDIMENTECH A JEJICH *IN SITU* MĚŘENÍ TECHNIKOU DIFUZNÍHO GRADIENTU V TENKÉM FILMU

PAVEL DIVIŠ*, HANA DOČEKALOVÁ,
VERONIKA SMETKOVÁ

Ústav chemie a technologie životního prostředí, Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno
e-mail : divis@fch.vutbr.cz

Došlo 26.6.2003, přijato 13.10.2003.

Klíčová slova: sediment, labilní species, hloubkové profily, Fe, Mn, Cd, Pb, DGT, AAS

Obsah

1. Úvod
2. Teoretická část
3. Experimentální část
 - 3.1. Příprava gelů a sond pro DGT techniku
 - 3.2. Příprava sedimentu
 - 3.3. Aplikace vzorkovacích jednotek DGT
 - 3.4. Stanovení prvků v eluátech
4. Výsledky a diskuse
5. Závěr

1. Úvod

Stanovení chemických forem kovů (species) v přírodních vodách, sedimentech a půdách je stálou výzvou pro environmentální analytiku. Nejvýznamnější roli z toxikologického hlediska hrají labilní species, které jsou mobilní v životním prostředí, jsou přijímány organismy a přecházejí tak snadno do potravních řetězců.

Jedním z významných míst akumulace toxických látek produkovaných výrobou jsou říční a sladkovodní sedimenty. V poslední době je věnována velká pozornost měření koncentračních gradientů kovových species na fázovém rozhraní voda–sediment. Toto rozhraní je frekventovaným místem, kde se propojují geochemické cykly mnoha prvků a kde dochází k řadě chemických a biologických procesů¹. Kovové ionty mohou být během těchto procesů uvolňovány z oxidů, hydroxidů a solí, kde jsou vázány, nebo z rychle se oxidující organické hmoty sedimentu. Následný tok elektronů a úbytek organické složky v sedimentu mají za následek změnu koncentračních gradientů kovů v sedimentu, současně se změnou gradientu pH, oxidačně-redukčního potenciálu a dalších parametrů². Ke změnám forem kovů dochází ve velmi jemném hloubkovém rozpětí (1–2 mm) a změny gradientů jsou velmi ostré^{3,4}.

Pro výpočet uvolňování kovů ze sedimentu a jejich toku do okolní vodné fáze je proto nutné změřit hloubkové profily

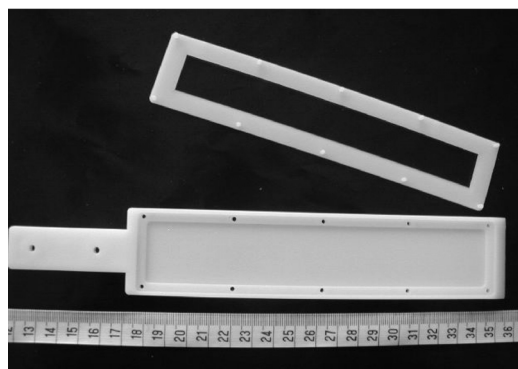
kovů s dostatečně vysokým rozlišením. Znalost těchto toků je důležitá pro studium koloběhu prvků v životním prostředí a k odhadu možné kontaminace vod starými zátěžemi uloženými v sedimentech v případě změn podmínek, ke kterým dochází během střídání ročních období nebo během nenadálých událostí, jako jsou povodně.

V průběhu odběru vzorku sedimentu⁵ a jeho zpracování centrifugací⁶ nebo lisováním^{7,8} před vlastním analytickým stanovením dochází k chemickým změnám vedoucím k chybným závěrům při interpretaci naměřených výsledků^{9,10}. Tento závažný problém lze obejít tzv. měřením *in situ*¹¹. K měření labilních species *in situ* v sedimentech byly použity iontové selektivní elektrody a různé typy mikroelektrod^{12,13}. Mikroelektrody jsou však velmi subtilní, práce s nimi je obtížná a i u komerčně dodávaných elektrod není jednoznačný návod k jejich použití. Kromě toho nejsou dostatečně citlivé a jsou rovněž omezeny počtem stanovitelných prvků. Dialýza, běžně používaná metoda k měření koncentrací kovů *in situ* v pórové vodě sedimentů^{14,15}, vyžaduje dlouhý čas k ustavení koncentrační rovnováhy a nedosahuje požadovaného rozlišení a citlivosti.

Tato práce představuje novou techniku *in situ*, známou pod zkratkou DGT (diffusive gradients in thin films)¹⁶, která je schopna měřit přímo koncentrace labilních forem kovů ve vodách^{17–19}, hmotnostní toky iontů kovů v pórových vodách sedimentů²⁰ a půd^{21,22}, a její použití při měření hloubkových profilů a toků vybraných kovů v rybničním sedimentu.

