

GELOVÉ TECHNIKY PRO MĚŘENÍ *IN SITU* VE VODÁCH, V PŮDÁCH A V SEDIMENTECH

PAVEL DIVIŠ, HANA DOČEKALOVÁ
a VERONIKA ŘEZÁČOVÁ

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

Došlo 27.8.04, přepracováno 18.3.05, přijato 7.4.05.

Klíčová slova: gelové techniky, difuzní gradient v tenkém filmu, difuzní rovnováha v tenkém filmu, přírodní vody, sediment, půda

Obsah

1. Úvod
2. Technika difuzní rovnováhy v tenkém filmu
3. Technika difuzního gradientu v tenkém filmu
 - 3.1. Použití techniky difuzního gradientu v tenkém filmu pro speciální analýzu
 - 3.2. Použití techniky difuzního gradientu v tenkém filmu pro analýzu přírodních vod
 - 3.3. Použití techniky difuzního gradientu v tenkém filmu pro analýzu sedimentů a půd
4. Závěr

1. Úvod

Získání plně spolehlivých informací o distribuci chemických forem kovů (specií) v jednotlivých složkách životního prostředí je obtížné. V průběhu odběru a během dalšího zpracování před vlastním analytickým stanovením probíhají totiž ve vzorku fyzikálně-chemické změny, které mají za následek změnu rozdělení specií a vedou tak k chybným závěrům při interpretaci získaných výsledků¹. Těmto případným transformačním změnám se lze vyhnout měřením *in situ*. Výhodou měření *in situ* je kromě eliminace rušivých vlivů při vzorkování, a následně po vzorkování, také možnost získání detailních časových a prostorových dat, či měření koncentračních gradientů a toků látek na přírodních rozhraních.

V dnešní době je i přes více než desetiletí práce v oblasti měření *in situ* možno mluvit pouze o počátcích praktického používání technik *in situ*, neboť jejich vývoj a ověření jsou často obtížné a zdlouhavé.

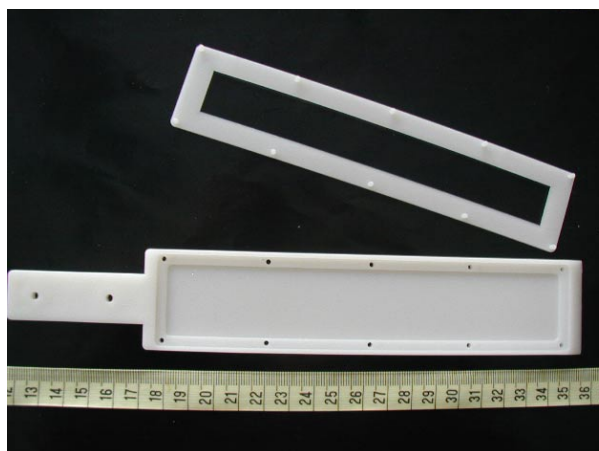
Mezi nejběžněji používané techniky pro analýzu přírodních systémů *in situ* patří aplikace elektrod a mikroelektrod²⁻⁴, které kontinuálně zaznamenávají informace o koncentraci definovaných chemických forem ve sledovaném systému. Dalšími používanými technikami jsou voltametrie^{5,6} a dialýza⁷⁻⁹. Pokrok v měření *in situ* pak znamenají nové vzorkovací gelové techniky, a to technika difuzní rovnováhy v tenkém filmu (diffusive equilibrium in thin films technique – technika DET)¹⁰ a technika difuzního gradientu v tenkém filmu (diffusive gradients in thin films technique – technika DGT)¹¹.

V předkládaném příspěvku jsou představeny tyto nové *in situ* vzorkovací techniky, jejichž základem je ustavení rovnováhy a difuze sledovaných specií v tenkém filmu polyakrylamidového hydrogelu.

2. Technika difuzní rovnováhy v tenkém filmu

Technika difuzní rovnováhy v tenkém filmu (DET) byla vyvinuta z potřeby znalosti koncentračních gradientů na fázovém rozhraní voda-sediment s vysokým vertikálním rozlišením, neboť právě toto úzké milimetrové rozhraní je těsně spojeno s pohybem a chemickými změnami přírodních a antropogenních polutantů¹².

