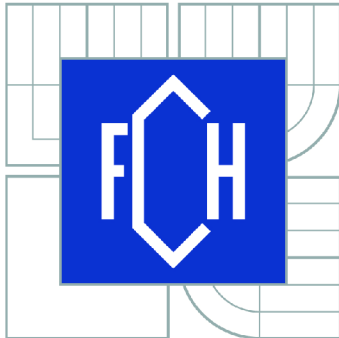


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ
V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

VÝVOJ TECHNIKY DIFÚZNÍHO GRADIENTU V TENKÉM FILMU (DGT) PRO STANOVENÍ RTUTI VE VODNÝCH SYSTÉMECH

DEVELOPMENT OF DIFFUSIVE GRADIENTS IN THIN FILMS TECHNIQUE FOR DETERMINATION OF
MERCURY IN AQUATIC SYSTEMS

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

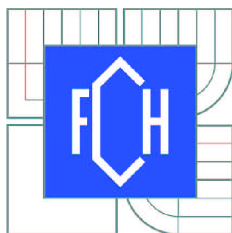
Ing. ROMAN SZKANDERA

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. HANA DOČEKALOVÁ, CSc.

BRNO 2011



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání dizertační práce

Číslo dizertační práce: **FCH-DIZ0040/2010** Akademický rok: **2010/2011**
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí
Student(ka): **Ing. Roman Szkandera**
Studijní program: Chemie a technologie ochrany životního prostředí (P2805)
Studijní obor: Chemie životního prostředí (2805V003)
Vedoucí práce **prof. RNDr. Hana Dočekalová, CSc.**
Konzultanti:

Název dizertační práce:

Vývoj techniky difúzního gradientu v tenkém filmu (DGT) pro stanovení rtuti ve vodných systémech.

Zadání dizertační práce:

1. Vybrat komerční a připravit nové sorbenty pro stanovení rtuti technikou DGT.
2. Připravit sorpční gely a jejich základní testy v technice DGT.
3. Otestovat faktory ovlivňující selektivitu sorpce rtuti na sorpční gely.
4. Otestovat sorpční gely v reálném systému přírodních vod.

Termín odevzdání dizertační práce: 8.5.2011

Dizertační práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu dizertační práce. Toto zadání je přílohou dizertační práce.

Ing. Roman Szkandera
Student(ka)

prof. RNDr. Hana Dočekalová, CSc.
Vedoucí práce

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.9.2008

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Předložená práce obsahuje literární rešerši k tématu rtuť a stanovení rtuti a jejich forem v systému přírodních vod. Stanovení je zaměřeno na použití *in-situ* vzorkovací techniky difúzního gradientu v tenkém filmu a na její vývoj. Jsou popsány stávající sorpční gely používané pro stanovení rtuti technikou DGT a to Duolite GT-73, Chelex-100, Spheron-Thiol. Tato práce rozšiřuje škálu těchto sorbentů o nově připravené sorpční gely, a to Iontosorb AV modifikovaný imidazolem nebo 6-merkaptopurinem a komerčně dostupnou látku oxid titaničitý. Je popsán způsob přípravy sorpčních gelů a jejich základních testů v modelových roztocích rtuti podle předepsaných kritérií DGT Research. Testována byla akumulace rtuti v závislosti na čase, základní test návratnosti rtuti a byla stanovena kapacita sorbentu. Všechny testované sorbenty splnily požadavky základních testů a odchylky u návratnosti rtuti se pohybovaly do 10 %. Zjištěná kapacita jednotlivých sorbentů se pohybovala od 6 do 1,5 $\mu\text{mol.l}^{-1}$ a klesala v pořadí Duolite GT-73 > ISAV-IM > Chelex-100 > Spheron-Thiol > TiO_2 > ISAV-MP. Sorpce rtuti jednotlivými sorbenty byla sledována v modelových roztocích za podmínek vyskytujících se v přírodních vodách. Bylo zjištěno, že iontová síla běžně se vyskytující v přírodních vodách, neovlivňuje stanovení rtuti u žádného ze studovaných sorbentů. Přítomnost chloridů značně ovlivňuje stanovení rtuti pomocí DGT s oxidem titaničitým, a proto tento sorbent není možno doporučit pro stanovení rtuti v mořských vodách. Ze závislosti akumulovaného množství rtuti na pH vyplývá, že všechny sorbenty je možno použít v přírodních vodách v rozpětí pH 4 - 8. Nejvíce je záchyt rtuti ovlivněn přítomností huminových kyselin, obzvláště u iontovýměnných sorbentů obsahujících jiné funkční skupiny než thiolové. Výjimku tvoří oxid titaničitý, u něhož dochází k fyzikální sorpci komplexů kovů s huminovými kyselinami. Kadmium a měď v modelových roztocích v molární rovnováze i nadbytku nejvíce ovlivnily sorpci rtuti na Chelex-100 a Spheron-Thiol.

Po laboratorních testech byly jednotky DGT se studovanými sorbenty použity ke stanovení rtuti v systému přírodních vod řek Jižní Moravy a to Svratky, Jihlavy a Svitavy. Koncentrace rtuti stanovená pomocí DGT jednotek s Duolite GT-73 byla srovnatelná s obsahem rozpuštěné rtuti v říční vodě stanovené přímo metodou AAS.

O řád menší koncentrace rtuti oproti metodě AAS byly nalezeny pomocí DGT se sorbenty Spheron-Thiol a ISAV-MP. Tyto sorbenty váží zřejmě pouze rtuť v labilních komplexech. Toho je možné využít pro speciální analýzu, kdy jsou množství rtuti stanovené Spheron-Thiolem nebo ISAV-MP odečteny od množství rtuti stanovené sorbentem Duolite GT-73. Výsledek udává množství rtuti vázané ve stabilních komplexech, například s huminovými kyselinami. Množství rtuti stanovené v ISAV-IM, Chelexu-100 a TiO_2 je pravděpodobně podíl rtuti vázaný v komplexech ještě slaběji než její podíl stanovený sorbenty Spheron-Thiolem a ISAV-MP.

KLÍČOVÁ SLOVA

rtuť, technika difúzního gradientu v tenkém filmu (DGT), sorbenty, Duolite GT-73, Chelex-100, oxid titaničitý, Iontosorb AV

ABSTRACT

The theoretical part of this doctoral thesis deals with determination of mercury and its species in aquatic systems. Special attention is paid to the use *in situ* sampling technique diffusive gradients in thin films technique (DGT) and its development. Current resin gels used for determination of mercury by DGT technique Duolite GT-73, Chelex-100 and Spheron-Thiol are described. Moreover, new types of resin gels including Iontosorb AV modified by imidazole or 6-mercaptopurine and commercially available titanium dioxide. Preparations of resin gels and their basic tests in model solution according to DGT Research are described. Mercury accumulation in relation to time and basic recovery test were tested and capacity of resins was determined. All tested resins meet the requirements of basic DGT Research tests and relative standard deviations of mercury in recovery tests were lower than 10 %. The sorption capacity of resins varied from 1,5 to 6 $\mu\text{mol.l}^{-1}$ and decreased in following order: Duolite GT-73 > ISAV-IM > Chelex-100 > Spheron-Thiol > TiO_2 > ISAV-MP. Mercury sorption on resins was investigated under conditions similar to those in natural waters. It was found that the ionic strength commonly occurring in natural waters does not affect the determination of mercury. The presence of chlorides significantly affects the determination of mercury using DGT with titanium dioxide and therefore this sorbent can not be recommended for the determination of mercury in sea waters. The accumulated amount of mercury, depending on the pH shows that all the sorbents can be used in natural waters with pH in the range from 4 to 8. Mercury sorption is most affected by the presence of humic acids, especially at ion-exchange resins containing other than thiol functional groups. The exception is titanium dioxide for which physical sorption of humic acid metal complexes is typical. Cadmium and copper in model solutions in the molar balance of the excess mostly influenced the sorption of mercury on Chelex-100 and Spheron-Thiol resins.

After laboratory tests, the DGT units with studied sorbents were used for the determination of mercury in natural waters of South Moravia (Svratka, Jihlava and Svitava river). Mercury concentration determined using DGT units containing Duolite GT-73 resin was comparable to the total dissolved concentration of mercury in river water provided by direct determination using AAS technique. Order of magnitude smaller concentrations than the total dissolved mercury concentration were found using DGT containing Spheron-Thiol and ISAV-MP resins. These sorbents are probably able to capture only mercury present in the form of labile complexes. This can be used for speciation analysis if more DGT units with different resins are deployed together. Subtracting the measured DGT Spheron-Thiol or ISAV-MP concentrations from the DGT Duolite GT-73 concentration, information about the amount of mercury present in the form of stabile complexes can be obtained. The amount of mercury determined after application of DGT units containing ISAV-IM, Chelex 100 or TiO_2 can probably represent the mercury fraction bound in even weaker complexes than fraction determined by Spheron-Thiol and ISAV-MP DGT.

KEYWORDS

mercury, Diffusive Gradients in Thin Films Technique (DGT), resins, Duolite GT-73, Chelex-100, titanium dioxide, Iontosorb AV

SZKANDERA, R. *Vývoj techniky difúzního gradientu v tenkém filmu (DGT) pro stanovení rtuti ve vodných systémech*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 105 s. Vedoucí dizertační práce prof. RNDr. Hana Dočekalová, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem dizertační práci vypracoval samostatně a všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Dizertační práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího dizertační práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Tímto děkuji všem, kteří mi pomohli s realizací mé dizertační práce. Prof. RNDr. Haně Dočekalové CSc. za vedení dizertační práce. Ing. Pavlu Divišovi, Ph.D. za odbornou pomoc a konzultace při měření a zpracování dat. Za pomoc při měření děkuji Ing. Haně Finsterlové. Ing. Tokarovi za odborné rady k vlastnostem a přípravám sorbentů. Dále děkuji laborantkám laboratoře analytické chemie p. Pochopové a Ing. Damborské za půjčování laboratorního skla a chemikálií. Na závěr děkuji své rodině a všem přátelům za podporu.

OBSAH

1. ÚVOD.....	9
2. TEORETICKÁ ČÁST.....	10
2.1. Rtuť	10
2.1.1. Původ rtuti v životním prostředí.....	10
2.1.2. Koloběh rtuti v životním prostředí	12
2.1.3. Toxicita rtuti.....	12
2.2. Stanovení rtuti	13
2.2.1. Metody stanovení rtuti ve vodném prostředí.....	13
2.2.2. Prekoncentrace	14
2.3. Technika difúzního gradientu v tenkém filmu	14
2.3.1. Princip techniky DGT	15
2.3.2. Výpočet koncentrace analytu v měřeném roztoku	16
2.3.3. Difúzní gely v technice DGT	17
2.3.3.1. Polyakrylamidový hydrogel (PAA)	18
2.3.3.2. Agarózový gel (AGA).....	19
2.3.4. Sorpční gely.....	19
2.4. Iontoměniče	19
2.4.1. Charakteristika iontoměničů	19
2.4.2. Příprava iontoměničů	19
2.4.3. Základní skelety pro přípravu specifických iontoměničů	20
2.4.3.1. Styren-divinylbenzenový kopolymer	20
2.4.3.2. Makroporézní perlová celulóza.....	21
2.4.4. Iontoměniče použité v technice DGT pro stanovení rtuti	21
2.4.4.1. Chelex-100	22
2.4.4.2. Spheron-Thiol.....	22
2.4.4.3. Duolite GT-73	23
2.4.4.4. Oxid titaničitý (TiO ₂)	24
2.4.4.5. Silikagel modifikovaný 3-merkaptopropylem	24
2.4.4.6. Iontosorb AV modifikovaný 6-merkaptopurinem.....	25
2.4.4.7. Iontosorb AV modifikovaný imidazolem	26
2.4.5. Iontoměniče (sorbenty) teoreticky vhodné pro stanovení rtuti technikou DGT.....	27
2.4.5.1. R-S-N sorbent.....	27
2.4.5.2. Modifikovaný Reillex TM 425	27
2.4.5.3. 4-VP:DVB sorbenty pro Hg.....	28
2.4.5.4. SOAL-AD sorbent.....	28

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	30
3.1. Chemikálie	30
3.2. Instrumentace	31
3.2.1. AMA 254.....	31
3.2.1.1. Popis přístroje AMA 254	31
3.2.1.2. Měření na přístroji AMA 254.....	33
3.2.2. Atomový absorpční spektrometr s plamenovou atomizací	33
3.2.2.1. Popis přístroje SpectrAA 30.....	33
3.2.2.2. Měření na přístroji SpectrAA 30	34
3.3. Modifikace sorbentu Iontosorb AV 6 – merkaptopurinem (ISAV-MP)	35
3.3.1. Diazotační reakce	35
3.3.2. Kopulační reakce.....	36
3.3.3. Modifikace sorbentu Iontosorb AV imidazolem (ISAV-IM)	37
3.4. Příprava gelů	37
3.4.1. Příprava agarózového difúzního gelu (AGA)	37
3.4.2. Příprava sorpčních gelů s Chelexem-100 a Spheron-Thiolem.....	38
3.4.3. Příprava sorpčního gelu s Duolite GT-73	38
3.4.4. Příprava sorpčních gelů s ISAV-MP a ISAV-IM.....	39
3.4.5. Příprava sorpčního gelu s oxidem titaničitým (TiO ₂)	39
3.5. Ověření funkčnosti techniky DGT	40
3.5.1. Stanovení obsahu rtuti v neexponovaných sorpčních gelech.....	40
3.5.2. Příprava jednotek DGT	40
3.5.3. Příprava modelového roztoku rtuti.....	40
3.5.4. Základní test (test návratnosti)	41
3.5.5. Časová závislost sorpce rtuti v sorpčním gelu	41
3.5.6. Stanovení kapacity disků sorpčních gelů pro rtuť	41
3.6. Vliv faktorů ovlivňujících selektivitu sorpce rtuti na sorpční gely	42
3.6.1. Vliv iontové síly	42
3.6.2. Vliv chloridů	42
3.6.3. Vliv pH.....	42
3.6.4. Vliv huminových kyselin	42
3.6.5. Vliv konkurenčních kovů (Cd,Cu).....	42
3.7. Použití techniky DGT v přírodním prostředí	42
3.7.1. Příprava vzorkovacích stanic	42
3.7.2. Vzorkování	43

4. VÝSLEDKY A DISKUZE	44
4.1. Ověření funkčnosti techniky DGT	44
4.1.1. Stanovení obsahu rtuti v neexponovaný sorpčních gelech.....	44
4.1.2. Základní test (test návratnosti)	44
4.1.3. Časová závislost sorpce rtuti v sorpčním gelu	45
4.1.4. Stanovení teoretické kapacity disků sorpčních gelů pro rtuť	49
4.2. Vliv faktorů ovlivňujících selektivitu sorpce rtuti na sorpční gely	53
4.2.1. Vliv iontové síly	53
4.2.2. Vliv chloridů	54
4.2.3. Vliv pH.....	55
4.2.4. Vliv huminových kyselin	60
4.2.5. Vliv konkurenčních kovů (Cd,Cu).....	61
4.3. Použití techniky DGT v reálném systému přírodních vod.....	63
4.3.1. Svatka u Nosislavi.....	64
4.3.2. Jihlava u Nových Bránic	66
4.3.3. Svitava v Obřanech	68
4.3.4. Shrnutí výsledků vzorkování rtuti v reálném systému přírodních vod	70
5. SOUHRN (ZÁVĚR).....	71
6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	73
7. SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	76
8. SEZNAM PŘÍLOH.....	78
9. PŘÍLOHY.....	79

1. ÚVOD

Rtuť je jedním z prvků, kterým je v posledních desetiletích věnována mimořádná pozornost. Sledování obsahu rtuti a jejich sloučenin, které jsou toxické, vedlo k vývoji nových analytických technik pro stanovení rtuti ve všech složkách životního prostředí. Metody pro stanovení rtuti musí být dostatečně citlivé, protože přirozené obsahy rtuti a jejich sloučenin jsou nízké, pohybují se v jednotkách $\mu\text{g.l}^{-1}$ až ng.l^{-1} . Při analýze tak nízkých koncentrací hrozí nebezpečí kontaminace, ale i ztráty analytu a to již při odběru vzorku. Při odběru, uchování a zpracování vzorku může také docházet ke změnám forem rtuti. Tyto problémy je možné vyřešit tzv. měřením *in situ*, které minimalizuje manipulaci se vzorkem a nedochází tak ke kontaminacím, ztrátám a změnám forem. V poslední době se pro *in situ* měření koncentrací kovů začala s výhodou používat technika difúzního gradientu v tenkém filmu (Diffusive Gradients in Thin films technique, DGT) ¹.