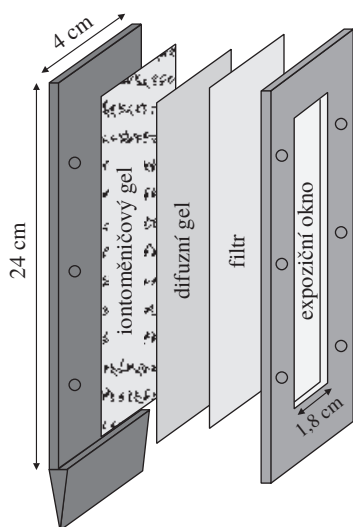
2. Teoretická část

Technika DGT využívá dvou vrstev hydrogelu. První vrstva gelu obsahuje specifický iontoměnič (Chelex-100) s vázanými funkčními skupinami kyseliny iminodioxotové²³, druhá vrstva iontové permeabilního hydrogelu s přesně definovanou tloušťkou překrývá první vrstvu. Oba gely jsou společně seřveny ve vzorkovací jednotce (obr. 1) tak, že jen iontové



Obr.1. Vzorkovací jednotka DGT

* Pavel Diviš získal 2. místo v soutěži o nejlepší studentskou vědeckou práci v oboru analytické chemie O cenu firmy Merck 28.1.2003 v Pardubicích.

Obr. 2. Schéma uložení gelů ve vzorkovací jednotce DGT (cit.³⁷)

permeabilní gel přichází do styku s vnějším roztokem. Toto experimentální uspořádání je ukázáno na obr. 2. Ionty z roztoku difundují přes svrchní gel k iontoměničiči zachyceném ve spodní vrstvě, kde jsou imobilizovány sorpcí na funkčních skupinách tak dlouho, dokud není kapacita iontoměniče nasycena. Transport iontů je řízen koncentračním gradientem vzniklým na iontové permeabilním, difúzním gelu tloušťky Δg . Aby se zabránilo případnému mechanickému poškození gelu, je gel chráněn z vnější strany vhodným membránovým filtrem, který klade stejný odpor difuzi iontů kovu jako difúzní gel.

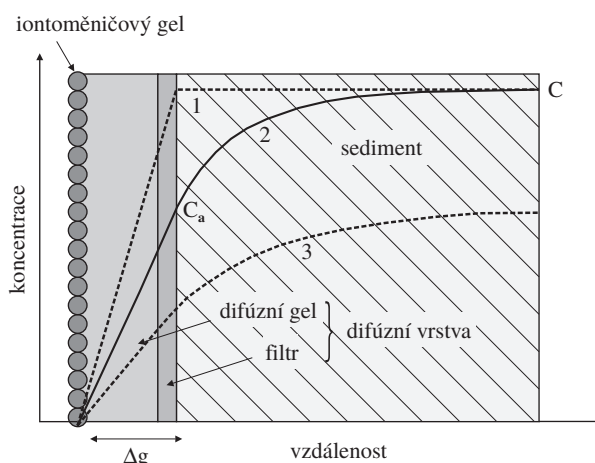
Je-li koncentrace kovu v roztoku konstantní, pak též koncentrační gradient zůstává konstantní. V gelu tloušťky cca 1 mm se tak ve velmi krátké době několika minut ustaví lineární koncentrační gradient. Tok iontů F se pak řídí I. Fickovým zákonem difuze:

$$F = \frac{D \cdot c}{\Delta g} \quad (1)$$

kde c je koncentrace iontu v roztoku, D je difúzní koeficient iontu v difúzním gelu, který má prakticky stejnou hodnotu jako v čisté vodě²⁴ (pro běžné ionty přechodných prvků cca $(5-8) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Tok je též definován jako množství sorbovaného iontu M , prošlé difúzní plochou A po dobu expozice t :

$$F = \frac{M}{A \cdot t} \quad (2)$$

Tok iontů kovu a následně i koncentrace iontů c v roztoku *in situ* může být vypočtena z nasorbovaného množství kovu M , stanoveného po eluci iontoměničového gelu vhodnou analytickou metodou, např. atomovou absorpční spektrometrií s elektrotermickou atomizací (ET AAS), atomovou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP AES), případně metodou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP MS). Technika DGT tak mů-

Obr. 3. Schématické znázornění koncentračního gradientu kovů v difúzním gelu a v pórové vodě sedimentu³⁷

že být použita k monitorování koncentrací labilních forem kovů *in situ* v řekách, jezerech, oceánech, zdrojích pitných vod, průmyslových odpadních vodách a jiných kontaminovaných tocích, kde je zajištěno dostatečné konvektivní promíchávání.