Technika DET pracuje na podobném principu jako dialyzační jednotky. K vzorkování však používá plátek (< 1 mm) polyakrylamidového hydrogelu, běžně používaného při elektroforetickém dělení bílkovin, který je uzavřen spolu s membránovým filtrem o velikosti pórů 0,45 μm v plastové sondě (obr. 1). Tento gel obsahuje 95 % vody a hodnoty difuzních koeficientů měřených specií v gelu jsou tak velmi blízké hodnotám ve vodě¹³. Velikosti pórů používaného polyakrylamidového gelu jsou 2–5 nm, takže



Obr. 1. Vzorkovací jednotka pro měření *in situ* v sedimentech technikami DET a DGT

hydratované kationty kovů s poloměry 0,2–0,3 nm a menší komplexy s organickými ligandy do gelu snadno difundují¹³. Rovnováha mezi koncentracemi chemických forem v gelu a v okolní vodě se na rozdíl od dialyzačních jednotek ustavuje velmi rychle (řádově hodiny na rozdíl od dnů až týdnů)¹⁴. Po dosažení koncentrační rovnováhy je sonda vytažena ze sedimentu, polyakrylamidový gel je vyjmut a nakrájen na pruhy o šířce řídící se požadovaným prostorovým rozlišením hloubkového koncentračního profilu. Koncentrace měřených specií v exponovaném gelu je stanovena vhodnou analytickou metodou po eluci gelu známým objemem eluentu, kterým je většinou zředěná kyselina dusičná.

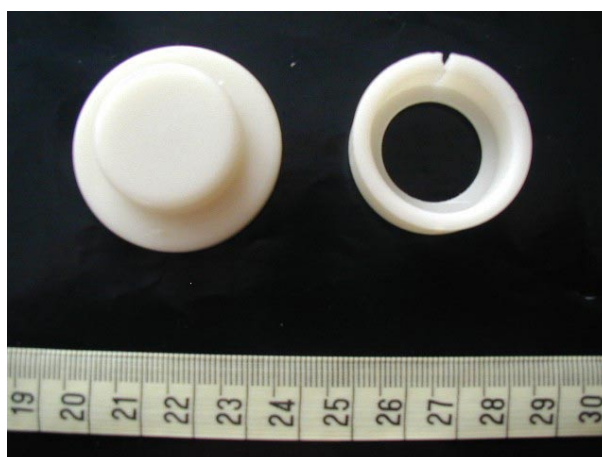
Nevýhodou použití techniky DET může být fakt, že pruh polyakrylamidového gelu je kontinuální vzorkovací médium. Měřené koncentrační hloubkové profily tak mohou být zkreslovány vlivem laterální difuze probíhající v samotném gelu, která roste s tloušťkou gelu¹³. Při vytažení sondy DET ze sedimentu se koncentrační profil v gelu rozmývá, a proto je nutné gel buď velmi rychle nařezat na příslušné pásy dle požadovaného prostorového rozlišení nebo ionty v gelu zafixovat¹³. U většiny iontů se fixace provádí ponořením sondy do zředěného roztoku NaOH nebo KOH (cit.^{10,13}). Tloušťka gelu a rychlost fixace jsou určující pro velikost získaného hloubkového rozlišení. Zafixování iontů do 20 s umožňuje měření s milimetrovým rozlišením, pro rozlišení $1 \cdot 10^{-3}$ mm je třeba použít velmi tenký gel a fixaci provést do 2 s (cit.¹³). Problém rozmývání koncentračního profilu lze obejít použitím dělených DET sond, kde je gel již při přípravě sondy DET rozdělen do vzájemně izolovaných prostor^{14–16}.

Technika DET je v současnosti systematicky studována a aplikačně rozvíjena. Do dnešní doby byla použita v řadě studií, především pro stanovení hloubkových profilů iontů majoritních prvků Fe, Mn, Ca, Mg a K (cit.^{17–19}), prvků minoritních i stopových Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Se, Zn, As, Tl a dalších¹⁵, U, Mo, Re (cit.¹⁶) nebo aniontů Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , NO_3^- (cit.^{15,18–21}). Technika DET byla také použita pro sledování alkality a celkového obsahu CO_2 v sedimentech¹⁸.

Technikou DET lze tedy velmi snadno získat informace o koncentracích rozpuštěných specií v pórové vodě sedimentů s vysokým hloubkovým rozlišením. Koncentrace některých environmentálně zajímavých specií jsou však často velmi nízké a pod detekční schopnosti běžně dostupných analytických metod. Z toho důvodu byla vyvinuta technika DGT, která v sobě zahrnuje možnost zkoncentrování.