Technika DGT s polyakrylamidovým difúzním gelem a iontoměničem Chelex-100 v sorpčním gelu je dnes běžně používána pro *in situ* stanovení koncentrací kovů v přírodních vodách ². Pomocí techniky DGT je možné měření více než 50-ti vybraných kovů ³. Stanovení rtuti DGT technikou s běžně používaným difúzním gelem však neposkytovalo správné výsledky. Vazba rtuti na polyakrylový difúzní gel znemožňuje jeho použití. Byl proto nahrazen gelem agarózovým. Iontoměnič Spheron-Thiol s thiolovými skupinami vykazoval vyšší afinitu ke rtuti než běžně používaný Chelex-100 a proto byl doporučen pro stanovení rozpustných forem rtuti v přírodních vodách a pórových vodách sedimentů ⁴. Iontoměnič Spheron-Thiol (Lachema a.s.) již v současné době není komerčně dostupný. Proto je cílem disertační práce výběr a příprava nových iontoměničů a testování nových sorpčních gelů vhodných pro stanovení rtuti v přírodních vodách technikou DGT. Při přípravě nových iontoměničů bude použit Iontosorb AV firmy Iontosorb, jako výchozí matrice s vhodnými vlastnostmi, na který bude pomocí diazotační a kopulační reakce navázán 6-merkaptopurin respektive imidazol. Dále bude zkoumána možnost využití komerčně dostupných iontoměničů, které se nemusí upravovat před zakomponováním do gelu. Sorpční gely s obsahem výše zmíněných iontoměničů budou laboratorně testovány podle předpisů firmy DGT Research Ltd., zda splňují jejich předepsané normy a mohou být následně použity pro měření rtuti v přírodních vodách a sedimentech.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Rtuť

Rtuť se v životním prostředí vyskytuje obecně ve třech základních skupenstvích a ve třech oxidačních formách. Elementární rtuť Hg^0 je za normální teploty kapalinou s vysokým bodem varu a nízkým tlakem par. Další formou rtuti jsou anorganické sloučeniny s oxidačním číslem I+, jako je například kalomel Hg_2Cl_2 , a oxidačním číslem II+, např. HgS nebo chlorokomplexy $[\text{Hg}(\text{Cl})]^+$, $[\text{Hg}(\text{Cl})_3]^-$ a $[\text{Hg}(\text{Cl})_4]^{2-}$. Ekotoxikologicky významnou část rtuti v životním prostředí pak tvoří organicky vázaná rtuť, především komplexy s huminovými látkami a dále methylované formy jako methylrtuť CH_3Hg , popř. dimethylrtuť $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ^{5,6}.

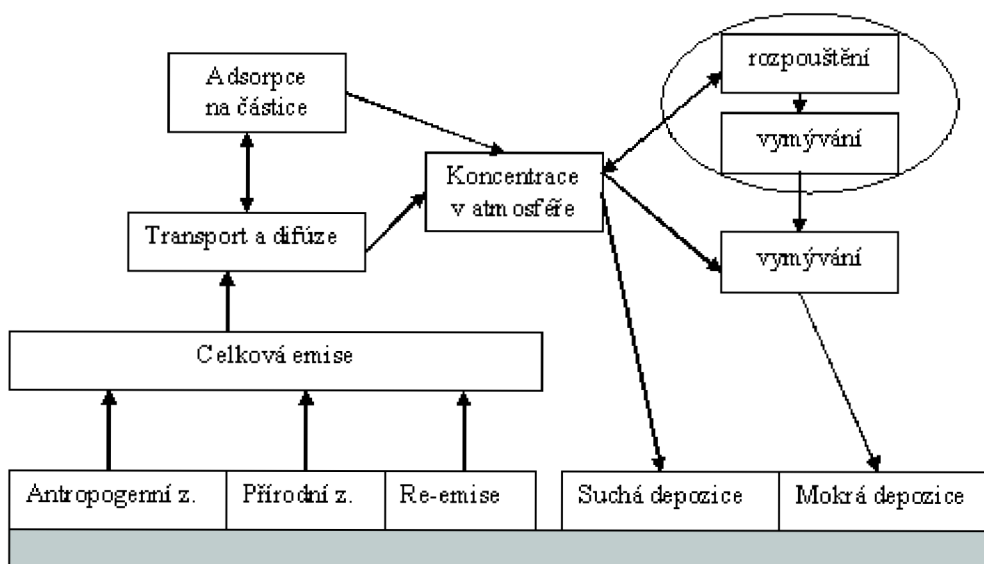
2.1.1. Původ rtuti v životním prostředí

Rtuť v nízkých koncentracích je možno najít v celé biosféře, ve vodách, v horninách, v sedimentech, v půdách i v atmosféře. Nejvýznamnějším přírodním zdrojem je ruda rumělka HgS . Rtuť je ve větších koncentracích přítomná i na některých lokálních minerálních nalezištích a termálních pramenech. Přírodní znečištění rtutí činí pouze přibližně 30 – 40 % celkové rtuti v biosféře, zatímco převážná většina rtuti, tedy více než 60 %, je antropogenního původu.

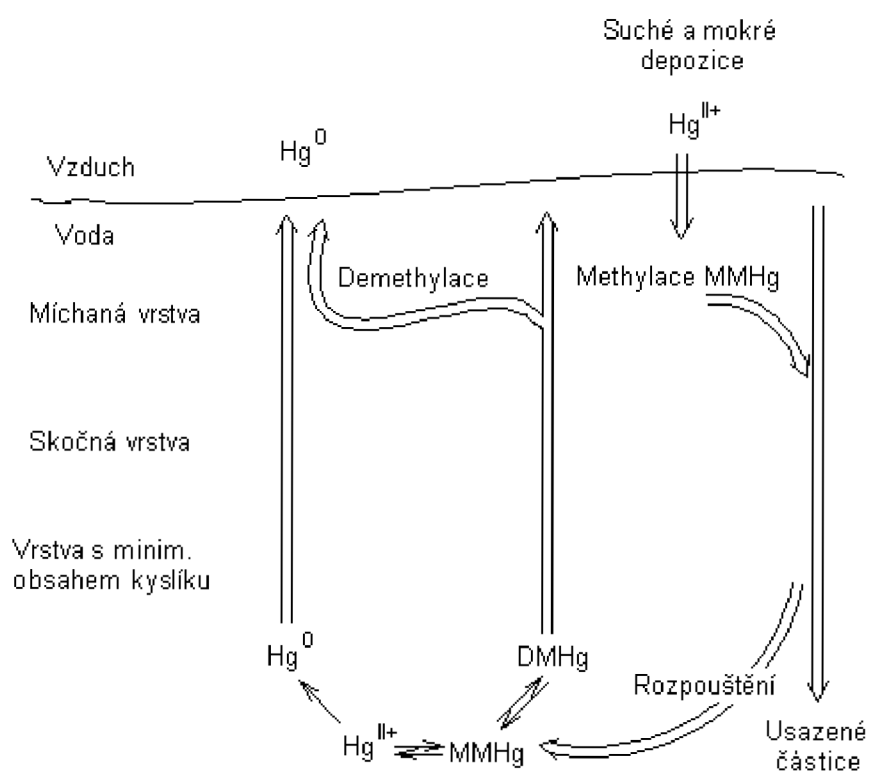
Kromě těžby rumělky se rtuť dostává do životního prostředí také lesními požáry a vulkanickou činností. Přírozenými vstupy rtuti do životního prostředí jsou např. odpar do atmosféry z povrchu oceánů a zvětrávání hornin. Nejvíce uvolňovanou formou rtuti do životního prostředí z těchto přírodních zdrojů je elementární rtuť Hg^0 , následují oxidy, sulfidy, halogenidy a methylrtuť. Přírodní zdroje mají za následek roční emisi rtuti do životního prostředí okolo 1600 tun ⁷.

Hlavními antropogenními zdroji rtuti v životním prostředí jsou průmyslové procesy (výroba látek a přístrojů obsahujících rtuť), těžba a zpracování kovů, spalování ropných produktů a fosilních paliv, chemický průmysl a rtuťnaté pesticidy, od kterých se kvůli toxicitě ustupuje. Výrobky obsahující rtuť, které mohou kontaminovat životní prostředí, jsou baterie, staré latexové a olejové barvy, rozpouštědla, barviva a pigmenty, teploměry a tlakoměry, farmaceutické výrobky a zářivky. Celková emise antropogenní rtuti je zhruba 5000 tun ročně ⁸.

Přírozené pozadí rtuti v přírodních vodách je řádově jen několik setin $\mu\text{g.l}^{-1}$. Poněkud vyšší koncentrace rtuti lze najít v podzemních vodách v důsledku geologického podloží obsahujícího minerál rumělku. Ve splaškových vodách velkých měst může koncentrace rtuti dosahovat až jednotek $\mu\text{g.l}^{-1}$, u průmyslových vod se obsah rtuti pohybuje v jednotkách až stovkách mg.l^{-1} (chemický průmysl) ⁹.



Obr. 1. Mechanismus emise a depozice rtuti. Převzato a upraveno z ¹⁰.



Obr. 2. Koloběh rtuti ve vodě. Převzato a upraveno z ¹¹.

2.1.2. Koloběh rtuti v životním prostředí

Do atmosféry se rtuť uvolňuje hlavně ve formě Hg^0 . Elementární rtuť je velmi málo reaktivní a téměř nerozpustná ve vodě, což má za následek její dlouhodobou přítomnost v atmosféře (poločas setrvání zhruba 1 rok) ⁶. Množství rtuti odstraněné z atmosféry je závislé hlavně na chemicko-fyzikálních procesech probíhajících v atmosféře (oxidačně redukční reakce) způsobujících její rozdělení mezi různé skupenské stavy (plynný, kapalný, pevný - adsorpce na částice) ⁷. Nejnebezpečnější v atmosférických depozicích je oxidovaná forma rtuti Hg^{2+} , která je velmi reaktivní a rozpustná ve vodě. Doba zdržení Hg^{2+} v atmosféře je kratší než 14 dní. Za hlavní oxidant rtuti v atmosféře je možno označit ozón ⁸. Původci redukce jsou pak především chloridy a siřičitany. Mechanismus emise a depozice rtuti je znázorněn na obrázku 1.

Z atmosféry se rtuť do přírodních vod dostává suchou a mokrou depozicí, které s sebou přináší rtuť s oxidačním číslem II^+ (obr. 2). Dvojmocná rtuť se pomocí bakterií může methylovat na monomethylrtuť CH_3Hg^+ (MMHg), která se po vyloučení následně usazuje na dně adsorbovaná na povrch pevných částic ⁵. V anoxické zóně sedimentu se další část rtuti s oxidačním číslem II^+ ukládá do sedimentů ve formě HgS . Určitá část vodních bakterií, přítomných v dnových sedimentech, může methylrtuť dále methylovat na dimethylrtuť $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$. Jelikož dimethylrtuť je těkavou látkou, uvolňuje se do vodního sloupce a následně do atmosféry. Během transportu vodním sloupcem může být dimethylrtuť také demethylována na elementární rtuť, která se rovněž uvolňuje do atmosféry ¹¹.

2.1.3. Toxicita rtuti

Elementární rtuť ve formě par vstupuje do organismu dýchacími cestami. Její akutní otrava je provázená zvracením, průjmami a těžkou stomatitidou. Pokud je působení par elementární rtuti dlouhodobé, je nejvíce postiženým orgánem mozek. Dalšími průvodními projevy je úbytek hmotnosti, zvýšená únava, nechutenství, bolesti hlavy a poruchy trávení ⁶.

Z anorganických sloučenin rtuti s oxidačním číslem II^+ jsou toxikologicky nejvýznamnější HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Hg}(\text{CN})_2$ a $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{HgO}$. Tyto sloučeniny sice nejsou karcinogenní, ale rtuť z nich se váže na aminokyseliny a thiolové skupiny bílkovin a působí jako enzymatický jed. Při dlouhodobé expozici se ukládá v největší míře v ledvinách, které pak bývají nejvíce poškozeny. Rtuť s oxidačním číslem II^+ je sama o sobě nejen jedovatá, ale je i hlavním prekurzorem pro tvorbu velmi toxické methylrtuti. Proto je nutné sledovat její obsah v životním prostředí se zvýšenou pozorností ¹².

Nejedovatější formou v životním prostředí je methyl- a dimethylrtuť. Potvrzuje to případ japonské rybářské vesnice Minamata, kde se otrávil velké množství obyvatel rybím masem (1956). Tyto ryby byly kontaminovány právě organickými sloučeninami rtuti, které se vytvořily chemickými a biochemickými pochody z odpadních vod továrny na výrobu acetaldehydu a vinylchloridu. Sama továrna se ovšem bránila tím, že do vody vypouštěla pouze anorganické sloučeniny rtuti, čemuž odporuje přítomnost organických sloučenin v rybách. Organické sloučeniny rtuti jsou silně bioakumulativní a mají neurotoxické a teratogenní účinky. Celkově jsou projevy otravy podobné jako u anorganicky vázané rtuti. Tzv. Minamatskou nemocí bylo do roku 2001 zasaženo 2265 lidí, z nichž jí 1784 podlehl a zbytek zůstal trvale postižen ^{5,12}.

2.2. Stanovení rtuti

Nutnost monitorovat obsah rtuti a jejích sloučenin v životním prostředí vede k rozvoji nových analytických metod. Tyto metody jsou následně použity v environmentálních studiích a při studiu geochemického cyklu rtuti^{7,13,14,15}. Stanovení rtuti v životním prostředí není jednoduché, neboť se vyskytuje ve velmi nízkých koncentracích. Ve vodním prostředí se tyto koncentrace pohybují v jednotkách $\mu\text{g.l}^{-1}$ až ng.l^{-1} . Ke stanovení takto nízkých koncentrací je nutné použít selektivní a citlivé metody, speciální zařízení^{16,17} a vyloučit nebo alespoň omezit možné kontaminace a ztráty^{18,19}.

2.2.1. Metody stanovení rtuti ve vodném prostředí

Před stanovením rtuti v laboratoři příslušnou analytickou metodou, je nutné vzorek odebrat a případně konzervovat. Při těchto operacích může dojít ke ztrátě rtuti, změně její formy nebo kontaminaci vzorku. Ztráty rtuti při odběru a uchovávání vzorku způsobuje hlavně adsorpce rtuti na stěny vzorkovacích nádob, čemuž se dá zabránit přidávkem konzervačních činidel. Nejčastěji je používána kyselina dusičná^{20,21} a kyselina chlorovodíková v kombinaci s dichromanem draselným^{22,23}.

Odběr a chemická úprava pro stanovení forem rtuti se musí provádět s ohledem na jejich nestálost a zachování poměru ve vzorku. Výběr analytické metody pro stanovení rtuti tak závisí na její formě a obsahu ve vzorku^{24,25,26}.

Nejčastěji se pro stanovení rtuti používá technika generování studených par rtuti (CV-cold vapor) v kombinaci s atomovou absorpční spektrometrií (CV-AAS) nebo atomovou fluorescenční spektrometrií (CV-AFS). Stanovení vyšších koncentrací (mg.l^{-1}) je možné technikou plamenové atomové absorpční spektrometrie F-AAS. Jednouúčelový analyzátor rtuti AMA 254 (Advanced Mercury Analyser) umožňuje přímé stanovení rtuti v pevných, plynných a kapalných vzorcích bez potřeby předchozí chemické úpravy vzorku. Přístroj pracuje na principu techniky generování par kovové rtuti termooxidačním rozkladem vzorku s následným zachycením a obohacením na zlatém amalgamátoru. Metoda dosahuje mimořádně nízké meze detekce stanovení a nezávisí na matici vzorku²⁷.

Sloučeniny rtuti lze stanovovat i pomocí vysokoúčinné kapalinové chromatografie a plynové chromatografie s detekcí pomocí CV-AFS. Pro stanovení specií rtuti v přírodní vodě byla použita i tandemová technika HPLC–UV–CV/HG–AFS. Použít lze i ICP-MS či ICP-OES, která však nedosahuje přijatelné citlivosti pro rtuť²⁸. Popis dalších tandemových technik je zobrazen v tabulce 1.