Sonda DGT automaticky hromadí ty kovové species, které se difúzí přes vrstvu difúzního gelu dostanou z měřeného roztoku k iontoměničiči tak dlouho, dokud nedojde k vyčerpání kapacity iontoměniče, což je pro uvedené uspořádání a aplikaci sondy v čistých přírodních vodách až po dobu několika měsíců¹⁷. Tak je možno pohodlně určovat koncentrace celé řady kovů řádově v jednotkách $10^{-12} \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ s přesností jednotek procent za současné kontroly toku iontů a nezávislosti vzorkování na hydrodynamice vzorkovaného systému. Získané koncentrace jsou koncentrace průměrné za daný čas expozice a lépe vypovídají o stavu sledovaného systému než koncentrace zjištěné po jednorázovém odběru. Výběr použitého iontoměniče a kvality a tloušťky difúzního gelu určuje, které species budou po aplikaci sondy zachyceny a změřeny²⁵. Velikost pórů difúzního gelu určuje omezení velikosti species. Použitím DGT sond s různou velikostí pórů v difúzním gelu je tedy možno odlišit od sebe velké a malé komplexy²⁵. Na funkční skupiny iontoměniče se vážou volné kovové ionty a frakce kovů, které jsou vázány v tzv. labilních komplexech, tj. komplexech schopných disociace. Labilitu kovových komplexů, které obsahují jako ligandy převážně fulvenové kyseliny a huminové kyseliny, je možno zvýšit výběrem iontoměniče s větší sorpční schopností. Používaný iontoměnič Chelex-100 s funkčními skupinami kyseliny iminodioctové je přírodním ligandům dostatečně silným konkurentem. Labilita komplexů je určena i kineticky. DGT sonda zachytí ty species, které v průběhu difuze gelem stačí disociovat. Čas t potřebný pro difuzi je dán rovnicí (3) (cit.¹⁷):

$$t = \frac{\Delta g^2}{\pi \cdot D} \quad (3)$$

Pro tloušťku gelu 0,5 mm a $D = 7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ je $t = 2 \text{ min}$.

Species, které jsou sondou DGT zachyceny, jsou tedy dány tloušťkou difuzního gelu a rychlostí difuze. Těchto faktů lze použít pro určování jednotlivých forem kovů (species) ve vodných systémech²⁶.

V nepromíchávaných systémech, kde transport iontů probíhá pouze difuzí, např. v pórových vodách sedimentů a půd, se koncentrace v blízkosti difuzního gelu snižuje s rostoucí dobou expozice (viz křivka 2 na obr. 3), pokud nejsou ionty současně doplňovány do roztoku z tuhé fáze²⁷. Proces difuze může být komplikován složitou strukturou tuhé fáze. Koncentrační profily, a tedy aktuální koncentrace iontů u povrchu gelu v daném časovém okamžiku, jsou definovány II. Fickovým zákonem difuze ve tvaru:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (4)$$

a to za předpokladu platnosti lineární difuze. Pro zvolené okrajové podmínky je možné numericky řešit uvedený vztah. V každém časovém okamžiku může být vypočítán odpovídající tok iontů kovu z aktuálního gradientu u povrchu gelu ($x = 0$) (cit.²⁸)

$$F_{(t,x)} = D \cdot \frac{\partial c_{(t,x)}}{\partial x} \quad (5)$$

Sonda DGT pak měří střední hodnotu toku, která může být vypočtena integrací rovnice (4) pro dobu expozice (0, t) (cit.²⁸). Množství iontů, které dosáhnou iontoměnič v případě procesu řízeného jen difuzí, je mnohem menší než v případě s dokonalým mícháním (křivka 3, obr.3).

Míru doplňování iontů z tuhé fáze sedimentu do pórové vody lze zjistit současnou aplikací dvou jednotek DGT s rozdílnou tloušťkou difuzní vrstvy Δg_1 a Δg_2 (kde $\Delta g_1 > \Delta g_2$). Z rovnice (1) a (2) lze výpočtem získat dvě koncentrace c_{a1} a c_{a2} . Stav, kdy $c_{a1} / c_{a2} \cong 1$, pak může být označen jako případ 1 (obr. 3) (cit.²⁹). Zde dochází k plynulému doplňování iontů z tuhé fáze sedimentu do pórové vody a koncentrace iontů v pórové vodě sedimentu přilehlé k jednotce DGT se tedy během doby expozice jednotky DGT nesnižuje. Příklad 2 (obr.3), kdy je proces výměny iontů mezi tuhou fází a pórovou vodou pomalý a nezabrání snižování koncentrace iontů v pórové vodě v blízkosti jednotky DGT, můžeme identifikovat, jestliže $c_{a1} \neq c_{a2}$, avšak podíl těchto koncentrací je menší než podíl tlouštěk difuzních vrstev Δg_1 a Δg_2 ($c_{a1} / c_{a2} < \Delta g_1 / \Delta g_2$)²⁹. V případě 3 (obr.3), kdy v tuhé fázi nejsou přítomny žádné výměny schopné kovy, lze předpokládat, že $F_1 = F_2$, neboť ionty budou k jednotce DGT difundovat celou šířkou sedimentu a efekt difuzní vrstvy tak bude zanedbatelný. Za těchto podmínek je tedy podíl koncentrací c_{a1} a c_{a2} roven podílu tlouštěk difuzních vrstev Δg_1 a Δg_2 ($c_{a1} / c_{a2} = \Delta g_1 / \Delta g_2$), jak vyplývá ze vztahu (1) (cit.²⁹).