3. Technika difuzního gradientu v tenkém filmu

Technika difuzního gradientu v tenkém filmu (DGT) byla poprvé popsána v roce 1994. Jejím základem je polyakrylamidový hydrogel stejného složení jako u techniky DET. Její použití není založeno na ustavení rovnováhy mezi roztokem a gelem jako u techniky DET, ale na kine-

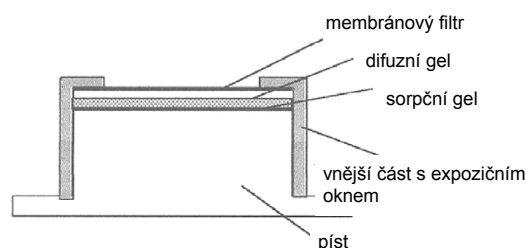


Obr. 2. Vzorkovací jednotka pro měření *in situ* ve vodách a v pŮdách technikou DGT

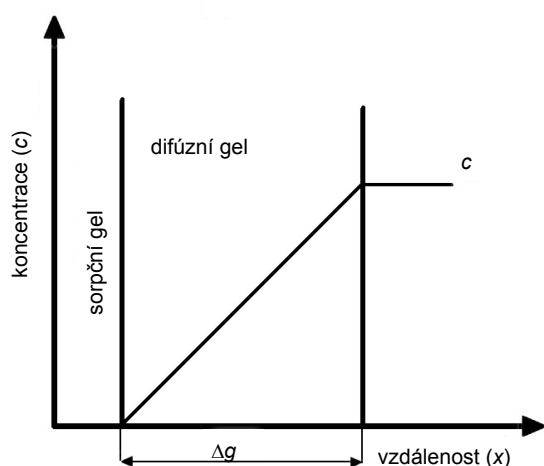
tické separaci specií z roztoku a jejich kumulaci v sorpčním médiu¹¹. Pro měření hloubkových profilů v sedimentech využívá technika DGT stejné vzorkovací jednotky jako technika DET (obr. 1). Pro měření v pŮdách a ve vodách používá jednoduchou vzorkovací jednotku tvaru pístu vyrobenou z plastu (obr. 2), ve které jsou uzavřeny dvě vrstvy polyakrylamidového hydrogelu, sorpční a difuzní (obr. 3). První vrstva hydrogelu, která obsahuje specifické sorpční médium, je překryta vrstvou difuzního permeabilního hydrogelu tak, že jen tento difuzní gel přichází do styku s vnějším roztokem. Membránový filtr chrání difuzní gel před mechanickým poškozením (obr. 3).

Po ponoření jednotky DGT do měřeného roztoku difundují ionty přes dobře definovanou vrstvu difuzního gelu o známé tloušťce Δg k sorpčnímu médiu (obr. 4). Nejpoužívanějším sorpčním médiem pro stanovení kovů je chelatující iontoměnič Chelex-100 s vázanými skupinami kyseliny iminodiacetové. Ionty prošlé difuzním gelem jsou na povrchu iontoměniče imobilizovány na funkčních skupinách, a to tak dlouho, dokud není jeho kapacita nasycena.

V difuzním gelu se tak ve velmi krátké době (asi 60 s) ustaví lineární koncentrační gradient (obr. 4). Jestliže tento



Obr. 3. Schéma uložení gelů ve vzorkovací jednotce DGT (cit.⁶⁶)



Obr. 4. Schématické znázornění koncentračního gradientu ve vzorkovací jednotce DGT

gradient zůstává během doby měření t konstantní, lze podle prvního Fickova zákona difuze vypočítat tok analytu F přes difúzní vrstvu Δg podle vztahu (1) :

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

M je množství kovu navázané na iontoměnič, A je plocha exponovaného difúzního gelu, D je difúzní koeficient kovu v gelu a c je koncentrace kovu v měřeném roztoku. Koncentrace c může být zpětně vypočtena z naměřeného toku F (rovnice 2).

$$c = \frac{M \cdot \Delta g}{D \cdot t \cdot A} \quad (2)$$

Množství kovu M navázané na iontoměnič může být po vysušení gelu stanoveno přímým měřením nedestruktivními technikami, např. rentgenovou fluorescencí XRF nebo technikou PIXE (částicemi indukovaná rentgenová emise)²². Alternativou tohoto postupu pak může být eluce kovu z iontoměničového gelu za použití známého objemu elučního činidla (při stanovení kovů nejčastěji zředěné kyseliny dusičné) a analýza eluátu technikami atomové absorpční či atomové emisní spektrometrie²³.

Množství kovu zachyceného na iontoměnič a následně změřené analytickou metodou však nemusí vypovídat o jeho celkové koncentraci v okolním roztoku. Jednotka DGT automaticky hromadí pouze ty formy kovu, které se difuzí přes difúzní gel dostanou k iontoměniči a jsou schopny se na něj vázat. Tohoto faktu je možno využít pro speciální analýzu.

3.1. Použití techniky difúzního gradientu v tenkém filmu pro speciální analýzu

Výběrem difúzního gelu a sorpčního média lze určo-

vat, které formy kovů budou technikou DGT měřeny.

Základní vlastností difúzního gelu je velikost pórů, která určuje velikost specií schopných procházet gelem. Velikost pórů v gelu lze určovat při přípravě gelu volbou monomeru a síťovadla.