Tabulka 1. *Kombinované techniky pro speciální analýzu rtuti a detekční limity. Převzato z²⁹.*

Formy rtuti	Separace	Detekce	Detekční limit [$\mu\text{g.l}^{-1}$]		
			Hg (II)	MeHg	Me ₂ Hg
Hg (II), MeHg	GC	ICP-MS	0,26	0,02	-
Hg (II), MeHg	GC	MIP-AES	6,48	1,30	0,21
Hg (II), MeHg	HPLC	CV-AFS	0,01	0,01	-
Hg (II), MeHg	HPLC	ICP-MS	5,20	5,60	-
Hg (II), MeHg	HPLC	CV-AAS	1,13	1,32	-

2.2.2. Prekoncentrace

Prekoncentrace (zakoncentrování) se používá u stanovení sloučenin nebo prvků, jejichž koncentrace v prostředí je pod limitem detekce příslušné metody. Sloučeniny rtuti je možné zakoncentrovat pomocí organických sloučenin (viz. tab. 2).

Tabulka 2. Organické sloučeniny používané k prekoncentraci rtuti. Převzato z²⁹.

Forma rtuti	Organická sloučenina	Zdroj
Hg (II)	Dithioacetátové deriváty	30
Hg (II)	Dithizon	31
Hg (II)	Dithiokarbamátové deriváty	32
Hg (II), MeHg	1,2-bis(o-aminofenylthio)etan	33
Hg celk.	Chelamin	34
Hg celk.	1,5-bis[(2-pyridil)-3-sulfofenylmetylen]thiokarbonohydrazid	35
Hg(II), MeHg	2-merkaptobenzothioazol	36
Hg celk.	6-merkaptopurin	37
Hg(II), MeHg	Diethyldithiokarbamát	38

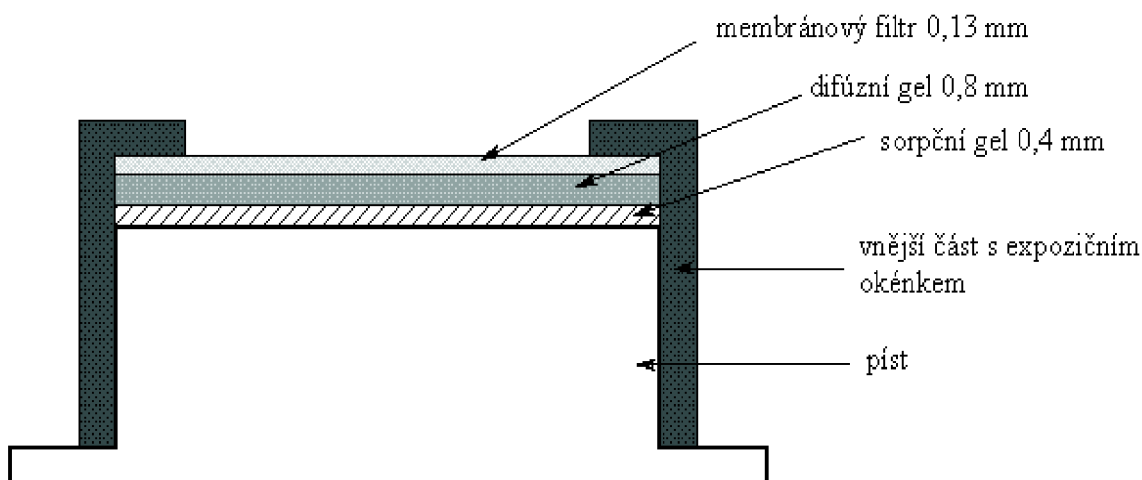
Problémům se ztrátami, kontaminací a prekoncentrací vzorku při manipulaci s ním a po jeho odběru, se lze vyhnout měřením *in situ*. V současnosti, i přes více než desetileté zkušenosti v oblasti *in situ* měření, je možno hovořit pouze o počátcích praktického používání tohoto způsobu měření. Vývoj technik měření *in situ*, optimalizace a jejich ověření je velmi problematické a časově náročné.

Průlomovým krokem v měření *in situ* labilních kovových specií jsou relativně nově vyvinuté vzorkovací gelové techniky, technika difúzní rovnováhy v tenkém filmu (Diffusive Equilibrium in Thin films technique, technika DET) a technika difúzního gradientu v tenkém filmu (Diffusive Gradients in Thin films technique, technika DGT)¹.

2.3. Technika difúzního gradientu v tenkém filmu

Technika difúzního gradientu v tenkém filmu (dále jen DGT) je *in situ* technika zaměřená na vzorkování kovů v přírodních vodních ekosystémech. Jejimi autory jsou Hao Zhang a William Davison z univerzity v Lancastru (UK)¹. Výhodou této techniky je její finanční a technická nenáročnost. Dále pak výborné vlastnosti pro použití ve vodních ekosystémech, nízké riziko kontaminace, vysoká citlivost a spolehlivost.

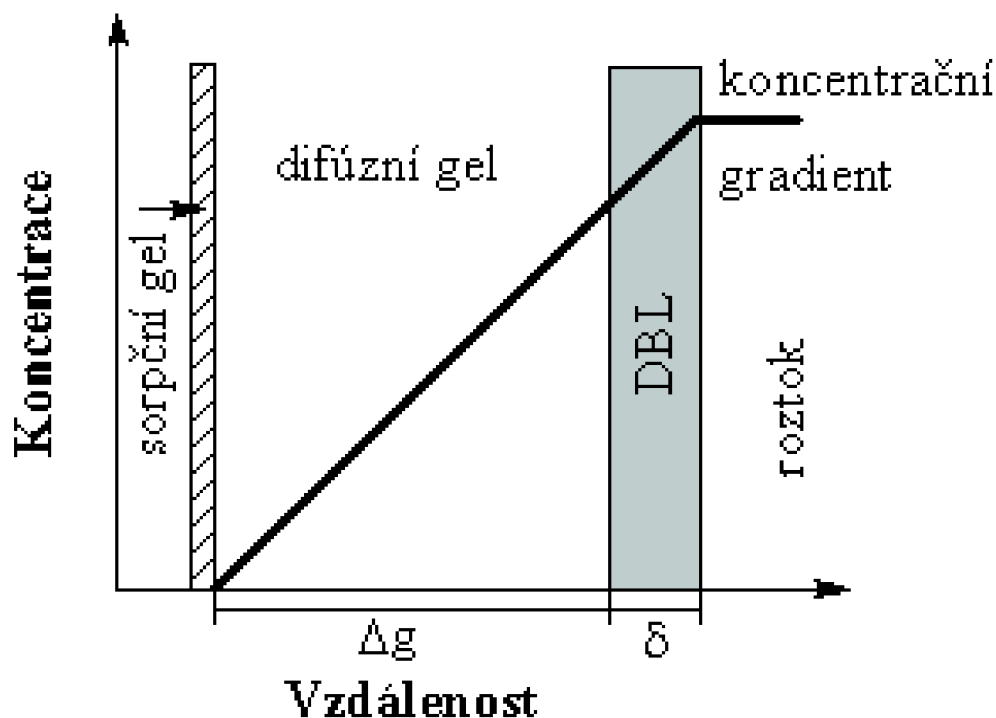
Vzorkovací jednotka DGT pro použití ve vodách má tvar pístu. Obrázek 3 znázorňuje uložení jednotlivých vrstev ve vzorkovací jednotce. Přímo na pístovou část vzorkovací jednotky se pokládá první vrstva polyakrylamidového gelu se zakotveným iontoměničem, tzv. sorpční gel. Ten je překryt vrstvou difúzního gelu (v případě rtuti agarózovým gelem), jehož tloušťka je přesně známá. Horní vrstvu tvoří membránový filtr o velikosti póru 0,45 μm, který zabraňuje mechanickému poškození vrstev gelu během expozice v reálném přírodním ekosystému.



Obr. 3. Řez vzorkovací jednotkou DGT, uložení vrstev gelů a jejich tloušťky. Převzato a doplněno z³⁹.

2.3.1. Princip techniky DGT

Princip techniky DGT je založen na kinetické separaci kovů z roztoku a jejich navázání na specifické skupiny v sorpčním gelu. Difúzní vrstvou gelu (polyakrylamid, agaróza) uzavřeného ve vzorkovací jednotce (pistonu), po ponoření do měřeného roztoku, difundují chemické formy kovů k druhé vrstvě gelu, obsahujícího sorbent. Nejvíce užívaným sorbentem pro stanovení většiny kovů v této technice je Chelex-100, který obsahuje chelatační skupiny kyseliny iminodiacetové. Po průchodu kovů difúzní vrstvou, jsou tyto sorbovány na funkčních skupinách sorbentu do okamžiku nasycení jeho kapacity. Po expozici je sorpční gel eluován nejčastěji kyselinou dusičnou a množství chemických forem kovů je stanoveno některou z metod atomové spektrometrie. V sorpčním gelu se hromadí pouze ty chemické formy kovů, které projdou difúzní vrstvou a jsou schopny se na iontoměnič navázat, čehož je možno využít pro speciální analýzu¹.



Obr. 4. Průřez vrstev gelů ve vzorkovací jednotce při expozici. Převzato a upraveno z².

2.3.2. Výpočet koncentrace analytu v měřeném roztoku

Po ponoření pistonu do roztoku se v difúzním gelu velmi rychle ustaví lineární koncentrační gradient (obr. 4). Zůstává-li tento gradient během času konstantní, je možno použít k výpočtu toku chemických forem kovů z vnějšího prostředí do vzorkovací jednotky

I. Fickův zákon difúze:

$$F = D \frac{dC}{dx} \quad (1)$$

kde F je tok chemických forem kovů ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), D je difúzní koeficient ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) a dC/dx je koncentrační gradient ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-4}$).

Na rozhraní vnějšího roztoku a difúzního gelu se nachází difúzní hraniční vrstva (DBL) o tloušťce δ , která rozšiřuje difúzní vrstvu a projevuje se u roztoků, které nejsou dostatečně míchané. Tok chemických forem kovů potom nabývá tvar:

$$F = D \frac{(C_{DGT} - C')}{(\Delta g + \delta)} \quad (2)$$

kde C_{DGT} je koncentrace chemických forem kovů ve vnějším roztoku ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$), C' je koncentrace chemických forem kovů na rozhraní sorpčního a difúzního gelu ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$), Δg je tloušťka difúzní vrstvy včetně tloušťky filtračního papíru (cm) a δ je tloušťka difúzní hraniční vrstvy (cm).

Za podmínky rychlého navázání chemických forem kovů na sorbent je koncentrace C' rovna nule. Pokud je roztok dostatečně míchan, je tloušťka difúzní hraniční vrstvy δ velmi malá oproti tloušťce difúzní vrstvy, proto ji lze zanedbat a vztah (2) se zjednoduší:

$$F = \frac{DC_{DGT}}{\Delta g} \quad (3)$$

Hmotnostní tok chemických forem kovů je možno definovat jako množství M (g), které prošlo plochou exponované části gelu A (cm²) za čas t (s):

$$F = \frac{M}{At} \quad (4)$$

Množství kineticky labilních forem kovů navázaných v sorpčním gelu popisuje vztah:

$$M = \frac{C_e(V_g + V_e)}{f_e} \quad (5)$$

kde C_e je koncentrace chemických forem kovů v eluátu (g.cm⁻³), V_g je objem sorpčního gelu (cm³), V_e je objem roztoku 1 mol.l⁻¹ kyseliny dusičné (cm³), f_e je eluční faktor, udávající množství chemických forem kovů vyluhovaných v jednom elučním kroku z celkového sorbovaného množství.

Sloučení rovnic (3) a (4) nabízí vztah pro výpočet koncentrace ve vnějším (měřeném) roztoku:

$$C_{DGT} = \frac{M\Delta g}{DtA} \quad (6)$$

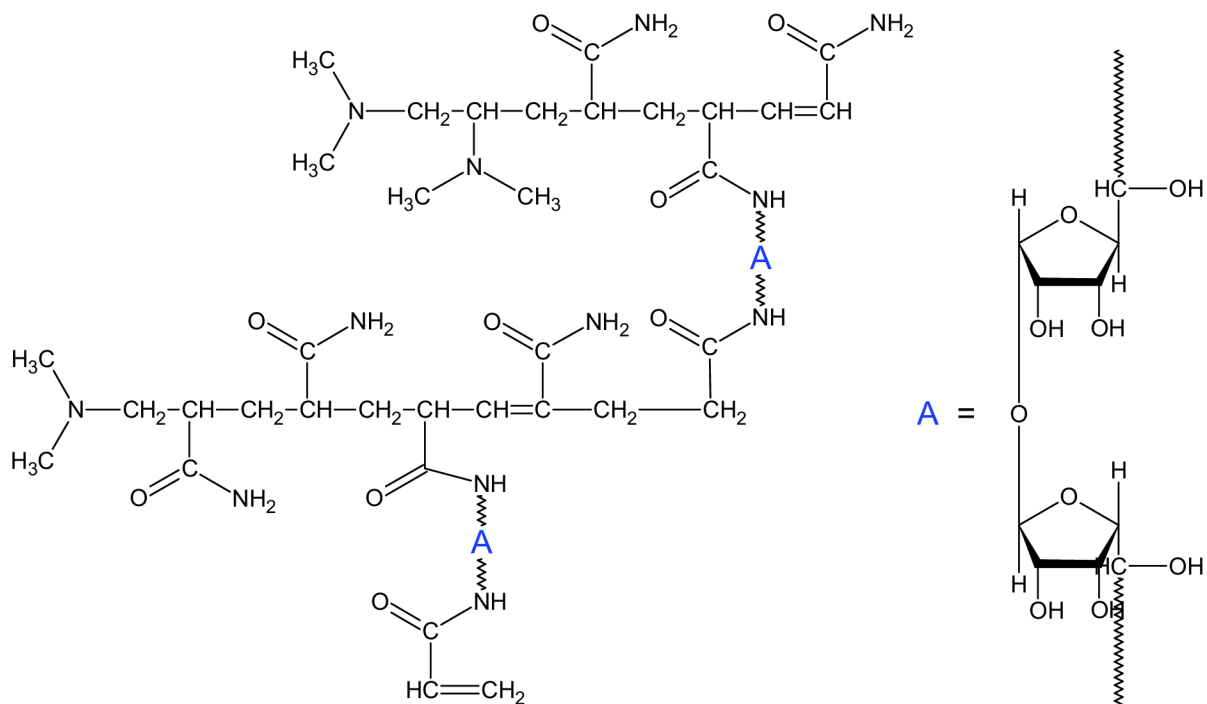
kde M je množství kineticky labilních forem kovů navázaných v sorpčním gelu (g), Δg je tloušťka difúzní vrstvy (cm), D je hodnota difúzního gradientu při teplotě měření (cm².s⁻¹), t je čas expozice pistonu v měřeném roztoku (s) a konečně A je plocha exponované části gelu (cm²)^{2,40}.

2.3.3. Difúzní gely v technice DGT

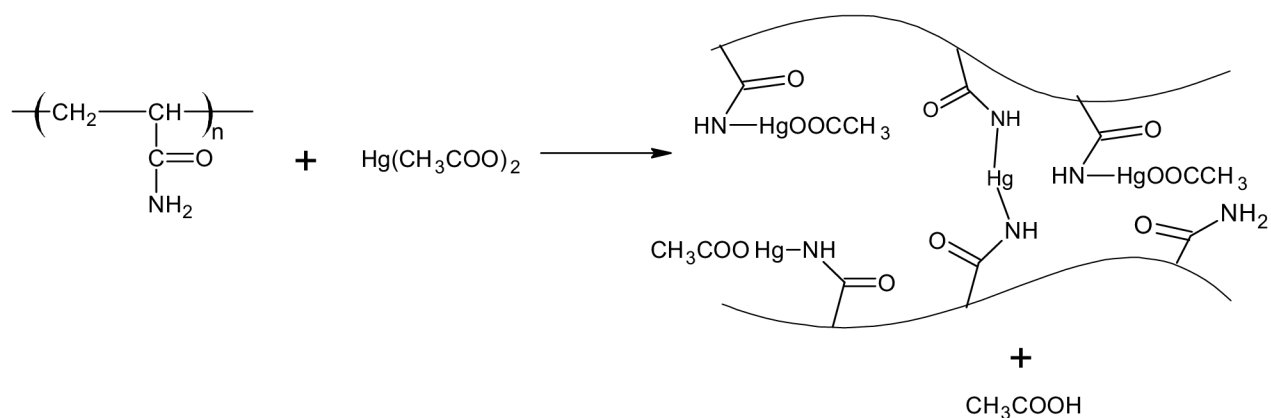
Difúzní gel v technice DGT tvoří prostřední vrstvu ve vzorkovací jednotce pro DGT mezi sorpčním gelem a membránovým filtrem. Slouží jako transportní médium pro chemické formy kovů směrem k sorpčnímu gelu¹. Nejčastěji používaným difúzním gelem je polyakrylamidový hydrogel, ve specifických případech i difúzní gel z agarózy⁴.