Měření technikou DGT odráží koncentraci labilních forem kovů v pórové vodě sedimentu, rychlost jejich doplňování do pórové vody z tuhé fáze sedimentu a též rychlost jejich transportu v sedimentu. Tyto faktory mohou značně ovlivňovat uvolňování toxických kovů vázaných v sedimentu do okolní vodné fáze.

3. Experimentální část

3.1. Příprava gelů a sond pro DGT techniku

Difuzní gel i gel obsahující specifický iontoměnič byly připraveny na bázi polyakrylamidového hydrogelu za použití 15 obj.% akrylamidu (Boehringer) a 0,3 obj.% agarosového síťovadla (DGT Research Ltd., UK). Do 10 ml roztoku pro přípravu gelu bylo přidáno 70 μ l 10% iniciačního roztoku peroxosíranu amonného (Sigma-Aldrich) a 20 μ l katalyzátoru TEMED (*N,N,N',N'*-tetramethylethyldiamin) (Sigma-Aldrich). Do roztoku pro přípravu iontoměničového gelu byly ještě přidány 2 g Chelexu-100 (Na-forma, zrnění 200–400 mesh, Bio-Rad). Po dokonalém promísání na třepačce byla směs nalita (pipetována) mezi dvě skla oddělená teflonovou fólií o definované tloušťce a ponechána v sušárně po dobu 45 min, kde při teplotě 42 ± 2 °C došlo k polymeraci. Polymerace iontoměničového gelu probíhala pomaleji s menším množstvím iniciátoru a katalyzátoru ve vodorovné poloze, aby se částičky iontoměniče mohly usadit na jedné straně tenké vrstvy. Vzniklé gely byly hydratovány v ultra čisté vodě 24 hodin, než nabobtnaly do stabilní tloušťky. Byly vyrobeny difuzní gely o tloušťce 0,4 a 1,2 mm a iontoměničový gel o tloušťce 0,4 mm. Plastovým nožem byly z hydratovaných gelů vyříznuty pruhy o velikosti $16 \times 2,7$ cm, které byly vloženy do vzorkovacích jednotek DGT (DGT Research Ltd., UK) a přikryty membránovým filtrem (Pall Corp., USA) (obr.2). Připravené vzorkovací jednotky byly před vlastní aplikací do sedimentu umístěny do uzavřené zásobní nádoby s ultračistou vodou upravenou systémem Ultraclear (SC Barsbell, SRN), která byla probublávána dusíkem (Linde, ČR). V této nádobě byly ponechány celkem 24 hodin, aby se z gelu odstranil veškerý kyslík, který by mohl způsobovat oxidaci kovových iontů Fe^{2+} a Mn^{2+} v gelu a zvyšovat tak měřené výsledky.

3.2. Příprava sedimentu

Vzorek rybničního sedimentu byl v objemu 10 litrů odebrán 15.8.2002 ze dna rybníka Ochoz v katastru obce Netín, okres Žďár nad Sázavou po vypuštění rybníka. Odběr byl proveden do hloubky 10–15 cm, sediment byl uložen do plastových vzorkovnic a přenesen do laboratoře, kde byl zpracován. Ze sedimentu byly pomocí síta o velikosti ok 2 mm odděleny větší části (zbytky rostlin, stébla, kořínky) a upravený vzorek sedimentu byl uložen do skleněné láhve. Nad sedimentem byla ponechána asi 3 cm vrstva rybniční vody. Láhev se sedimentem byla uložena do tmy a ponechána v klidu po dobu 10 týdnů, aby v sedimentu mohly proběhnout příslušné reakce.

3.3. Aplikace vzorkovacích jednotek DGT

Připravené vzorkovací jednotky byly vyňaty ze zásobní nádoby okamžitě během několika sekund kolmo zanořeny do připraveného sedimentu, kde byly ponechány po dobu 48 hodin. Po vyjmutí byly jednotky DGT opláchnuty destilovanou vodou a rozebrány. Gel s iontoměničem byl nakrájen plastovým nožem na plátky o šířce 0,5 cm. Jednotlivé plátky byly přeneseny do polyethylenových vialek (Brand, SRN),

přelity 1 ml zředěné kyseliny dusičné (ML Chemica, ČR) a byly louženy po dobu 24 hodin.