Nejběžněji používaný polyakrylamidový gel pro techniku DGT, zkráceně označovaný jako gel APA, je shodný s gelem používaným v technice DET. Gel je připravován polymerizací směsi monomerního akrylamidu a agarosového síťovadla (DGT Research, Lancaster, Velká Británie), po přidání katalyzátoru (N,N,N',N' -tetramethylethyldiamin) a iniciátoru polymerizační reakce $(NH_4)_2S_2O_8$ (cit²³). Připravený gel APA má velikost pórů 2–5 nm (cit²⁴). Použitím jednotky s difúzní vrstvou gelu APA je tedy možno získat informace o mobilních anorganických a menších organických formách iontů ve sledovaném systému²⁵.

Změnou použitého síťovadla nebo změnou jeho koncentrace při přípravě gelu lze kromě výše popsaného gelu APA připravit také tzv. omezující gel, označovaný jako gel RG s velikostí pórů < 1 nm umožňující volnou difuzi iontů kovů, ale zabráňující difuzi objemnějších komplexních sloučenin²⁴. Použitím gelu RG mohou být získány informace pouze o mobilních anorganických formách^{24,25}.

Zcela jiný než běžně používaný gel APA je agarosový gel, označovaný jako gel AGA. Agarosa, lineární polysacharid složený z opakujících se jednotek agarobiosy (vzájemně vázaná β -D-galaktopyranosa a 3,6-anhydro- α -L-galaktopyranosa), tvoří rozpouštěním v horké vodě dvojšroubovice, které jsou pak během chlazení roztoku asociovány do trojrozměrné sítě vodíkovými vazbami a hydrofobními interakcemi. Vzniklý gel má pory > 20 nm a umožňuje difuzi i velkých přírodních komplexů s fulvovými a huminovými kyselinami²⁴.

Použitím gelů s různou velikostí pórů tak lze od sebe rozlišit anorganické formy kovů a kovy vázané v malých a velkých komplexech^{25,26}.

Vedle velikosti pórů difúzního gelu je významným faktorem při použití techniky DGT také tloušťka difúzního gelu. Na funkční skupiny iontoměniče v sorpčním gelu se vážou volné kovové ionty a ty frakce kovů, které jsou vázány v tzv. kineticky labilních komplexech, tedy komplexy, které v průběhu difuze vrstvou difúzního gelu stačí disociovat²³. Čas t potřebný pro difuzi látky gelem tloušťky Δg je dán rovnicí 3 (cit²³):

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

Pro běžně používanou tloušťku difúzního gelu 0,5 mm a $D = 7.10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ je $t = 2$ min. Zvyšováním tloušťky gelu je však možno prodloužit dobu difuze a umožnit tak disociaci i kineticky stabilnějším komplexům.

Charakter měřených látek určuje také výběr sorpčního média v sorpčním gelu, neboť labilitu kovových komplexů je možné také ovlivnit výběrem iontoměniče s větší sorpční afinitou.

3.2. Použití techniky difuzního gradientu v tenkém filmu pro analýzu přírodních vod

Technika DGT využívající chelatující iontoměnič Chelex-100 je dnes běžně používána pro stanovení celé škály labilních kovových specií *in situ* v přírodních vodách. Byla úspěšně použita pro měření koncentrací stopových, ale i minoritních a majoritních kovů v jezerech, v řekách a v mořích (tab. I). Garmo a spol. (cit.⁴⁰) uvádí použití techniky DGT pro měření více než 30 vybraných kovů v přírodních vodách.

V posledních letech byla vyzkoušena řada nových sorpčních gelů, které v mnoha případech umožňují stanovení širšího spektra chemických specií. Pro měření radionuklidů Cs a Sr ve vodách byl použit sorpční gel obsahující iontoměnič AG50W-X8 (cit.⁴¹) nebo gel obsahující vázaný fosfomolybdenan amonný⁴². Jako sorpční médium byly rovněž použity membrány na bázi celulosy s funkčními skupinami kyseliny fosforečné⁴³. Tato modifikace techniky DGT se ukázala být vhodná pro měření Cu a Cd. Podobných výsledků bylo dosaženo při použití kopolymerního gelu z akrylamidoglykolové kyseliny a akrylamidu⁴⁴. Popsána jsou také sorpční média založená na jiném principu než na iontové výměně, např. na srážení. Pro stanovení fosfátů tak bylo využito oxidů železa⁴⁵ a pro stanovení sulfidů jodidu stříbrného fixovaného v sorpčním gelu^{46,47}.