2.3.3.1. Polyakrylamidový hydrogel (PAA)

Tento hydrogel je běžně používán k elektroforetickému dělení bílkovin. Obsahuje 95 % vody, a tudíž hodnoty difúzních koeficientů měřených chemických forem kovů jsou velmi podobné hodnotám ve vodě. Připravuje se polymerací monomerního akrylamidu a agarózového síťovadla, ke kterým se přidá katalyzátor reakce TEMED (N,N,N',N' – tetramethylethyldiamin) a iniciátor polymerizace peroxidisíran amonný (NH₄)₂S₂O₈. Volné aminové skupiny v PAA gelu kovalentně váží rtuť a zabraňují tak volné difúzi gelem (obr. 6). Proto bylo pro stanovení rtuti technikou DGT navrženo a ověřeno použití agarózového difúzního gelu ⁴.



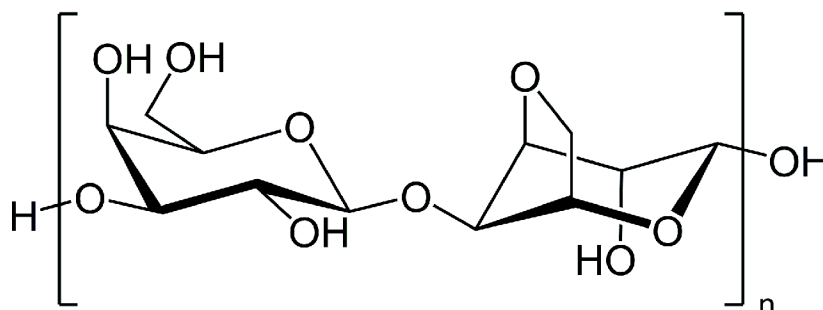
Obr. 5. Schéma řetězců polyakrylamidu spojených agarózovým síťovadlem. Převzato z ².



Obr. 6. Vazba rtuti v polyakrylamidu. Převzato z ⁴¹.

2.3.3.2. Agarózový gel (AGA)

Agaróza je lineární polysacharid složený z opakujících se jednotek agarobiosy (propojená β -D-galaktopyranosa a 3,6-anhydro- α -L-galaktopyranosa). Její rozpouštění v horké vodě je provázeno tvorbou dvojšroubovic, které se po ochlazení asociují do trojrozměrné sítě, propojené vodíkovými vazbami a hydrofobními interakcemi ⁴².



Obr. 7. Vzorec agarózy. Převzato z ⁴².

2.3.4. Sorpční gely

Jako sorpční gel se běžně používá polyakrylamidový hydrogel, ve kterém je imobilizován sorbent, který váže daný analyt. Nejčastěji jsou jako sorbenty využívány různé druhy iontoměničů.

2.4. Iontoměniče

2.4.1. Charakteristika iontoměničů

Iontoměniče jsou gelové disperzní systémy. Disperzním prostředím je vhodné nízkomolekulární rozpouštědlo (voda) a disperzní podíl tvoří polymerní skelet iontoměniče. Tento skelet může být jak povahy organické (měnič např. na bázi celulózy nebo styren-divinylbenzenového kopolymeru), tak anorganické (hlinitokřemičitan). Trojrozměrný skelet je tvořen polymerními řetězci a síťujícími vazbami, jako jsou například vodíkové můstky. Díky tomuto uspořádání jsou polymerní řetězce omezeny v pohybu a při styku s rozpouštědlem se nerozpouštějí.

Přítomnost funkčních skupin je hlavním znakem iontoměničů, který je odlišuje od ostatních typů gelů. Vazba funkční skupiny (např. $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_2$, $-\text{SH}$) může být přímá nebo zprostředkovaná jinou skupinou. Funkční skupiny jsou hlavním dějištěm iontové výměny. Tento proces je nejtypičtější interakcí mezi ionty v roztoku a iontoměniči. Výměnné reakce, jak se tyto procesy označují, probíhají ekvivalentně v zájmu zachování elektroneutrálnosti iontoměniče. Množství přijatých iontů iontoměničem je rovno množství iontů předaných iontoměničem do roztoku ⁴³.

2.4.2. Příprava iontoměničů

Velký vliv na vlastnosti iontoměničů má skelet, na němž jsou chelatotvorné (funkční) skupiny navázány, a způsob přípravy.

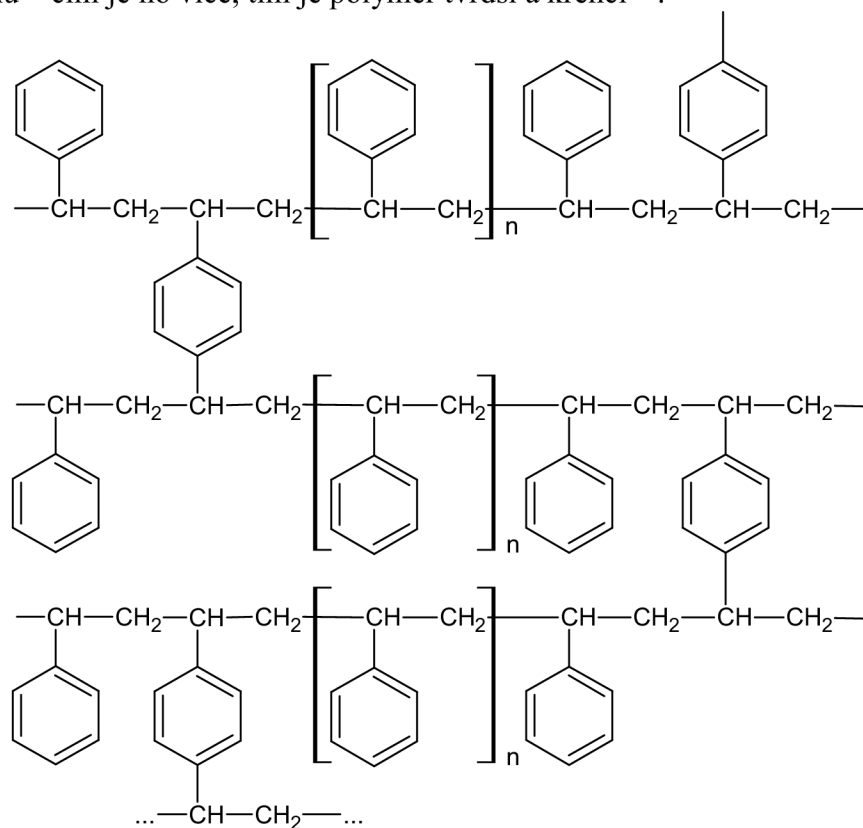
V principu lze připravit iontoměniče podle ⁴⁴ těmito způsoby:

1. Příprava fenolformaldehydového polykondenzátu, v němž se uzavře tuhý roztok obsahující specifické skupiny. Tento měnič iontů má velmi malou výměnnou kapacitu.
2. Kondenzace chelatotvorného činidla, obsahujícího vhodné skupiny (např. $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$), s formaldehydem a činidlem pro zesílení.
3. Substituční reakce (i vícestupňová) vhodných chelatačních skupin na připravený skelet měniče (polykondenzát).
4. Polymerace chelatotvorných činidel s vinylovými skupinami.
5. Do tuhého chlormethylovaného styren-divinylbenzenového kopolymeru (skeletu) je vpravena substituční reakcí chelatotvorná skupina.
6. Substituční reakce chelatotvorné skupiny do kapalného nebo rozpustného polymeru a následné zesílení.

2.4.3. Základní skelety pro přípravu specifických iontoměníčů

2.4.3.1. Styren-divinylbenzenový kopolymer

Tento kopolymer je připravován suspenzní polymerací styrenu a síťovadla divinylbenzenu (DVB) v prostředí vodného roztoku polyvinylalkoholu (PVA). Styren s divinylbenzenem zde tvoří trojrozměrnou síť. DVB tvoří příčné vazby mezi řetězci styrenu. Polymerace probíhá v suspenzi a výsledným produktem jsou kuličky styren-divinylbenzenového kopolymeru, které i po zavedení funkčních skupin nemění svůj tvar. Stupeň zesílení závisí na množství přidaného divinylbenzenu – čím je ho více, tím je polymer tvrdší a křehčí ⁴⁵.



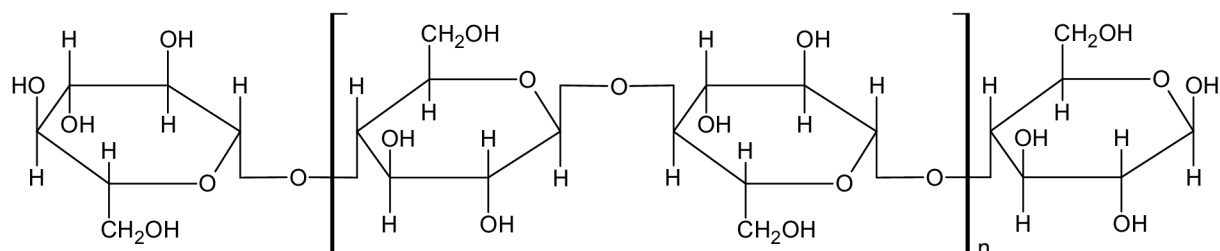
Obr. 8. Styren-divinylbenzen . Převzato a upraveno z ⁴⁵.

2.4.3.2. Makroporézní perlová celulóza

Makroporézní perlová celulóza (obr. 9) byla připravena v Ústavu makromolekulární chemie Akademie věd v Praze v roce 1976, výroba začala o rok později. Poté co byly dokončeny testy jejích vlastností, odborníky v oblasti chromatografických a separačních technik, byla distribuována zákazníkům.

Makroporézní perlová celulóza se připravuje solidifikací xantogenátu celulózy v interním rozpouštědle a následnou regenerací. Takto připravené částičky (perličky) mají heterogenní strukturu, tvořenou krystalickými a amorfními oblastmi polymerních řetězců s průměrným polymeračním stupněm mezi 300 - 500 jednotkami. Efektem těchto heterogenit je mechanická stabilita perlových částic i v případě gelů s velkými póry.

Polymerní struktura makroporézní perlové celulózy je tvořena D-glukopyranosovými jednotkami vázanými beta-glykosidickou vazbou. Přítomné hydroxylové skupiny (-OH) na povrchu celulózových řetězců zaručují vysokou hydrofilitu všech typů Perlozy MT. Volné prostory mezi aglomeráty polymerních řetězců určují makroporozitu perlové celulózy. Vnitřní struktura perliček je stabilizována pouze vodíkovými můstky bez kovalentního zesílení⁴⁶.



Obr. 9. Perlová celulóza. Převzato z⁴⁷.

2.4.4. Iontoměniče použité v technice DGT pro stanovení rtuti

Hlavními kritérii při výběru vhodného iontoměniče jsou jeho selektivita, kapacita, vlivy iontové síly a konkurenčních ligandů. Déle je to funkčnost a stabilita při pH prostředí, v němž se iontoměnič používá.

Tabulka 3 shrnuje doposud popsané užití sorbentů v technice DGT pro stanovení rtuti. V předposledním sloupci je uvedena velikost částic, která je důležitá pro přípravu sorpčního gelu o požadované tloušťce.

Tabulka 3. Přehled použitých iontoměničů pro stanovení rtuti technikou DGT.

Číslo	Název sorbentu	Funkční skupina	Velikost částic [μm]	Zdroj
1.	Chelex-100	-COOH	37-74	48
2.	Spheron-Thiol	-SH	40-63	49
3.	Duolite GT-73 (drcený)	-SH	60-123	50
4.	Silikagel mod. 3-merkaptopropylem	-SH	37-74	51
5.	Iontosorb AV m. 6-merkaptopurinem	-SH	50-80	46
6.	Iontosorb AV m. imidazolem	>NH	50-80	46

2.4.4.1. *Chelex-100*

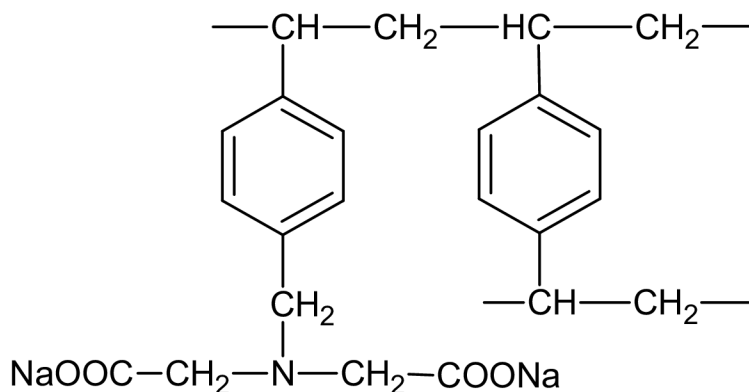
Chelex[®]-100 (Bio-Rad Laboratories) je chelatační iontoměnič, který je vysoce specifický pro sorpci mědi, železa a dalších kovů. Kromě Chelexu-100, určeného pro analytické využití, existují další modifikace pro biotechnologii, či technický Chelex-20 pro odstraňování těžkých kovů z odpadních vod.

Strukturou je Chelex-100 styren-divinylbenzenový kopolymer, obsahující iminodiacetátové skupiny (obr. 10). Selektivita je závislá na pH, iontové síle a formě kovů (komplex, sůl kyseliny nebo zásady). Je stabilní v oblasti pH 2-14. S měnícím se pH se mění struktura Chelexu-100, což může ovlivňovat jeho sorpční vlastnosti.

Množství kationtů přijatých iontoměničem je úměrné množství kationtů z iontoměniče uvolněných. To může mít za následek výkyvy pH v roztoku, v němž se formy kovů nacházejí. Nejčastěji používaná je jeho alkalická forma, kdy jsou vodíky na karboxylech iminodiacetátových skupin nahrazeny sodíkem (draslíkem, amonnými kationty).

Při regeneraci je nejprve pomocí kyseliny chlorovodíkové odstraněna navázaná forma kovu na karboxylu iminodiacetátové skupiny, která je nahrazena vodíkem kyseliny. Poté je vodík vytěsněn alkalickým kovem, například sodíkem z použitého hydroxidu sodného a iontoměnič je převeden do tzv. pracovního stavu⁴⁸.

Chelex-100 je v technice DGT nejčastěji užívaným sorbentem pro stanovení většiny kovů. V porovnání se Spheron-Thiolem se ukázalo, že sorpce rtuti na karboxylové skupiny iontoměniče Chelex-100 v pórové vodě sedimentů je zhruba třikrát menší. Koncentrace rtuti změřená pomocí DGT se Spheron-Thiolem odpovídala celkové koncentraci rtuti měřené v pórové vodě přímo po centrifugaci. Užití Chelexu-100 v technice DGT pro stanovení rtuti v přírodních ekosystémech, kde je většina rtuti vázaná s přírodními ligandy (např. s huminovými kyselinami), je nevyhovující⁵².