3.4. Stanovení prvků v eluátech

V eluátech byl stanoven obsah majoritních prvků (Fe a Mn) po předchozím zředění roztoků atomovou absorpční spektrometrií plamenovou technikou na přístroji Varian SpectraAA 30 a obsah stopových prvků (Cd a Pb) technikou elektrotermické atomizace na přístroji Perkin-Elmer 4110 ZL za použití výbojek s dutou katodou nebo bezelektrodových výbojek a za běžně doporučených podmínek. Kalibrováno bylo metodou přídávků s použitím certifikovaných standardních roztoků ASTASOL (Analytika Praha).

4. Výsledky a diskuse

Do připraveného rybníčního sedimentu byly vloženy měřicí jednotky DGT s různými tloušťkami difuzní vrstvy ($\Delta g_1 = 1,2$ mm, $\Delta g_2 = 0,4$ mm). Sledovány byly prvky mangan a železo, neboť oxidy a sulfidy těchto kovů hrají důležitou roli v geochemickém cyklu řady prvků, a olovo s kadmíem jako zástupci toxických kovů. Hloubkové profily jednotlivých kovů byly získány vynesáním vypočítaných zdánlivých koncentrací c_{a1} a c_{a2} proti hloubce sedimentu. Nulová hloubka byla určena polohou fázového rozhraní voda–sediment.

Těsně pod fázovým rozhraním voda–sediment bylo nalezeno maximum koncentrace manganu $0,39$ mg.l^{-1} ($\Delta g = 1,2$ mm) a $0,18$ mg.l^{-1} ($\Delta g = 0,4$ mm) (obr.4). V této hloubce zřejmě dochází k redukci MnO_2 na Mn^{2+} amonnými ionty³⁰, které mohou vznikat při oxidaci organické hmoty spojené s redukcí síranů³¹. Koncentrace manganu s hloubkou dále klesá, což je pravděpodobně způsobeno oxidací Mn^{2+} a zpětnou tvorbou málo rozpustného MnO_2 .

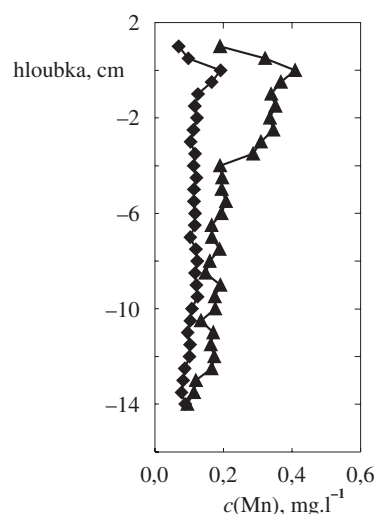
Od hloubky 4 cm se již koncentrace Mn^{2+} výrazně nemění a pohybuje se kolem $0,20$ mg.l^{-1} ($\Delta g = 1,2$ mm) a $0,10$ mg.l^{-1} ($\Delta g = 0,4$ mm). Ionty Mn^{2+} jsou v této hloubce patrně vázány sulfidy v nerozpustném MnS . Z podílu zdánlivých průměrných koncentrací Mn^{2+} $c_{a(1,2)}/c_{a(0,4)} = 2,3$ je patrné, že kinetika procesu uvolňování iontů Mn^{2+} z tuhé fáze sedimentu do pórové vody je v hloubce 0–5 cm pomalá, zatím co v hloubce 5–14 cm jsou ionty Mn^{2+} do pórové vody sedimentu doplňovány poměrně rychle ($c_{a(1,2)}/c_{a(0,4)} = 1,44$). Naměřené koncentrace Mn^{2+} lze v tomto případě interpretovat jako průměrné koncentrace iontů Mn^{2+} na povrchu vzorkovací jednotky DGT během doby expozice, nebo jako integrované hodnoty toku iontů Mn^{2+} ze sedimentu do DGT jednotky.

Koncentrace železa od fázového rozhraní voda–sediment narůstá až do hloubky 1,5 cm, kde bylo naměřeno maximum koncentrace železa 3 mg.l^{-1} ($\Delta g = 1,2$ mm) a $1,8$ mg.l^{-1} ($\Delta g = 0,4$ mm) (obr. 5). Toto maximum určuje hranici tzv. Fe-R zóny³², zóny redukce železa, kde jsou oxidy (oxid-hydroxidy) využívány jako substrát pro oxidaci organické hmoty bakteriemi³³. S přibývajícím hloubkou klesá koncentrace železa až na hodnoty $0,9$ mg.l^{-1} ($\Delta g = 1,2$ mm) a $0,7$ mg.l^{-1} ($\Delta g = 0,4$ mm). Pokles koncentrace železa je způsoben redukcí přítomných síranů na sirovodík³⁴, který váže železo v nerozpustném FeS .