Technika DGT umožňuje měřit v širokém rozsahu koncentrací kovových specií ve sledovaném systému. Při aplikaci jsou kovové ionty zkoncentrovány vazbou v sorbentu. Delší doba expozice vzorkovací jednotky DGT vede ke kumulaci většího množství kovu a tím ke snížení detekčního limitu měření. Technika DGT je proto vhodná

pro měření stopových a ultrastopových koncentrací labilních kovových specií. Touto technikou lze pohodlně stanovit koncentrace celé řady kovů řádově v jednotkách $1 \cdot 10^{-12} \text{ g l}^{-1}$ s přesností jednotek procent za současné kontroly toku iontů²³ nezávisle na hydrodynamice vzorkovaného systému. Maximální doba expozice jednotek DGT závisí na kapacitě a selektivitě použitého sorbentu. Při použití neselektivního sorbentu v přírodních systémech je sorbent nasycen během několikahodinové expozice⁴¹ v důsledku kumulace majoritních iontů. Pro Chelex-100, který je selektivní k iontům stopových kovů, může být doba expozice v čistých přírodních vodách až několik měsíců, aniž se sorpční vrstva DGT vzorkovací jednotky nasytí²³. Koncentrace naměřené technikou DGT představují průměrné koncentrace za daný čas expozice vzorkovacích jednotek DGT a lépe vypovídají o stavu sledovaného systému než údaje zjištěné při jednorázovém odběru.

Významnými parametry ovlivňujícími měření technikou DGT je teplota, pH a iontová síla měřeného roztoku.

Polyakrylamidový difuzní gel v rozmezí teplot 5–35 °C nemění svou strukturu a vlastnosti²³, a proto je při výpočtech DGT možné počítat s tabelovanými hodnotami difuzních koeficientů iontů ve vodě odpovídající teploty a techniku DGT použít pro měření ve většině přírodních vod.

Interval pH vhodný pro aplikaci techniky DGT je závislý na vlastnostech použitého sorbentu. Pro stanovení kovů za použití iontoměniče Chelex-100 bylo nalezeno optimální pH v rozmezí 4,5–9 (cit.²³), což rovněž odpovídá hodnotám pH většiny přírodních vod.

Technika DGT poskytuje spolehlivé výsledky při měření v roztocích o iontové síle větší než $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (cit.³⁴). Pouze ve vodách s velmi nízkým celkovým obsa-

Tabulka I

Příklady použití techniky difuzního gradientu v tenkém filmu pro sledování koncentrací kovů v přírodních vodách

Kov	Vzorkovací místo	Lit.
Zn, Mn, Fe	Anglie, Atlantický oceán, průliv Menai Straits	11,23
Cu, Cd, Mn	Austrálie, Tasmánie, řeka Pieman; Victoria, řeka Hopkins	19
Mn, Fe, Co, Al, Ba, Ni	Anglie, jezero Esthwaite	26
Cd, Cu, Ni, Ca, Mg,	Kanada, jezero Tantaré	27
Fe, Mn, Zn, Cu, Cr, Pb, Ni, Ag, As	Itálie, Benátská laguna	28
Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn	Nový Zeland, Dunedin; řeka Leith	29
Ca, Mg, Cd, Cu, Ni	Švédsko, jezero Kutsasjarvi	30
Cu	Kanada, zátoky Cape Cod a San Diego; ústí řeky Elizabeth	31
Cd, Cu, Pb, Zn	Austrálie, zátoky Westernport Marina, Hastings Jetty, St. Kilda Marina, St. Kilda Pier	32
Cu, Zn, Ni, Cd, Pb, Mn	Švýcarsko, jezero Greifen	33
Cu, Cd	Kanada, jezero Tantaré	34
Fe, Mn; Cu, Zn	Anglie, jezera Windermere, Hawes, Esthwaite, Abbeystead, Lavers	35
Cu, Co, Cd, Pb	Austrálie, Fort hill Wharf, zátoka Darwin	36
Cu, Zn, Ni, Pb	Austrálie, moře, Gold Coast Broadwater	37

hem kationtů je difuze měřených iontů do jednotky DGT ovlivněna jinými ionty, především ionty Na^+ uvolněnými z funkčních skupin iontoměniče Chelex-100, což vede k malé kladné chybě měření²⁹.

3.3. Použití techniky difuzního gradientu v tenkém filmu pro analýzu sedimentů a půd

Techniku DGT je podobně jako techniku DET možné použít k měření hloubkových profilů kovů ve vodě v pórech sedimentů (tab. II). Prekoncentrační schopnost techniky DGT umožňuje stanovení i těch kovových specií, které není možno v důsledku jejich nízké koncentrace stanovit technikou DET.

Voda v pórech sedimentů představuje ve srovnání s přírodními vodami objemově omezený a nemíchaný systém. Při použití v sedimentu tak může jednotka DGT kvůli difuzi iontů difuzním gelem a následnému zachytu iontů v sorpčním médiu snižovat jejich koncentraci ve vodě v pórech⁵⁵. Vypočtená koncentrace z rovnice (2) pak může být interpretována jako koncentrace iontů ve vodě v pórech pouze tehdy, je-li proces uvolňování iontů z tuhé fáze sedimentu do této vody velmi rychlý, takže stačí vyrovnávat deficit vzniklý odčerpáním iontů jednotkou DGT^{55,56}.