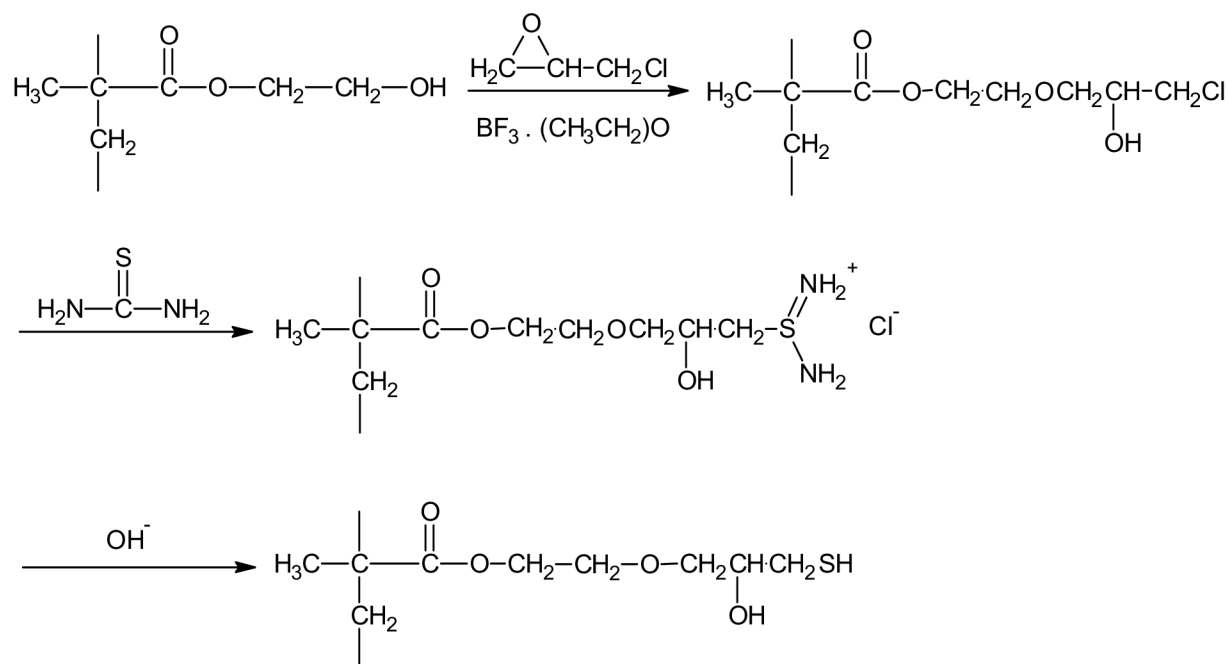
Obr. 10. Vzorec Chelexu-100. Převzato a upraveno z⁴⁸.

2.4.4.2. *Spheron-Thiol*

Spheron je glykolmethakrylátový gel vhodný jako nosič komplexotvorných skupin. Přípravou tohoto gelu se zabývala brněnská firma Lachema v 70. a 80. letech minulého století. Výhodou gelů na bázi Spheronu, jako nosičů komplexotvorných skupin, je jejich hydrofilita, definovaná vysoká porozita, dostatečně velká šířka pórů, malé botnací efekty a vysoká hydrolytická stálost. Navázání dalších postranních řetězců s libovolnými funkčními skupinami, umožňuje vysoký počet hydroxylových skupin ve struktuře Spheronu.

Samotný Spheron–Thiol je vyráběn reakcí uvedenou na obrázku 11. Přítomnost thiolové skupiny předurčuje Spheron–Thiol k selektivitě, zvláště ke kovům, jako jsou například Hg, Sb nebo Pd. Zásadní výhodou tohoto iontoměniče je výhradní vázání chemických forem kovů přes thiolové skupiny, díky tomu nedochází k neselektivní sorpci^{49,53}.

Využitím Spheron-Thiolu pro stanovení rtuti technikou DGT se zabývali H. Dočekalová a P. Diviš⁴. Porovnávali jej s dosud používaným Chelexem-100, kterým se stanovuje většina prvků technikou DGT. Spheron-Thiol na rozdíl od Chelexu-100 obsahuje ve své struktuře již výše zmiňované thiolové skupiny, které jsou velmi selektivní pro rtuť. Bohužel jeho výroba firmou Lachema a.s. byla zastavena a je tedy nutné hledat další sorbenty selektivní pro rtuť.



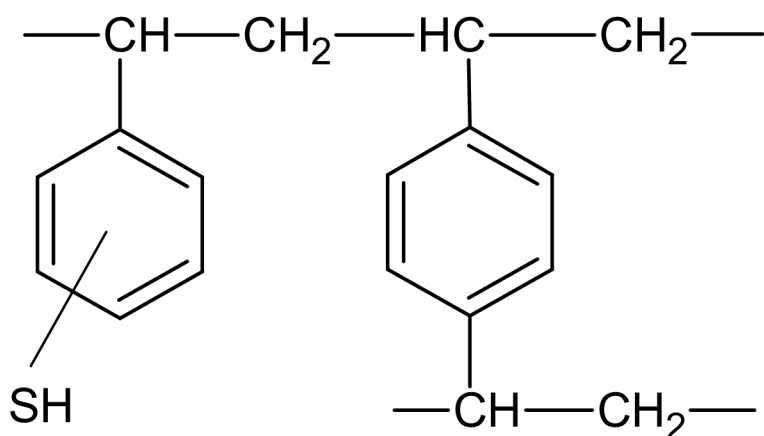
Obr. 11. Příprava Spheron–Thiolu. Převzato z⁵³.

2.4.4.3. Duolite GT-73

Duolite GT-73 je chelatační ionex, který se používá k odstraňování rtuti ze znečištěných vod. Dále může být použit při zkoncentrování rtuti ve vzorku vody pro stanovení, nebo její odstranění, pokud je rušivým elementem při analýze. Jednoznačně nejvyšší selektivitu vykazuje ke rtuti. Klesající selektivita ostatních prvků sorbovatelných Duolite GT-73 klesá v následující řadě: Hg > Ag > Cu > Pb > Ni > Co > Fe > Ca > Na. Duolite GT-73 je stabilní ve většině rozpouštědel a jeho použití je možné v široké škále pH.

Thiolová skupina na styrendivinyl-benzenovém skeletu předurčuje jeho selektivitu ke rtuti^{50,54}. Jeho předpokládaná chemická struktura je na obrázku 12.

Aplikací Duolite GT-73 v technice DGT se zabývali P. Diviš a kol.⁵⁵. Dospěli k závěru, že fyzikální a chemické vlastnosti iontoměničů Duolite GT-73 a Spheron-Thiolu jsou srovnatelné. Jediným problémem při aplikaci Duolite GT-73 v technice DGT je jeho velikost částic. Pro přípravu sorpčního gelu je nutné Duolite GT-73 nadrtit a sítováním oddělit použitelnou frakci iontoměniče, což sebou nese riziko kontaminace.



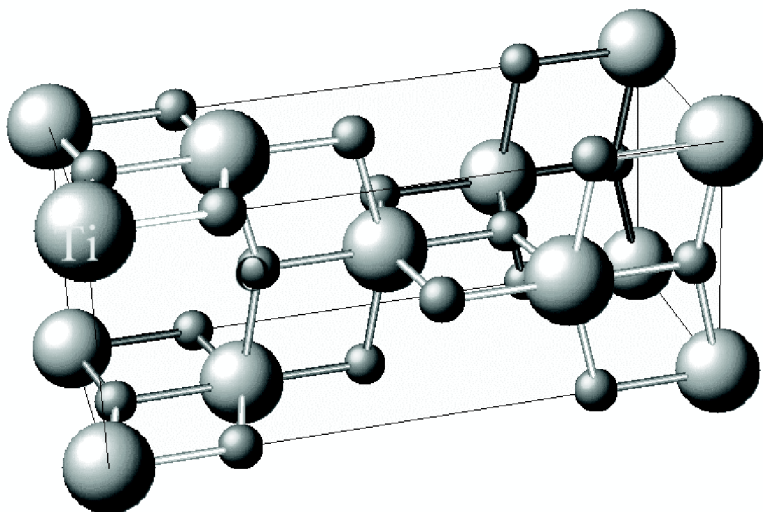
Obr. 12. Duolite GT-73. Převzato a upraveno z ⁴³.

2.4.4.4. Oxid titaničitý (TiO₂)

Oxid titaničitý se v přírodě vyskytuje ve třech modifikacích – rutil, anatáza a brookit. Nečastěji používaný je rutil v práškové formě (titanová běloba). Mezi významnější vlastnosti oxidu titaničitého patří schopnost rozkladu bojových otravných látek a fotokatalytická detoxikace ⁵⁶.

V práci ⁵⁷ byl použit jako sorbent k zakoncentrování vybraných lanthanoidů pro jejich stanovení pomocí ICP-AES. Amorfni hydratovaná forma oxidu titaničitého byla ve studii ⁵⁸ použita k adsorpci kationtů Mn^{II}, Fe^{III}, Cu^{II} a Pb^{II}, kdy adsorpční kapacita zvláště pro olovnatý kationt byla, oproti jiným zkoumaným formám oxidu titaničitého, výrazně vyšší.

V technice DGT byl použit sorbent na bázi oxidu titaničitého MetSorbTM ⁵⁹ v roce 2010 W. Bennettem a kol. ⁶⁰. Tato práce se zabývala stanovením As^{III}, As^V, Se^{IV} a Se^{VI}.

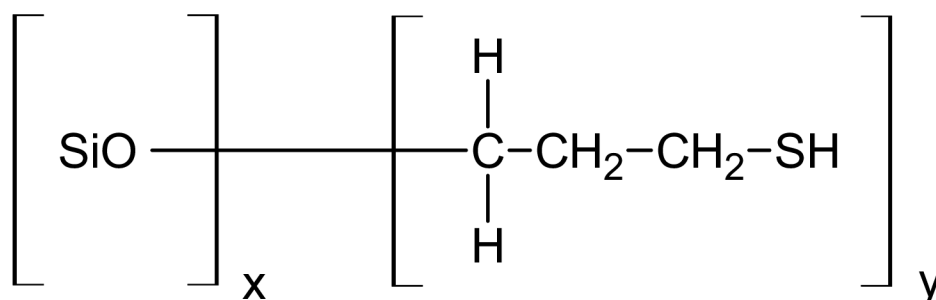


Obr. 13. Oxid titaničitý – anatáza. Převzato a upraveno z ⁶¹.

2.4.4.5. Silikagel modifikovaný 3-merkaptopropylem

Stanovením organicky vázané rtuti (methylrtuti MeHg) se zabývali ve své práci O. Clarisse a H. Hintelmann ⁵¹. Jako sorbent v technice DGT použili silikagel modifikovaný

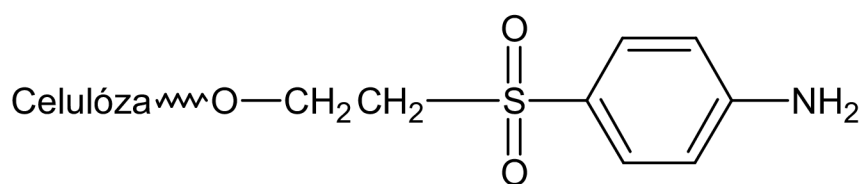
3-merkaptopropylem (obr. 14). MeHg vyloužili ze sorpčního gelu pomocí thiomochoviny, zakoncentrovali na tuhém sorbentu, separovali pomocí plynové chromatografie a kvantifikovali technikou ICP-MS.



Obr. 14. Silikagel modifikovaný 3-merkaptopropylem. Převzato z ⁶².

2.4.4.6. Iontosorb AV modifikovaný 6-merkaptopurinem

Iontosorb AV je komerčně vyráběný sorbent pro náplň do kolon pro afinitní chromatografii. Vyrábí se v různých velikostech částic od 30 do 500 μm. Jeho výhodou je možnost modifikace, například pomocí diazotačních a kopulačních reakcí, a tedy přípravy nových sorbentů. Strukturně je Iontosorb AV aminoaryl – β – ethylsulfonová skupina na flexibilním řetězci (obr. 15), který je označován jako makroporézní perlová celulóza (Perloza MT).



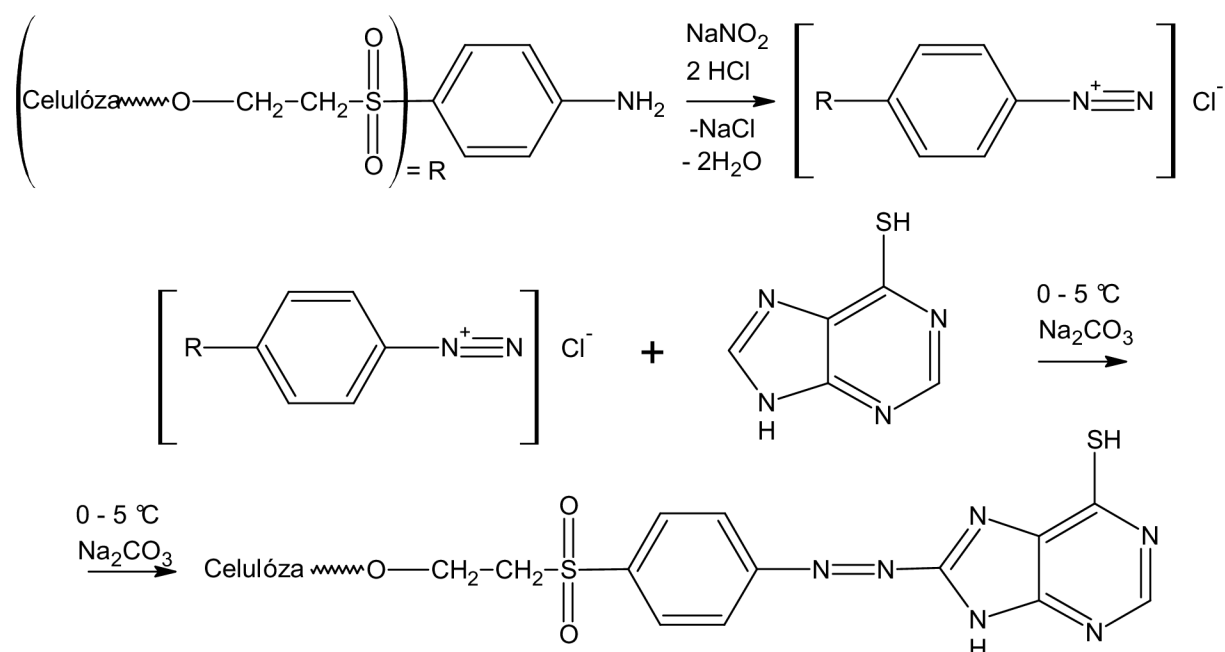
Obr. 15. Iontosorb AV. Převzato z ⁴⁶.

Diazotace je reakce aromatických aminů s kyselinou dusitou v kyselém prostředí. Vznikají relativně stabilní arendiazoniové soli. Reakce probíhá selektivně i v přítomnosti řady substituentů na aromatickém jádře.

Arendiazoniové soli, vzniklé diazotační reakcí, reagují s aktivovanými aromatickými sloučeninami (fenoly, arylaminy) za vzniku barevných azosloučenin. Tato reakce se označuje jako kopulační. Je to v podstatě typická aromatická elektrofilní substituce, kdy kladně nabitý diazoniový ion reaguje jako elektrofil s aromátem, který je bohatý na elektrony. Reakce probíhá do polohy *para*, pokud je však obsazená, tak do polohy *ortho*. Produkty azokopulací jsou široce využívány v barvářském průmyslu ⁶³.

Úspěšně modifikovaný Iontosorb (obr. 16) byl z hlediska obsahu funkčních skupin a možností využití v technice DGT popsán v práci ⁶⁴. Produkt kopulace má tmavě oranžovou barvu. Iontosorb AV může být dodáván s příměsí konzervačního činidla, které je nutné před diazotací odstranit. Kvalitativně, pomocí infračervené spektrofotometrie, bylo prokázáno, že se v produktu kopulace nacházejí thiolové skupiny, jejichž obsah byl stanoven jodometrickou titrací.

V technice DGT byl modifikovaný produkt vyzkoušen v laboratorních podmínkách, kde v základním testu i v testu akumulace v závislosti na čase (podle předpisů DGT Research Ltd.) splnil požadované charakteristiky. Jediným problémem byla příprava sorpčního gelu, při které modifikovaný produkt tvořil s polyakrylamidem shluky a nebylo jej tak možné rovnoměrně dávkovat do formy. Tento problém byl vyřešen nahrazením polyakrylamidu agarózou.

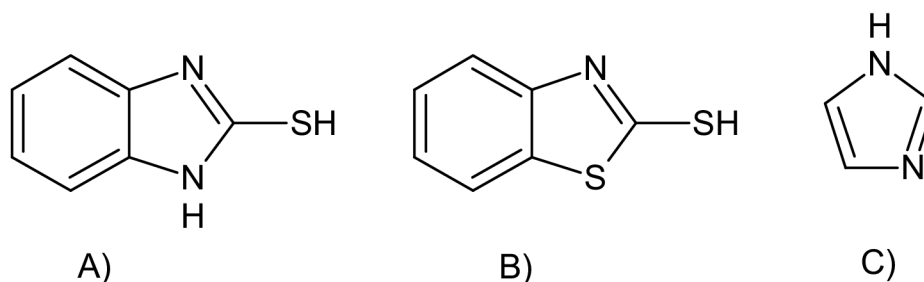


Obr. 16. Kopulační a diazotační reakce. Převzato a upraveno z ^{63,64}.