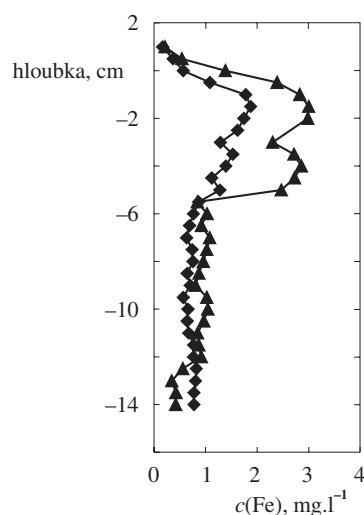
Podíl zdánlivých průměrných koncentrací Fe^{2+} $c_{a(1,2)}/c_{a(0,4)} = 1,9$ naznačuje, že kinetika uvolňování iontů železa ze sedimentu a jejich doplňování do kapalné fáze je v hloubce 0–5 cm

pomalá. Naproti tomu v hloubce 6–14 cm je patrné, že zde dochází k dostatečně rychlému doplňování iontů Fe^{2+} z pevné do kapalné fáze sedimentu (podíl koncentrací Fe^{2+} $c_{a(1,2)}/c_{a(0,4)}$ je v rozmezí této hloubky roven hodnotě 1,16) a naměřené koncentrace Fe^{2+} mohou být interpretovány jako koncentrace iontů Fe^{2+} v pórové vodě sedimentu.

Obsah olova v pórové vodě studovaného sedimentu byl nízký. Vyšší koncentrace olova byly naměřeny v hloubce 0–5 cm (obr.6), v průměru $0,5$ $\mu\text{g.l}^{-1}$ ($\Delta g = 1,2$ mm) a $0,2$ $\mu\text{g.l}^{-1}$ ($\Delta g = 0,4$ mm). V hloubce 6–14 cm se koncentrace olova pohybovaly kolem $0,05$ $\mu\text{g.l}^{-1}$ pro obě tloušťky difuzního gelu. Vyšší koncentrace olova v hloubce 0–5 cm je patrně způsobeno



Obr.4. Hloubkový profil manganu; ◆ tloušťka difuzní vrstvy 0,4 mm, ▲ tloušťka difuzní vrstvy 1,2 mm, teplota vody 21,3 °C, pH 6,7



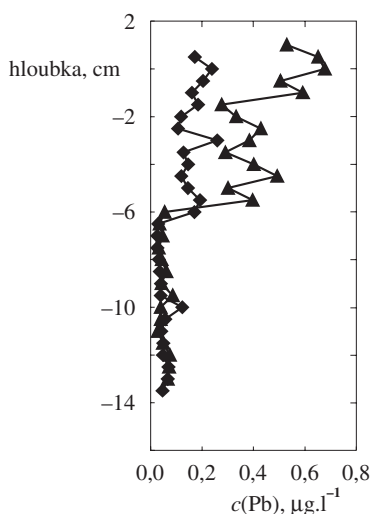
Obr.5. Hloubkový profil železa; ◆ tloušťka difuzní vrstvy 0,4 mm, ▲ tloušťka difuzní vrstvy 1,2 mm, teplota vody 21,3 °C, pH 6,7

na oxidaci sulfidického materiálu v těchto hloubkách, což vede k poklesu hodnot pH v sedimentu³⁵. Jednoduchý ion Pb^{2+} je v oblastech s nižším pH stabilní³⁶ a může se tak vyskytovat volně v pórové vodě sedimentu. Naproti tomu v hloubce 6–14 cm může docházet k přeměně přítomných sulfidů na hydrogensulfidy, což má za následek zvyšování hodnot pH (cit.³⁵). Iony Pb^{2+} se v tomto případě nenacházejí volně v pórové vodě sedimentu, ale jsou vázány v nerozpustný PbS .

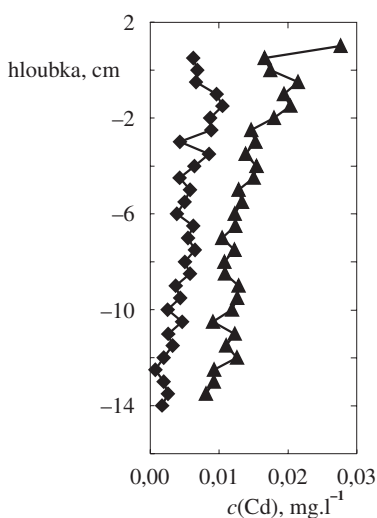
Podíl zdánlivých průměrných koncentrací Pb^{2+} $c_{a(1,2)}/c_{a(0,4)} = 2,5$ v hloubce 0–6 cm naznačuje, že v sedimentu dochází stejně jako u železa pouze k částečnému doplňování iontů olova z tuhé do kapalné fáze sedimentu. Naproti tomu v hloubce

7–14 cm je patrné, že zde dochází k dostatečnému doplňování iontů Pb^{2+} z tuhé do kapalné fáze sedimentu (podíl vypočítaných koncentrací Pb^{2+} $c_{a(1,2)}/c_{a(0,4)}$ je v rozmezí této hloubky roven hodnotě 1,17) a naměřené koncentrace Pb^{2+} mohou být v těchto hladinách interpretovány jako koncentrace iontů Pb^{2+} v pórové vodě sedimentu.