Jestliže sediment nedokáže rychle vyrovnávat koncentrační změny iontů ve vodě v pórech, je aktuální koncentrace iontů na povrchu jednotky DGT v každém časovém okamžiku za předpokladu lineární difuze definována druhým Fickovým zákonem difuze.

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

Do jaké míry se doplňují ionty z tuhé fáze sedimentu do vody v pórech lze zjistit současnou aplikací dvou jednotek DGT s rozdílnou tloušťkou difuzní vrstvy Δg_1 a Δg_2 ($\Delta g_1 > \Delta g_2$) (cit.^{51,54}) nebo pomocí poměru R (rov. 5) (cit.⁵⁵). Při výpočtech R musí být koncentrace kovu ve vodě v pórech

c_{pv} stanovena jinou, srovnatelnou a dostupnou technikou.

$$R = \frac{c_{DGT}}{c_{pv}} \quad \{0 < R < 1\} \quad (5)$$

Technika DGT představuje nový nástroj pro odhad dostupnosti kovů v půdách (tab. II). Na rozdíl od řady postupů doporučovaných pro charakterizaci půd^{64,65}, které poskytují údaje spíše o celkovém množství, či o určitém extrahovatelném podílu kovu přítomného v půdě, má technika DGT tu výhodu, že může svým aktivním, nedestruktivním způsobem vzorkování vypovídat o podílu kovu dostupného pro kořenový systém rostlin. Jednotka DGT z půdního roztoku kumuluje ionty, hydratované ionty, mobilní a labilní kovové species, tedy právě ty formy kovů, které jsou dostupné pro rostliny.

Interpretace naměřených výsledků při měření v půdách se řídí stejným principem jako při použití techniky DGT v sedimentech.

4. Závěr

V předložené práci jsou představeny dvě nové gelové techniky pro vzorkování *in situ*, a to technika DET a technika DGT. Tyto techniky patří k novým, moderním přístupům používaných k analýze přírodních systémů, jejichž použití neustále roste.

Technikou DET lze snadno měřit hloubkové koncentrační profily kationtů a aniontů ve vodě v pórech sedimentů s vysokým prostorovým rozlišením.

Technika DGT je jednoduchá prekoncentrační technika pro řadu prvků, která je běžně používána ke stanovení průměrných koncentrací rozpustných látek ve vodných systémech. Pro svou schopnost koncentrace poskytuje možnost stanovení obsahu kovů, které se v přírodních systémech vyskytují ve stopových množstvích. Sorpce na selektivní sorpční médium současně odděluje měřené analyty od mnohdy komplikované matrice, čímž značně zjed-

Tabulka II

Příklady použití techniky difuzního gradientu v tenkém filmu pro sledování koncentrací kovů ve vodě v pórech sedimentů a půd

Kov ^a	Vzorkovací místo	Lit.	Kov ^b	Vzorkovací místo	Lit.
Cu, Co, Ni, Fe, Zn, Cd, Mn	Anglie, jezero Esthwaite	10,48,52	Zn, Cu, Cd, Ni	Německo, Braunschweig	57
Zn, As, Fe, Mn	Anglie, řeka Sankey	22	Zn, Cu, Cd, Ni, Pb, Zn	Skotsko, Lanarkshire	58
Co, Cd, Fe, Mn	Černé moře	49	Zn, Cu, Cd, Ni, Pb, Zn	Anglie, Stagnogley	59
Co, Ni, As, Mn, Fe	Skotsko, jezero Duich	50,51,53	Cu	Anglie, Merseyside	60,63
Cd, Pb, Mn, Fe	Česká republika, rybník Ochoz	54	Cd,Cr,Ni, Cu, Cu	Česká republika, Zlín	61

^a Sedimenty, ^b půdy

noduše konečnou analýzu.

Kombinováním více jednotek s různými typy sorpčních a difuzních gelů lze techniku DGT úspěšně použít ke speciální analýze. Při použití jednotek DGT v sedimentech slouží získaná data k odhadu hmotnostních toků ze sedimentu do okolní vody v pórech a k vytvoření hloubkových profilů. Ze získaných dat je možno matematickými modely určit termodynamické a kinetické konstanty, jako např. distribuční koeficienty kovů charakterizující rozdělení labilních forem kovů mezi tuhou a kapalnou fází v sedimentech a v půdách. V půdách pak umožňuje technika DGT ve srovnání s běžnými postupy používanými k jejich charakterizaci mnohem věrněji odhadnout množství dostupných forem kovů.