2.4.4.7. Iontosorb AV modifikovaný imidazolem

Podobně jako v předchozí kapitole se postupovalo při modifikaci Iontosorbu AV pomocí imidazolu. Principiálně byla tato možnost popsána spolu s dalšími variantami v článku ⁶⁵ (viz. obr. 17).

Produkt kopulace měl tmavě červenou barvu. Nebyl charakterizován, ale ihned vyzkoušen v technice DGT pro stanovení rtuti v laboratorních podmínkách, kde splnil požadavky DGT Research Ltd. Jeho implementace do polyakrylamidu i agarózy byla bezproblémová.



A) 2-mercaptobenzimidazol, B) 2-mercaptobenzthiazol, C) imidazol

Obr. 17. Chemické sloučeniny vhodné k navázání na Iontosorb AV. Převzato z ⁶⁵.

2.4.5. Iontoměnič (sorbenty) teoreticky vhodné pro stanovení rtuť technikou DGT

Na trhu se v současné době objevují nové sorbenty specifické pro rtuť, jejichž potřeba plyne z neustále vyšší kontaminace životního prostředí. Jedním z účelů těchto sorbentů je například odstranění rtuť z vody. V technice DGT zatím tyto nové sorbenty nebyly vyzkoušeny a optimalizovány, ale skýtají pro ní určitý potenciál.

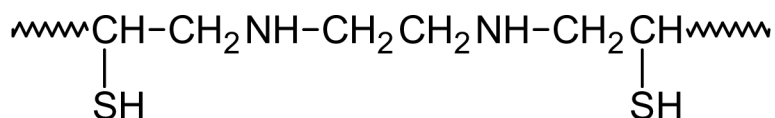
Vybrané sorbenty jsou popsány v následujících podkapitolách. V tabulce 4 jsou uvedeny další sorbenty užívané pro sorbování rtuť a jejich funkční skupina specifická pro rtuť.

Tabulka 4. Přehled sorbentů specifických pro rtuť.

Číslo	Popis (název) sorbentu	Funkční skupina	Zdroj
1.	R-S-N sorbent	-SH, >NH	66
2.	Modifikovaný Reillex™ 425	-NH ₂	67
3.	4-VP:DVB sorbent	-NH ₂	68
4.	SOAL-AD sorbent	libovolná	69

2.4.5.1. R-S-N sorbent

Ve struktuře tohoto sorbentu se vyskytují thiolové i aminoskupiny, což jej předurčuje k selektivní sorpci rtuť. Sorpce konkurenčních kovů (Ca²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺) přítomných v roztoku společně se rtuť v oxidačním stavu Hg²⁺ byla zanedbatelná. Nasorbované množství rtuť sorbentem se zvyšuje s rostoucím pH, což zřejmě způsobují lehce bazické atomy síry. Příprava této sloučeniny byla realizována reakcí glycidylmethakryláto-divinylbenzenového sorbentu s thiomocovinou a ethylendiaminem.

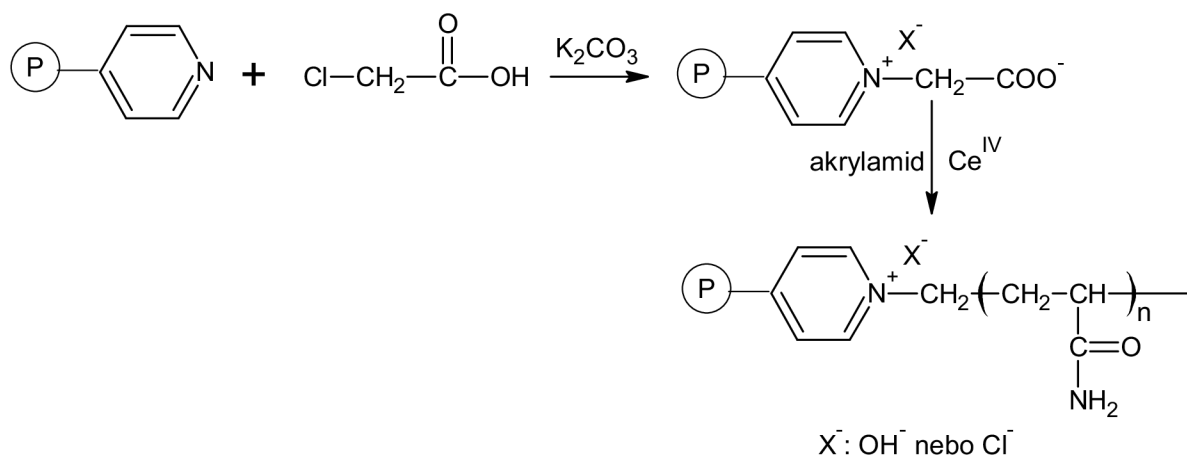


Obr. 18. R-S-N sorbent. Převzato z⁶⁶.

2.4.5.2. Modifikovaný Reillex™ 425

Modifikace sorbentu Reillex™ 425 Polymer (4-vinylpyridin zesítěný divinylbenzénem) se skládala z těchto reakcí: kvaternizace aromaticky vázaného dusíku pomocí kyseliny chloroctové a uhličitany draselného, substituce karboxylu polyakrylamidem za přítomnosti kationtů Ce^{IV}, které urychlují reakci. Viz. obr. 19.

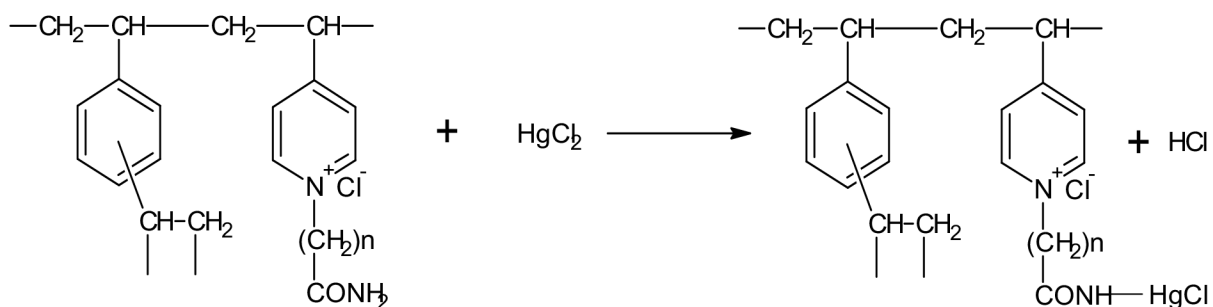
Takto připravený sorbent je vysoce selektivní pro záchyt rtuť v porovnání s jinými kationty. Je možné jej regenerovat teplou kyselinou octovou a následným promytím v nadbytku vody⁶⁷.



Obr. 19. Modifikace sorbentu ReillexTM 425. Převzato a upraveno z ⁶⁷.

2.4.5.3. 4-VP:DVB sorbenty pro Hg

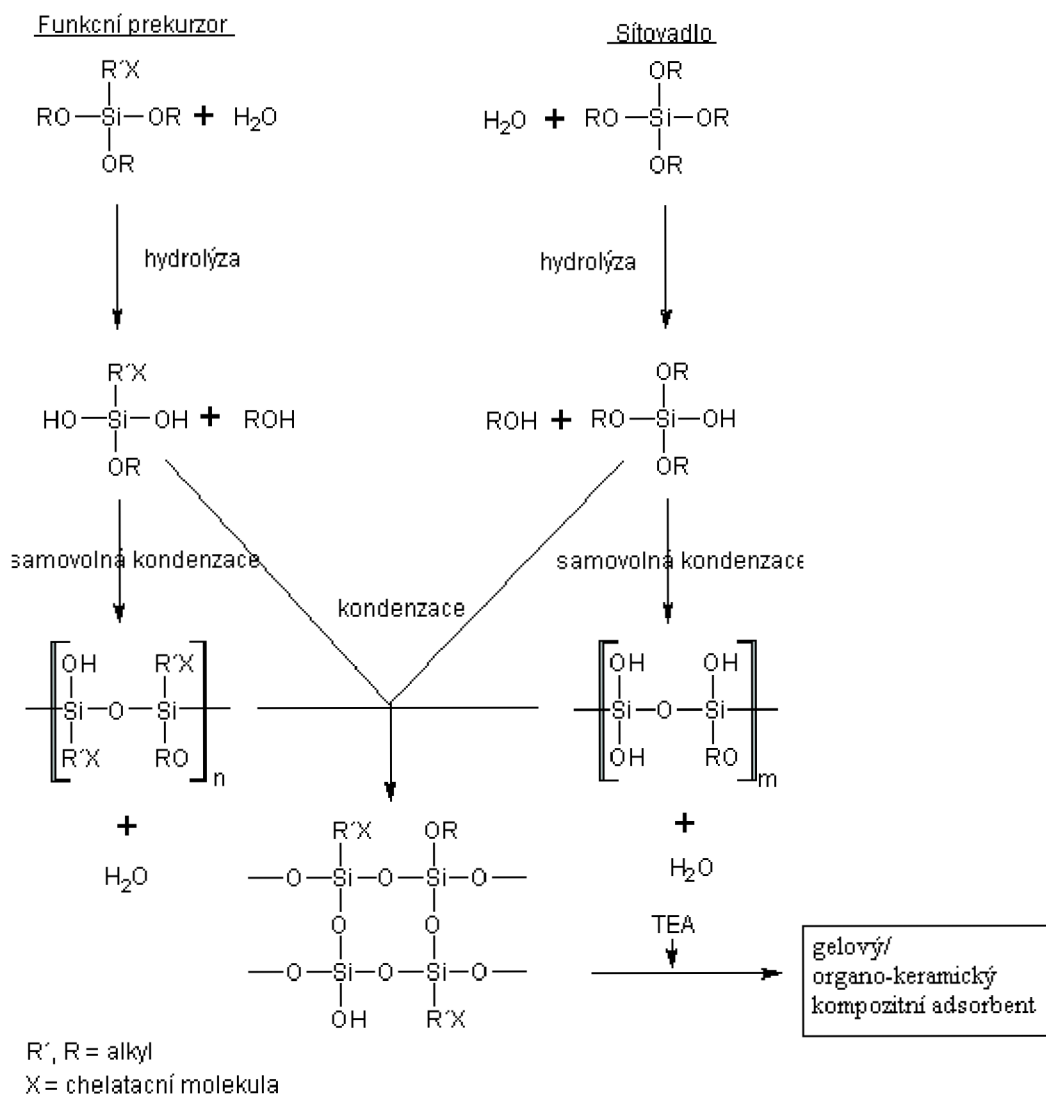
Tyto sorbenty byly připraveny nukleofilní substitucí (n=1) 2-chloracetamidu na pyridinové matrici a nukleofilní adicí (n=2) akrylamidu (pyridinová matrice) (4-VP) na protonovaný styren-divinylbenzenový kopolymer (DVB). Oba vykazují v podstatě podobné vlastnosti z hlediska sorpce rtuti. Předpokládaná vazba rtuti na funkční skupinu sorbentu je zobrazena na obrázku 20 ⁶⁸.



Obr. 20. Reakce 4-VP:DVB sorbentu s chloridem rtuťnatým. Převzato z ⁶⁸.

2.4.5.4. SOAL-AD sorbent

Sorbent byl připraven hydrolysou 3-merkaptopropylmethoxysilanu s tetraethoxysilanem (síťovadlo) a následnou kondenzací v kyselém prostředí za přítomnosti ethanolu. Takto připravený sorbent vykazuje velkou sorpční kapacitu pro rtuť ⁶⁹.



Obr. 21. *Soal-Ad sorbent*. Převzato a upraveno z ⁶⁹.

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Chemikálie

Chemikálie, které jsou uvedeny níže, byly čistoty *p.a.* a vyšší.

K přípravě nových sorbentů byly použity tyto chemikálie:

- Iontosorb AV 50 (50 - 80 μm), IONTOSORB, Ústí nad Labem, ČR
- 6-merkaptopurin, Fluka, Buchs, Švýcarsko
- imidazol, Sigma-Aldrich GmbH, SRN
- kyselina chlorovodíková 35%, ML Chemica, Troubsko, ČR
- dusitan sodný, Lachema a.s., Brno, ČR
- uhličitan sodný, Lachema a.s., odštěpený závod Neratovice, ČR

Pro přípravu difúzních a sorpčních gelů byly použity:

- akrylamid 40%, Merck, Darmstadt, SRN
- agarózové síťovadlo 2%, DGT Research Ltd., Lancaster, UK
- N,N,N',N'-tetramethylendiamin (TEMED), Sigma-Aldrich GmbH, SRN
- peroxosíran amonný, Sigma-Aldrich GmbH, SRN
- agaróza, Merck, Darmstadt, SRN
- Chelex-100 (200 – 400 μm), Biorad Laboratories, Hercules, USA
- Duolite GT-73 (60 - 123 μm), Supelco, Bellefonte, USA
- Spheron-Thiol (40 – 63 μm), Lachema Brno, ČR
- oxid titaničitý ($\leq 44 \mu\text{m}$), anatáza, Sigma-Aldrich GmbH, SRN

Pro testování gelů v technice DGT v modelových roztocích byly použity:

- standardní roztoky Hg, Cu, Cd $1,000 \pm 0,002 \text{ g.l}^{-1}$ (stabilizované 2% kyselinou dusičnou), Analytika, Praha, ČR
- kyselina dusičná 65%, Penta výrobní divize Chrudim, ČR
- dusičnan sodný, Lachema a.s., Brno, ČR
- hydroxid sodný, Merci s.r.o., Brno, ČR
- chlorid sodný, Lachema a.s., Brno, ČR
- směs huminových kyselin, Prod. Num. 53680, Fluka, Buchs, Švýcarsko

Dále byly použity tyto chemikálie:

- dichroman draselný, Lachema a.s., Brno, ČR
- ethanol 96%, ML Chemica, Troubsko, ČR

Pro ředění a k přípravě roztoků byla použita ultračistá voda, připravena přístrojem Milli-Q Academic, vyrobeným firmou Millipore. Specifická vodivost této vody byla $0,055 \mu\text{S.cm}^{-1}$.

3.2. Instrumentace

Při práci bylo použito toto přístrojové vybavení:

- jednoúčelový atomový absorpční spektrometr AMA 254, Altec, ČR
- plamenový atomový absorpční spektrometr SpectrAA 30, Varian, Austrálie
- kyslík – tlaková láhev (technický, čist. 2.5)
- acetylén – tlaková láhev (pro plamenovou fotometrii, čist. 2.6)
- analytický síťovací stroj AS 200 digit (Retsch, Haan, SRN)
- pH metr WTW 320, Weilheim, SRN
- analytické váhy, Denver Instruments, SRN
- míchačka Heidolph Hei-Standard, Schwabach, SRN
- orbitální třepačka, MS2 Minishaker, IKA, Staufen, SRN
- mikropipety Biohit, Helsinky, Finsko
- sušárna model 500, Memmert, SRN
- ultrazvuková lázeň, Powersonic PSO 3000 A, Straubehhardt, SRN
- laboratorní třepačka, Sklářny Kavalier a.s., ČR

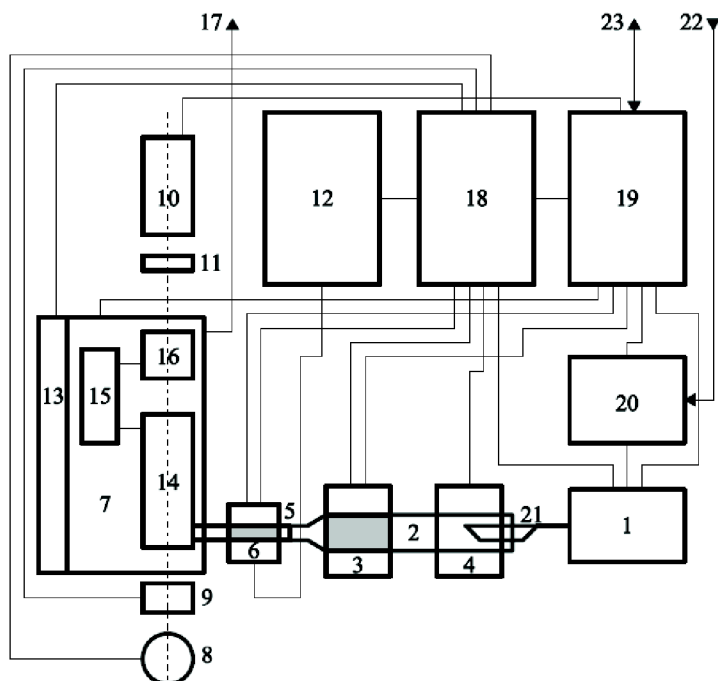
3.2.1. AMA 254

3.2.1.1. Popis přístroje AMA 254

AMA 254 je jednoúčelový atomový absorpční spektrometr pro stanovení rtuti. Principem je generování par kovové rtuti s následným zachycením a obohacením na zlatém amalgamátoru. Je možné stanovit pouze celkový obsah rtuti v kapalných a pevných vzorcích bez chemické úpravy.