Koncentrace kadmia od fázového rozhraní voda–sediment pozvolna téměř lineárně klesá s přibývajícím hloubkou z 21 na $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ ($\Delta g = 1,2 \text{ mm}$) a z 10 na $2 \mu\text{g.l}^{-1}$ ($\Delta g = 0,4 \text{ mm}$) (obr. 7). Podíl zdánlivých průměrných koncentrací $c_{a(1,2)}/c_{a(0,4)} = 2,7$ ukazuje, že v pevné fázi sedimentu nejsou vázány žádné výměny schopné ionty kadmia a k doplňování iontů kadmia do pórové vody přilehlé k jednotce DGT dochází pouze difuzí z pórové vody ve vzdálenějších vrstvách sedimentu.



Obr. 6. Hloubkový profil olova; ◆ tloušťka difuzní vrstvy 0,4 mm, ▲ tloušťka difuzní vrstvy 1,2 mm, teplota vody 21,3 °C, pH 6,7



Obr. 7. Hloubkový profil kadmia; ◆ tloušťka difuzní vrstvy 0,4 mm, ▲ tloušťka difuzní vrstvy 1,2 mm, teplota vody 21,3 °C, pH 6,7

5. Závěr

DGT technika představuje nově a dynamicky se rozvíjející trend pro přímé měření koncentrací labilních forem kovů při kontrole životního prostředí. V předložené práci byla použita na změření hloubkových profilů majoritních kovů (Fe a Mn) a stopových toxických prvků (Cd a Pb) v rybničním sedimentu s rozlišením 0,5 cm. Paralelním použitím dvou vzorkovacích DGT jednotek s různou tloušťkou difuzního gelu (0,4 a 1,2 mm) byly určeny hloubkové vrstvy sedimentu, kde dochází k rychlému uvolňování studovaných kovů z tuhé fáze sedimentu do pórové vody a vrstvy, v nichž jsou kovy pevně vázány. Výsledky spolu se znalostmi dalších parametrů, jako je pH, oxidačně-redukční potenciál, obsah aniontů (sírany, dusičnany, sulfidy) umožní odhadovat procesy probíhající v sedimentu.

Oproti většině používaných metod pro měření hloubkových profilů kovů v sedimentech má technika DGT řadu výhod. Měřicí jednotka DGT je velmi jednoduché zařízení, které pracuje *in situ*, prekoncentruje analyty, je současně multielementární (tj. umožňuje stanovení více prvků vedle sebe) a poskytuje dostatečné rozlišení. Jde tedy o velmi nadějnou techniku pro studium koloběhu prvků ve vodních systémech. Nové možnosti pro studium dalších analytů a jejich specíes otevírá výběr sorpčních médií a modifikace difuzního gelu.

Tato práce vznikla za finanční podpory MŠMT – projekt G4/912/2003 FRVŠ.

Seznam symbolů

A	expoziční plocha, cm^2
c_a	koncentrace iontů na povrchu jednotky DGT, $\mu\text{g.l}^{-1}$
c_{a1}, c_{a2}	zdánlivé průměrné koncentrace iontů na povrchu jednotky DGT, $\mu\text{g.l}^{-1}$
c	koncentrace iontů v pórové vodě, $\mu\text{g.l}^{-1}$
D	difuzní koeficient iontů v gelu, $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$
DGT	difuzní gradient v tenkém filmu
F	tok iontů (flux) do jednotky DGT, $\mu\text{g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$
M	množství (hmotnost) sorbovaných iontů, μg
t	doba expozice, s
Δg	tloušťka difuzní vrstvy, cm