Výběr nových sorpčních médií a modifikace sorpčních a difuzních gelů otevírají široké možnosti pro další rozvoj těchto nadějných technik *in situ* a jejich použití pro monitorování znečištění životního prostředí, studium procesů probíhajících v sedimentech, dostupnosti prvků v půdách a celkového koloběhu prvků v životním prostředí.

LITERATURA

- Benjamin M. M.: *Environ. Sci. Technol.* 17, 686 (1983).
- Carignan R., Rapin F., Tessier A.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 2493 (1985).
- Revsbech N. P., Jorgensen B. B., Blackburn T. H.: *Science* 207, 1355 (1980).
- Brendel P. J., Luther G. W.: *Environ. Sci. Technol.* 29, 751 (1995).
- Bersier P. M., Howell J., Bruntlett C.: *Analyst* 119, 219 (1994).
- Taillefert M., Luther G. W., Nuzzio D. B.: *Electroanalysis* 12, 401 (2000).
- Hesslein R. H.: *Limnol. Oceanogr.* 21, 912 (1976).
- Brandl H., Hanselmann K. W.: *Aquat. Sci.* 53, 54 (1991).
- Carignan R.: *Limnol. Oceanogr.* 29, 667 (1984).
- Davison W., Grime G. W., Morgan J. A. W., Clarke K.: *Nature* 352, 323 (1991).
- Davison W., Zhang H.: *Nature* 367, 546 (1994).
- Santschi P., Hohener P., Bendit G., Buchholtz ten Brink M.: *Mar. Chem.* 30, 269 (1990).
- Davison W., Zhang H., Grime G. W.: *Environ. Sci. Technol.* 28, 1627 (1994).
- Harper M. P., Davison W., Tych W.: *Environ. Sci. Technol.* 31, 3110 (1997).
- Dočekalová H., Clarrise O., Salomon S., Wartel M.: *Talanta* 57, 145 (2002).
- Morford J., Kalnejais L., Martin W., Francois R., Karle I. M.: *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 285, 85 (2003).
- Zhang H., Davison W., Ottley C.: *Aquat. Sci.* 61, 354 (1999).
- Mortimer R. J. G., Krom M. D., Hall P. O. J., Hulth S., Stahl H.: *Mar. Chem.* 63, 119 (1998).
- Shuttleworth S. M., Davison W., Taylor J. H.: *Environ. Sci. Technol.* 33, 4169 (1999).
- Hall P. O. J., Aller R.: *Limnol. Oceanogr.* 37, 1113 (1992).
- Mortimer R. J. G., Krom M. D., Boyle D. R., Nishri A.: *Limnol. Oceanogr.* 44, 1802 (1999).
- Davison W., Fones G., Grime G. W.: *Nature* 387, 885 (1997).
- Zhang H., Davison W.: *Anal. Chem.* 67, 3391 (1995).
- Zhang H., Davison W.: *Anal. Chim. Acta* 398, 329 (1999).
- Denney S., Sherrwood J., Leyden J.: *Sci. Total. Environ.* 239, 71 (1999).
- Hamilton-Taylor J., Smith E. J., Davison W., Zhang H.: *Limnol. Oceanogr.* 44, 1772 (1999).
- Alfaro de la Torre M. C., Beaulieu P. Y., Tessier A.: *Anal. Chim. Acta* 418, 53 (2000).
- Giusti L., Zhang H.: *Environ. Geochem. Health* 24, 47 (2002).
- Sangi M. R., Halstead M. J., Hunter K. A.: *Anal. Chim. Acta* 456, 241 (2002).
- Dahlqvist R., Zhang H., Ingri J., Davison W.: *Anal. Chim. Acta* 460, 247 (2002).
- Twiss M. R., Moffet J. W.: *Environ. Sci. Technol.* 36, 1061 (2002).
- Webb J. A., Keough M. J.: *Mar. Pollut. Bull.* 44, 222 (2002).
- Odzak N., Kistler D., Xue H., Sigg L.: *Aquat. Sci.* 64, 292 (2002).
- Peters A. J., Zhang H., Davison W.: *Anal. Chim. Acta* 478, 237 (2003).
- Gimpel J.: Zhang H., Davison W., Edwards A. C.: *Environ. Sci. Technol.* 37, 138 (2003).
- Munksgaard N. C., Parry D. L.: *J. Environ. Monitor.* 5, 145 (2003).
- Dunn R. J. K., Teasdale P. R., Warnken J., Schleich R. R.: *Environ. Sci. Technol.* 37, 2794 (2003).
- Zhang H., Davison W.: *Anal. Chem.* 72, 4447 (2000).
- Zhang H., Davison W.: *Pure Appl. Chem.* 73, 9 (2001).
- Garmo O. A., Royset O., Steiness E., Flaten T. P.: *Anal. Chem.* 75, 3573 (2003).
- Chang L. Y., Davison W., Zhang H., Kelly M.: *Anal. Chim. Acta* 368, 243 (1998).
- Murdock Ch., Kelly M., Chang L. Y., Davison W., Zhang H.: *Environ. Sci. Technol.* 35, 4530 (2001).
- Li W., Zhao H., Teasdale P. R., John R., Zhang S.: *Anal. Chim. Acta* 464, 331 (2002).
- Li W., Zhao H., Teasdale P. R., John R., Zhang S.: *React. Funct. Polym.* 52, 31 (2002).
- Zhang H., Davison W., Gadi R., Kobayashi T.: *Anal. Chim. Acta* 370, 29 (1998).
- Teasdale P. R., Hayward S., Davison W.: *Anal. Chem.* 71, 2186 (1999).
- DeVries C. R., Wang F.: *Environ. Sci. Technol.* 37, 792 (2003).
- Zhang H., Davison W., Miller S., Tych W.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 4181 (1995).