Dávkovací zařízení (1) a dávkovací lodička (21) slouží k zavádění vzorku do přístroje. Vstupní část spalovací trubice (2) slouží pro termický rozklad vzorku pomocí spalovací pece (4). Druhá část spalovací trubice je vyplněna katalyzátorem, který je vyhříván na konstantní teplotu cca 550 °C, pomocí katalytické pece (3).

Amalgamátor (5) slouží pro zachycení rtuti z proudu plynných produktů rozkladu vzorku. Zachycená rtuť je uvolněna ohřevem pomocí vypuzovací pece (6). Blok měřících kyvet vyhříváný topným elementem (13) na teplotu 120 °C, obsahuje dvě sériově uspořádané kyvety. Délky první (14) a druhé kyvety (16) jsou v poměru 10:1. Mezi tyto kyvety je zapojena zpoždovací nádobka (15), která je umístěna mimo optickou osu přístroje. Objem zpoždovací nádoby je delší než měřící kyveta (14). Zdrojem záření je nízkotlaká rtuťová výbojka (8), která může být zastíněna clonou (9). Součástí detektoru (10) je interferenční filtr (11), který izoluje spektrální čáru rtuti 253,65 nm. Chladicí čerpadlo (12) slouží k urychlení chladnutí amalgamátoru po vypuzení rtuti. Analogová elektronika (18) obsahuje zdroj pro rtuťovou výbojku, napájecí zdroje pro digitální část a výkonové spínače pro pece a ostatní akční členy. Digitální část (19) obsahuje kromě číslicových obvodů A/D převodník a měřící zesilovače detektoru a čidel. Sériová komunikace (23) umožňuje komunikaci s PC. Celým přístrojem trvale protéká kyslík, od vstupu (22) až po výstup (17). Průtok kyslíku je udržován na konstantní hodnotě pomocí regulátoru průtoku (20). Hodnoty nejdůležitějších parametrů a části přístroje jsou popsány v tabulce 5.



Obr. 23. Blokové schéma přístroje AMA 254. Převzato z²⁷.

1 dávkovací zařízení	9 clonka	17 vstupní kyslík
2 spalovací trubice	10 detektor	18 analogová elektronika
3 katalytická pec	11 interferenční filtr	19 mikropočítač 8051
4 spalovací pec	12 chladicí čerpadlo	20 regulátor průtoku kyslíku
5 amalgamátor	13 topení bloku měř. kyvet	21 dávkovací lodička
6 vypuzovací pec	14 delší měř. kyveta (2. rozsah)	22 vstup kyslíku
7 blok měřicích kyvet	15 zpožďovací nádobka	23 komunikace s PC
8 rtuťová výbojka	16 kratší měř. kyveta (1. rozsah)	

Tabulka 5. Základní parametry přístroje AMA 254. Převzato z²⁷.

Uspořádání	jednopaprskový přístroj, sériové uspořádání měřicích kyvet
Zdroj záření - vlnová délka	nízkotlaká Hg výbojka 253,65 nm
Detektor - mez detekce - přesnost měření	křemíková UV dioda 0,01 ng Hg < 1,5 %
Nosný plyn - vstupní tlak - průtok	Kyslík 200 - 250 kPa 200 ml/min
Napájecí napětí	230 V, 50 Hz
Rozměry: š/v/d	723/227/460 mm

3.2.1.2. Měření na přístroji AMA 254

Po zapnutí přístroje je doporučeno spustit program *CLEAN*, který slouží k vyčištění přístroje a dávkovací lodičky od rtuti po posledním měření. Na dávkovací lodičku se pipetou nadávkuje 100 µl pitné vody a spustí se časový program 60 s – 150 s – 45 s (sušení – rozklad – čekání). Pokud je hodnota absorpance menší nebo rovna 0,0030 je přístroj vyčištěn, v opačném případě se čištění opakuje po dosažení příslušné hodnoty.

Vzorky vody či modelových roztoků rtuti jsou na přístroji měřeny časovým programem 60 s – 120 s – 45 s (sušení – rozklad – čekání), podle doporučení výrobce. Přístroj měří pouze celkový obsah rtuti ve vzorku. V případě sorpčních gelů byl používán stejný program jako pro měření roztoků, protože gely obsahují 95 % vody.

Měření přístrojem AMA 254 probíhalo v následujícím sledu. Vzorek byl řízeným ohřevem spalovací pece vysušen a v proudu kyslíku spálen při teplotě 850 – 900 °C. Rozkladné produkty procházely přes katalyzátor, kde byla dokončena jejich oxidace. Na katalyzátoru byly zachyceny látky kyselé povahy (např. oxidy síry, halogenidy, atd.).

Produkty spalování byly vedeny proudem kyslíku přes amalgamátor, v němž byla zachycena rtuť. Rozkladné produkty většinou obsahují vodní páru, proto je nutné celou plynovou cestu vyhřívat na teplotu 120 °C, aby nedošlo ke kondenzaci vody.

Po dokončení rozkladu vzorku a stabilizaci teploty bylo změřeno množství rtuťových par, které byly nosným plynem unášeny přes delší měřící kyvetu. Poté se veškerá rtuť shromáždila ve zpoždovací nádobce a z ní přešla do kratší měřící kyvety, kde bylo toto množství dvakrát měřeno s odlišnou citlivostí.

Veškerá data byla vysílána do řídicího počítače a ovládacím programem převedena do formy přístupné uživateli. Všechny naměřené údaje byly ukládány v databázi MSDE (Microsoft Data Engine).



Obr. 24. AMA 254.

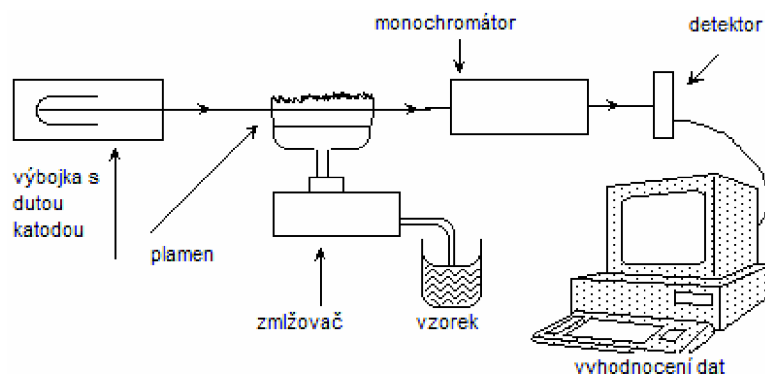
3.2.2. Atomový absorpční spektrometr s plamenovou atomizací

3.2.2.1. Popis přístroje SpectrAA 30

SpectrAA 30 je atomový absorpční spektrometr s plamenovou atomizací, vyrobený firmou Varian (Austrálie). Skládá se z pěti základních částí, schématicky znázorněných na obrázku 25.

Principem je absorpce primárního záření, jehož zdrojem je výbojka s dutou katodou (vyrobená ze sledovaného prvku). V atomizátoru jsou generovány volné atomy prvku. V případě plamenové atomové absorpční spektrometrie je atomizátorem plamen acetylén-vzduch. Vzorek do plamene vstupuje přes zmlžovač, který z něj vytvoří aerosol. Vybraná čára záření je pak izolována monochromátorem. Detektorem je stanoveno zeslabení toku původního

záření. Signál z detektoru je vyhodnocen počítačem v programu Worksheet oriented AA (v. 01.30.203).



Obr. 25. Schéma přístroje SpectrAA 30. Převzato z ⁷⁸.

Tabulka 6: Parametry měření. Převzato od výrobce (Varian).

Uspořádání	jednopaprskový přístroj
Zdroj záření	rtuťová lampa s dutou katodou
- vlnová délka	253,65 nm
- proud	5 mA
Šířka štěrbiny	0,5 nm
Plyny	acetylén – vzduch v poměru 1,5:3,5
- průměrná teplota	2300 °C
Detektor	fotonásobič
- mez detekce	jednotky mg.l ⁻¹ Hg
Napájecí napětí	230 V, 50 Hz

3.2.2.2. Měření na přístroji SpectrAA 30

Po zapnutí přístroje byly v softwaru nastaveny podmínky dané výrobcem pro měření rtuti.

Kalibrační roztoky o koncentraci 35; 70; 140 a 280 mg.l⁻¹ byly připraveny do 50 ml odměrných baněk smícháním příslušného množství standardu rtuti, stabilizovány 0,5 ml 1% K₂Cr₂O₇, 0,5 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové, 0,5 ml koncentrované kyseliny dusičné ⁷⁰ a doplněny ultračistou vodou po rysku.

Po optimalizaci základních parametrů byla proměřena kalibrační křivka a série vzorků.



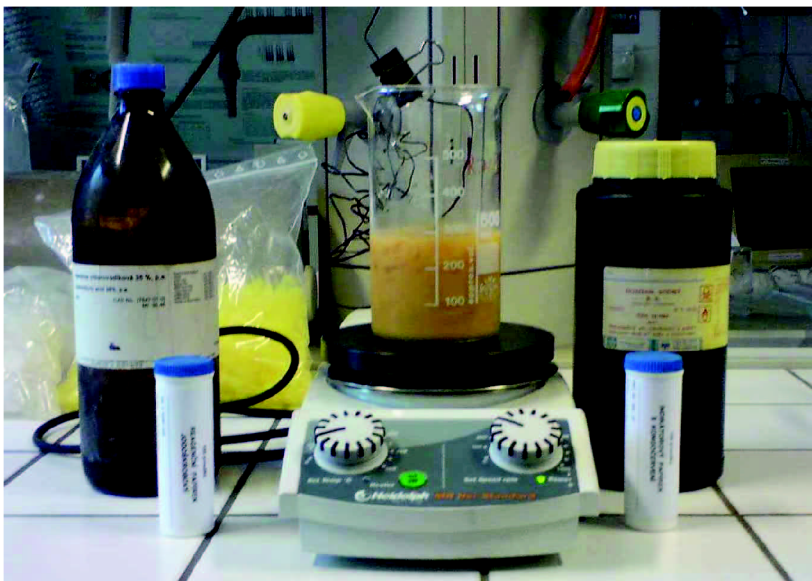
Obr. 26. SpectraAA 30.

3.3. Modifikace sorbentu Iontosorb AV 6-merkaptopurinem (ISAV-MP)

Modifikace sorbentu Iontosorb AV byla provedena diazotační a následnou kopulační reakcí 6-merkaptopurinem. Postup vycházel z prací^{37,71}. Byl upraven ve spolupráci s Ing. O. Tokarem z firmy Iontosorb^{46,70}. Publikované postupy byly zjednodušeny a zefektivněny a byla snížena finanční náročnost přípravy. Použitý postup je popsán níže.

3.3.1. Diazotační reakce

Iontosorb AV je uchováván v roztoku 20% etanolu, který zabraňuje jeho znehodnocení mikroorganismy. Bylo tedy nutné jej před samotnou diazotací odsát přes fritu S3 (velikost pórů 15 - 40 μm) a propláchnout vodou. Ke 42 g takto upraveného Iontosorbu AV byl přidán vodný roztok kyseliny chlorovodíkové (2,32 ml 37% HCl a 28,23 ml vody). Poté bylo k této směsi přisypáno 300 ml ledové tříště za stálého míchání magnetickou mícháčkou. Nakonec byl najednou přilít roztok dusitanu sodného (0,9 g NaNO_2 a 5,4 ml vody). Diazotační reakce je velmi citlivá na nedostatek činidel, tedy kyseliny chlorovodíkové a dusitanu sodného. Zkouška na papírek s kongočervení (důkaz přebytku kyseliny chlorovodíkové) a jodido-škrobový papírek (důkaz přebytku dusitanu sodného) byla v obou případech pozitivní, oba papírky zmodraly. Důležité bylo, aby led během reakce neroztál a zároveň nebyl roztok podchlazen. Z rozpětí doporučené teploty diazotace 0 – 5 $^{\circ}\text{C}$ jsou ideální 3 $^{\circ}\text{C}$. Po 60 minutách míchání (obr. 27) byl produkt reakce (diazoniová sůl) důkladně odsát přes fritu S3 a promyt vodou s ledovou tříští. Barva produktu se při promývání nezměnila. Pokud by začala diazoniová sůl mírně hnědnout, znamenalo by to, že část diazoniové soli již zhydrolyzovala a její druhá část s ním začíná reagovat. Došlo by k takzvané azo-kopulaci, čímž by se stala diazoniová sůl nepoužitelnou pro následnou kopulaci s 6-merkaptopurinem.



Obr. 27. Příprava diazoniové soli.

3.3.2. Kopulační reakce

K vodnému roztoku uhličitanu sodného (13 g Na_2CO_3 rozpuštěno ve 130 ml vody) bylo přidáno 1,8 g 6-merkaptopurinu, trocha ledové tříště a odsátý a promytý produkt diazotace. Směs byla za stálého míchání magnetickou míchačkou chlazena na teplotu 3 – 5 °C zhruba 60 minut. Poté byla ponechána, za stálého míchání, volně temperovat (přes noc) na teplotu místnosti (obr. 28).

Nakonec byl produkt odfiltrován přes fritu S3 a promýván vodou do neutrální reakce. Poté promyt 2 mol.l⁻¹ kyselinou chlorovodíkovou, došlo tak k odstranění zbytků kopulačních činidel a promýván opět vodou do neutrální reakce přímo na fritě. Produkt (obr. 29) nebyl sušen (nenávratně by byla porušena porozita) a skladován ve 20% roztoku etanolu, stejně jako výchozí substrát Iontosorb AV.



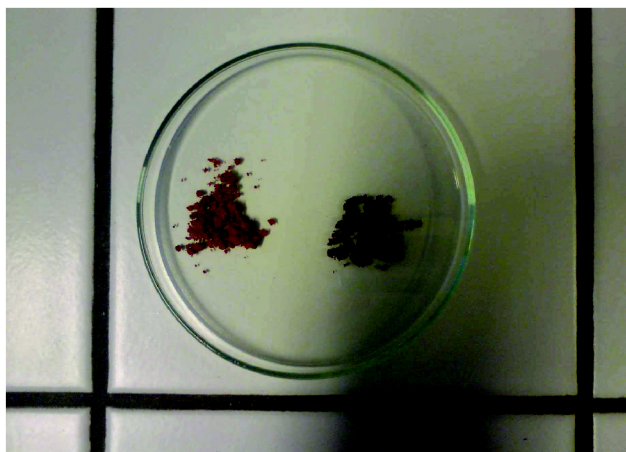
Obr. 28. Kopulace.



Obr. 29. Produkt diazotační a kopulační reakce.

3.3.3. Modifikace sorbentu Iontosorb AV imidazolem (ISAV-IM)

Iontosorb AV modifikovaný imidazolem byl připravován stejným postupem jako Iontosorb AV modifikovaný 6-merkaptopurinem (obr. 30), tedy diazotací a kopulací, popsány v kapitolách 3.3.1 a 3.3.2. Jedinou změnou v postupu byla navážka imidazolu pro kopulační reakci, která byla 0,8 g.



Obr. 30. Iontosorb AV modifikovaný 6-merkaptopurinem (vlevo) a imidazolem (vpravo).