LITERATURA

1. Santschi P., Hohener P., Benoit G., Buchholtz-ten-Brink M.: *Mar. Chem.* 30, 269 (1990).
2. Hong J., Calmano W., Forstner U., v knize: *Trace Elements in Natural Waters* (Salbu B., Steinnes E., ed.), kap. 6. CRC Press, Boca Raton 1995.
3. de Beer D., van den Henvel J. C.: *Talanta* 35, 728 (1988).
4. Sweerts J. R. A., de Beer D.: *Appl. Environ. Microbiol.* 55, 754 (1989).
5. Beck J. N., Sneddon J.: *Microchem. J.* 66, 73 (2000).
6. Edmunds W. M., Bath A. H.: *Environ. Sci. Technol.* 10, 467 (1976).
7. Seaseville D. R., Takacs A. P., Norton S. A.: *Limnol. Oceanogr.* 19, 1001 (1974).
8. Reeburgh W. S.: *Limnol. Oceanogr.* 12, 163 (1967).
9. Benjamin M. M.: *Environ. Sci. Technol.* 17, 686 (1983).
10. Mangelsdorf P. C., Wilson T. R. S., Daniell E.: *Science* 163, 171 (1969).
11. Buffle J., Tercier M. L., Parthasarathy N., Wilkinson K. J.: *Chimia* 51, 690 (1995).
12. Caringan R., Rapin F., Tessier A.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 2493 (1985).
13. Revsbech N. P., Jorgensen B. B., Blackburn T. H.: *Science* 207, 1355 (1980).
14. Heslein R. H.: *Limnol. Oceanogr.* 21, 912 (1976).
15. Brandl H., Hanselman K. W.: *Aquat. Sci.* 53, 55 (1991).
16. Davison W., Zhang H.: *Nature* 367, 546 (1994).
17. Zhang H., Davison W.: *Anal. Chem.* 67, 3391, (1995).
18. Denney S., Sherwood J., Leyden J.: *Sci. Total Environ.* 239, 71 (1999).
19. De la Torre M. C. A., Beaulieu P. Y., Tessier A.: *Anal. Chim. Acta* 418, 53 (2000).
20. Zhang H., Davison W., Miller S., Tych W.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 4181 (1995).
21. Zhang H., Davison W., Knight B., McGrath S.: *Environ. Sci. Technol.* 32, 704 (1998).
22. Dočekal B., Smetková V., Dočekalová H.: *Chem. Pap.* 57, 161 (2003).
23. Pasavento H., Biesuz R., Galorini M., Profumo A.: *Anal. Chem.* 65, 2522 (1993).
24. Davison W., Zhang H., Grime G. W.: *Environ. Sci. Technol.* 28, 1623 (1994).
25. Zhang H., Davison W.: *Anal. Chim. Acta* 398, 329 (1999).
26. Zhang H., Davison W.: *Anal. Chem.* 72, 4447 (2000).
27. Harper M. P., Davison W., Tych W.: *Aquat. Geochem.* 5, 337 (1999).
28. Harper M. P., Davison W., Zhang H., Tych W.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 2757 (1998).
29. Zhang H., Davison W., Mortimer R. J. G., Krom M. D., Hayes P. J., Davies I. M.: *Sci. Total Environ.* 296, 175 (2002).
30. Mortimer R. J. G., Krom M. D., Harris S. J., Hayes P. J., Davies I. M., Davison W., Zhang H.: *Mar. Ecol.: Prog. Ser.* 236, 31 (2002).
31. Casey W. H., Lasaga A. C.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 1109 (1987).
32. Canfield D. E., Thamdrup B., Hansen J. W.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 3867 (1993).
33. Hyacinthe C., Anschultz P., Carbonel P., Jouanneau J. M., Jorissen F. J.: *Mar. Geol.* 177, 111 (2001).
34. Diviš P.: *Diplomová práce*. VUT, Brno 2003.
35. Fajtl J., Tichý R., Ledvina R.: *Chem. Listy* 95, 621 (2001).
36. Pitter P.: *Hydrochemie*. VŠCHT, Praha 1999.
37. <http://www.dgtresearch.com>, staženo 16.9.2003.

P. Diviš, H. Dočekalová, and V. Smetková (*Department of Environmental Chemistry and Technology, Faculty of Chemistry, University of Technology, Brno*): ***In situ* Measurement of Depth Profiles of Labile Metal Species in Sediments by Technique of Diffusive Gradients in Thin Films**

The technique of diffusive gradients in thin films (DGT) presents a new approach in *in-situ* measurement of trace metal species in environmental systems. Using the DGT technique, trace metals are measured by their accumulation on a selective chelating resin after passage through a well-defined diffusive gel layer. The layer used in this work has an open structure that allows free diffusion of inorganic labile species and some organic metal complexes. Accumulated metals are subsequently analyzed after elution the resin layer with a known volume of acid solution by F AAS for major metals (Fe, Mn) and electrothermal AAS for trace metals (Cd, Pb). The depth profiles in an artificial lake sediment with 0.5 cm resolution for major and trace metals, obtained using two DGT units with different thickness of diffusive gel layer (0.4 and 1.2 mm) are discussed. Reliable depth profiles of trace metals in sediments are essential for studies of pollution, trace metal cycling and processes occurring in sediments.