49. Fones G. R., Davison W., Holby O., Jorgensen B. B., Thamdrup B.: *Limnol. Oceanogr.* 46, 982 (2001).
50. Krom M. D., Mortimer R. J. G., Poulton S. W., Hayes P., Davies I. M., Davison W., Zhang H.: *Aquat. Sci.* 64, 282 (2002).
51. Zhang H., Davison W., Mortimer R. J. G., Krom M. D., Hayes P. J., Davies I. M.: *Sci. Total Environ.* 296, 175 (2002).
52. Motelica-Heino M., Naylor Ch., Zhang H., Davison W.: *Environ. Sci. Technol.* 37, 4374 (2003).
53. 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).
54. Diviš P., Dočekalová H., Smetková V.: *Chem. Listy* 97, 1184 (2003).
55. Harper M. P., Davison W., Tych W.: *Aquat. Geochem.* 5, 337 (1999).
56. Harper M. P., Davison W., Zhang H., Tych W.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 2757 (1998).
57. Zhang H., Davison W., Knight B., McGrath S.: *Environ. Sci. Technol.* 32, 704 (1998).
58. Hooda P.S., Zhang H., Davison W., Edwards A. C.: *Europ. J. Soil Sci.* 50, 285 (1999).
59. Davison W., Hooda P. S., Zhang H., Edwards A. C.: *Adv. Environ. Res.* 3, 550 (2000).
60. Zhang H., Zhao Fang-Jie, Sun B., Davison W., McGrath S. P.: *Environ. Sci. Technol.* 35, 2602 (2001).
61. Dočekal B., Smetková V., Dočekalová H.: *Chem. Pap.* 57, 161 (2003).
62. Nowack B., Koehler S., Schulin R.: *Environ. Sci. Technol.* 38, 1133 (2004).
63. Song J., Zhao F., Luo Y., McGrath S. P., Zhang H.: *Environ. Pollut.* 128, 307 (2004).
64. Ure A. M., Quevauviller P., Muntau H., Griepink B.: *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 51, 135 (1993).
65. Gupta S. K., Aten C.: *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 51, 25 (1993).
66. <http://www.dgtresearch.com>, staženo 19.4. 2003.

P. Diviš, H. Dočekalová, and V. Smetková
*(Department of Chemistry and Technology of Environmental Protection, Faculty of Chemistry, University of Technology, Brno): Gel Techniques for *in situ* Measurement in Natural Waters, Soils and Sediments*

The diffusive equilibrium in thin films (DET) and diffusive gradient in thin films (DGT) gel techniques have been shown as a new approach to *in situ* measurements of trace metals and their species in aquatic systems. This review briefly demonstrates the ability of the DET technique to provide information about the depth profiles of solutes in sediment pore water with high resolution. The DGT technique, based on Fick's First diffusion law, is introduced as a robust technique, which is easy to use for *in situ* measurement of metal species in natural waters. The DGT technique uses a simple device, which, after passage through a hydrogel, accumulates solutes on a sorbent, such as Chelex-100, acting as a well defined diffusion layer. By simply controlling the mass transport to the sorbent, it is possible to quantify the accumulated metals by measurement of flux or concentration. The quality of diffusive layer is the major factor in determination of the measured species. Metal ions are preconcentrated *in situ* in the sorbent layer; hence, very low detection limits are possible. The deployment times can vary from 1 h to several months in natural waters. The DGT provides a time-averaged solute concentration and could be used for measuring mean concentrations over a time period. The other parameters of natural waters like temperature, pH and ionic strength do not affect the measurement. When used for assessment of element availability in soils and sediments, the DGT results are interpreted as fluxes from the solid phase to solution. Both the described gel techniques are very useful tools for monitoring of pollution as well as in study of metal availability in soils and sediments and trace metal circulation in the environment.