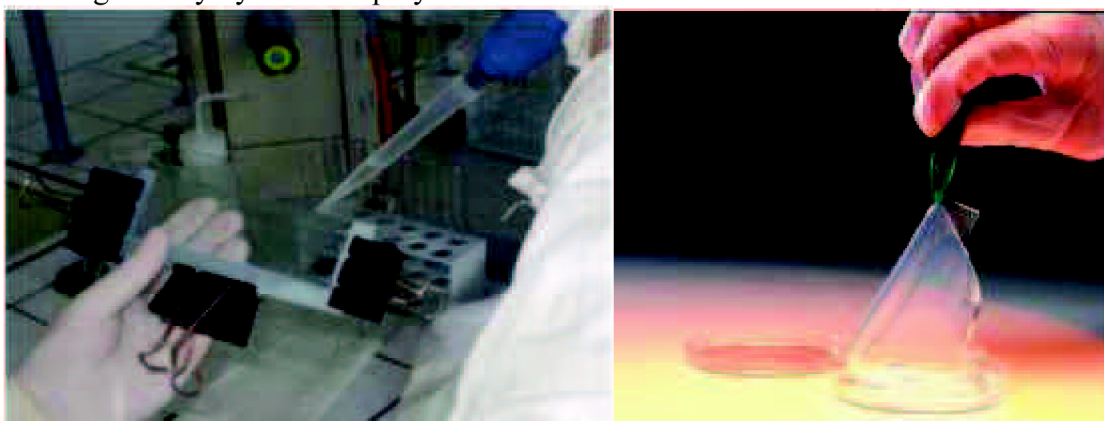
3.4. Příprava gelů

3.4.1. Příprava agarózového difúzního gelu (AGA)

Roztok agarózy byl připraven smícháním 1,5 g agarózy s 10 ml ultračisté vody v Erlenmayerově baňce. Tato směs byla poté zahřátá na vodní lázni s teplotou 80 - 90 °C do rozpuštění agarózy. Horký roztok byl pak nadávkován pipetou do předehřáté skleněné formy (dvě skla s distanční fólií širokou 0,5 mm, sevřena svorkami). Poté se forma ve vertikální poloze ponechala ochladit na teplotu místnosti, byla rozebrána a ze ztuhlého plátku agarózy byly pomocí plastového nože vykrájeny disky o průměru 2,5 cm. Tyto disky byly následně uchovány v plastové nádobce s ultračistou vodou v lednici (4 °C).

3.4.2. Příprava sorpčních gelu s Chelexem-100 a Spheron-Thiolem

Sorbenty Chelex-100 a Spheron-Thiol mají přesně definovanou velikost částic a jejich příprava se až na rozdílnou navážku neliší. Asi 0,4 g Chelexu-100 (resp. 0,25 g Spheron-Thiolu) bylo naváženo na analytických vahách do zkumavky. K sorbentu byly přidány 2 ml gelového roztoku (18,75 ml 40% akrylamidu, 7,5 ml agarózového síťovadla a 23,75 ml ultračisté vody), směs byla promíchána na orbitální třepače a ponechána botnat 20 minut. Poté k ní byl přidán katalyzátor polymerace N,N,N',N' – tetramethylethylendiamin (TEMED, 6 μ l) a iniciátor polymerace 10% roztok peroxosíranu amonného (12 μ l). Směs byla opět potřepána na orbitální třepače a pipetou, se seříznutou špičkou, nadávkovaná do skleněné formy, kterou tvoří dvě skla s distanční fólií širokou 0,25 mm, sevřená svorkami (obr. 31). Forma byla umístěná v horizontální poloze do sušárny vytemperované na teplotu 42 °C na dobu 45 minut. Poté byla forma vyjmuta, rozebrána a sorpční gel byl vložen do plastové nádoby s ultračistou vodou do lednice (4 °C). Voda byla v průběhu 24 hodin nejméně 3krát vyměněna, kvůli hydrataci gelu a vymytí činidel polymerace.



Obr. 31. Dávkování směsi pro přípravu gelu do formy a připravený gel.

3.4.3. Příprava sorpčního gelu s Duolite GT-73

Komerčně dostupný Duolite GT-73 je dodáván ve velikosti částic 0,5 – 0,7 mm. Gelový roztok obsahující částice tohoto rozměru není možno nadávkovat do běžně používaných skleněných forem s distanční fólií 0,25 mm. Proto bylo nutné Duolite GT-73 podrtit v třecí misce a přesítovat síťovacím zařízením (obr. 32) na vhodnou velikost částic 60 – 123 μ m. Před samotným drcením byl Duolite GT-73 (technický stupeň čistoty) přečištěn v kyselině chlorovodíkové o koncentraci 1 mol.l⁻¹ po dobu 24 hodin. Příprava sorpčního gelu s přečištěným, podrceným a síťovaným Duolite GT-73 se shodovala s přípravou sorpčních gelů v kapitole 3.4.2. Navážka Duolite GT-73 byla 0,25 g.



Obr. 32. Analytické síťovací zařízení AS 200 digit.

3.4.4. Příprava sorpčních gelů s ISAV-MP a ISAV-IM

Při přípravě sorpčních gelů na bázi polyakrylamidu s novými sorbenty docházelo k tvorbě shluků a tvořil se nehomogenní gel. Místo polyakrylamidu byla proto jako nosič nově připravených sorbentů zvolena agaróza pro svou snadnější a méně nákladnou přípravu. 0,35 g sorbentu bylo naváženo do zkumavky, do níž byly přidány 3 ml teplého roztoku 2% agarózy. Směs byla rychle promíchána na orbitální třepačce a kopištěm (lepší homogenizace) a nadávkována pipetou mezi dvě horká skla oddělena distanční fólií (0,5 mm). Forma se nechala ochladit v horizontální poloze na laboratorní teplotu, byla rozebrána a z plátku gelu byly vykrájeny plastovým nožem disky o průměru 2,5 cm. Disky byly skladovány v lednici (4 °C) v plastové nádobce s ultračistou vodou.

3.4.5. Příprava sorpčního gelu s oxidem titaničitým (TiO₂)

Sorpční gel s oxidem titaničitým byl připraven v podstatě stejným způsobem jako gely v kapitole 3.4.2. Gelový roztok o objemu 2 ml byl ve zkumavce smíchán s 0,4 g oxidu titaničitého, protřepán na orbitální třepačce a z důvodu lepší dispergace částic sorbentu ponořen na 20 minut do ultrazvukové lázně. Následně byl k roztoku přidán TEMED (6 μ l) a 10% roztok peroxosíranu amonného (12 μ l). Tato směs byla pipetována mezi dvě skla oddělená distanční fólií o šířce 0,25 mm a sepnuta svorkami. Forma s roztokem byla pro lepší homogenitu sorbentu po celé ploše protřepána na orbitální třepačce. Poté byla forma vložena do sušárny na dobu 45 minut vytemperované na teplotu 42 °C, kde došlo k polymeraci. Sorpční gel byl z formy vyjmut a hydratován v lednici (4 °C), v plastové nádobce s ultračistou vodou.

Základní parametry přípravy sorpčních gelů jsou shrnuty v tabulce 7.

Tabulka 7. *Shrnutí přípravy sorpčních gelů.*

Sorbent	Velikost částic (μm)	Navážka (g)	Typ gelu
Chelex-100	37 - 74	0,40	PAA
Spheron-Thiol	40 - 63	0,25	PAA
Duolite GT-73	60 - 123	0,25	PAA
ISAV-MP	50 - 80	0,35	AGA
ISAM-IM	50 - 80	0,35	AGA
TiO ₂	≤ 44	0,40	PAA

3.5. Ověření funkčnosti techniky DGT

3.5.1. Stanovení obsahu rtuti v neexponovaných sorpčních gelech

U všech připravených gelů byl změřen obsah rtuti, který byl použit jako tzv. blank, který byl odečítán od následně naměřených hodnot. Ze všech druhů připravených sorpčních gelů bylo odebráno 10 disků a obsah rtuti změřen na AMA-254 (kapitola 3.2.1).

3.5.2. Příprava jednotek DGT

Před použitím byly všechny vzorkovací jednotky DGT (DGT Research Ltd.) přečištěny v 1 mol.l^{-1} kyselině dusičné po dobu 24 hodin. Poté byly vyjmuty, opláchnuty ultračistou vodou. Na vrchní válcovitou část jednotky byl položen disk sorpčního gelu o průměru 2,5 cm. Tato vrstva gelu byla překryta diskem agarózového difúzního gelu o průměru 2,5 cm. Nakonec byl na obě vrstvy gelů položen polyethersulfonový membránový filtr s póry o velikosti $0,45 \mu\text{m}$. Tento filtr zabraňuje mechanickému poškození vrstev gelů pod ním. Všechny 3 vrstvy byly nakonec uzavřeny prstencovou částí jednotky s expozičním okénkem (obr. 33). Přes otvory v širší, spodní části válcovité jednotky byl protažen silon, pomocí něhož se jednotka uvázala k držáku.



Obr. 33. *Vzorkovací jednotka DGT – válcovitá a prstencová část jednotky.*

3.5.3. Příprava modelového roztoku rtuti

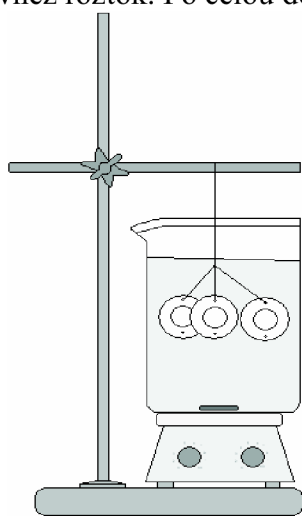
Modelový roztok rtuti byl připraven v 5-ti litrové skleněné kádince, do níž byly nality 4 litry ultračisté vody a rozpuštěno 3,4 g NaNO₃, aby se nastavila iontová síla na velikost $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ (doporučení DGT Research Ltd.). Do roztoku pak bylo přidáno 200 μl standardu rtuti o

koncentraci $1 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$. Vznikl tak modelový roztok rtuti o přibližné koncentraci rtuti $50 \text{ }\mu\text{l}\cdot\text{l}^{-1}$. pH roztoku bylo upraveno hydroxidem sodným o koncentraci $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ na hodnotu 6. Roztok byl poté ponechán přes noc za stálého míchání magnetickou míchačkou nastavenou na 800 otáček/minutu, aby se v něm koncentrace rtuti ustálila.

3.5.4. Základní test (test návratnosti)

Z ustáleného roztoku rtuti bylo injekční stříkačkou odebráno 20 ml, přefiltrováno přes filtrační jednotku s membránovým filtrem o velikosti póru $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ do kádinky a vylito (kvůli nasycení filtru rtutí). Dalších 20 ml bylo odebráno z roztoku, přefiltrováno a použito pro změření koncentrace rtuti na přístroji AMA 254 (viz. kapitola 3.2.1).

Do roztoku rtuti byly ponořeny 3 jednotky DGT, které byly silonem přichyceny ke stojanu (obr. 34). Po 3hodinách byly jednotky z roztoku vytaženy, rozebrány a množství rtuti v sorpčních gelech bylo změřeno přístrojem AMA 254. Odebrán, přefiltrován a změřen byl rovněž roztok. Po celou dobu pokusu bylo kontrolováno pH roztoku.



Obr. 34. Základní test DGT.

3.5.5. Časová závislost sorpce rtuti v sorpčním gelu

Tento test byl proveden podobně jako základní test v kapitole 3.5.4. Rozdíl byl v použití 8 jednotek DGT, z nichž dvě byly vytaženy po 2, 4, 6 a 8 hodinách expozice v modelovém roztoku rtuti. V sorpčních gelech a v roztoku byl poté změřen obsah rtuti přístrojem AMA 254.

3.5.6. Stanovení kapacity disků sorpčních gelů pro rtuť

Ve 25 ml kádinkách byly připraveny roztoky rtuti o koncentracích 60, 80, 100, 125, 150, 200, 250 a $300 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ smícháním standardu rtuti s ultračistou vodou. pH v roztocích bylo upraveno na hodnotu 6. Roztoky byly proměřeny na atomovém absorpčním spektrometru SpectrAA 30 (viz kapitola 3.2.2). Poté byly do roztoků v Erlenmayerových baňkách vloženy disky sorpčních gelů, baňky byly uzavřeny a třepány na laboratorní třepáče. Po 8 hodinách byly disky sorpčních gelů vyjmuty a roztoky změřeny přístrojem SpectrAA 30.

3.6. Vliv faktorů ovlivňujících selektivitu sorpce rtuti na sorpční gely

3.6.1. Vliv iontové síly

Ve čtyřech modelových roztocích rtuti byla upravena velikost iontové síly na 0,0001; 0,001; 0,01 a 0,1 mol.l⁻¹ dusičnanem sodným. Do roztoků byly ponořeny vždy 3 jednotky DGT na dobu 3 hodin. Po uplynutí této doby byly jednotky z roztoku vyjmuty a množství rtuti v sorpčním gelu bylo změřeno přístrojem AMA 254.

3.6.2. Vliv chloridů

Do čtyř modelových roztoků rtuti bylo přidáno tolik gramů chloridu draselného, aby vytvořil koncentrace 0,01; 0,05; 0,1 a 0,5 mol.l⁻¹. Poté byly do roztoku ponořeny 3 jednotky DGT, které byly po třech hodinách vytaženy, rozebrány a množství rtuti v sorpčním gelu bylo změřeno přístrojem AMA 254.

3.6.3. Vliv pH

V pěti modelových roztocích rtuti bylo pomocí roztoků kyseliny dusičné a hydroxidu sodného nastaveno pH na hodnoty 2, 4, 6, 8 a 10. V každém roztoku byly postupně exponovány všechny typy sorpčních gelů, každý ve třech jednotkách. Po tříhodinové expozici byly jednotky vytaženy, rozebrány a v sorpčním gelu byl změřen obsah rtuti.

3.6.4. Vliv huminových kyselin

Rozpuštěním 100 mg pevných huminových kyselin ve 100 ml odměrné baňce za přídavku 2% hydroxidu sodného byl připraven jejich zásobní roztok. Z něj byla postupně odpipetována do modelových roztoků rtuti taková množství, aby v nich vytvořila koncentrace 0,01; 0,1; 1 a 10 mg.l⁻¹ huminových kyselin. Doba expozice jednotek DGT a vyhodnocení se shodovalo s kapitolou 3.6.3.

3.6.5. Vliv konkurenčních kovů (Cd,Cu)

Do modelových roztoků rtuti bylo přidáno tolik standardního roztoku kadmia a mědi, aby vytvořili společně se rtutí poměr Hg:Cd:Cu: 1:1:1 a 1:2:2 μmol. Následný postup expozice a vyhodnocení byl stejný jako v kapitole 3.6.3.

3.7. Použití techniky DGT v přírodním prostředí

3.7.1. Příprava vzorkovacích stanic

Pro aplikaci jednotek DGT do vodních toků byla nutná výroba vzorkovacích stanic. Vzorkovací stanice je znázorněna na obrázku 35. Na tomto obrázku je také vidět mechorost *Fontinalis antipyretica* ukotvený v modrém vaku, který byl použit pro stanovení biodostupných forem kovů v rámci projektů FRVŠ 1015/2010 a GAČR GP525/09/P583.

Základ stanice tvořil 50 cm dlouhý, 25 cm vysoký a 15 cm široký silniční obrubník. Do něj byly navrtány otvory o průměru 1,3 cm a hloubce 10 cm. Do otvorů byly na chemické kotvy vsazeny 50 cm dlouhé plastové tyče o průměru 1 cm, do nichž byly navrtány otvory pro přichycení silonu.



Obr. 35. *Vzorkovací stanice.*

3.7.2. Vzorkování

Pro vzorkování byly vytipovány tři lokality jihomoravských řek. Svratka v Nosislavi, Jihlava v Nových Bránicích a Svitava v Obřanech u Brna. 12 jednotek DGT (6 sorpčních gelů po dvou opakováních) bylo instalováno do vzorkovacích stanic na Svratce a Jihlavě. Na Svitavě byl silon se vzorkovacími jednotkami přichycen k pahýlu stromu, nakloněného nad tokem.

Po 3týdenní expozici byly jednotky vyjmuty, očištěny od hrubých nečistot a naplavenin, převezeny do laboratoře, očištěny ultračistou vodou, rozebrány a v sorpčních gelech byl proměřen obsah rtuti přístrojem AMA 254.

Na začátku i konci experimentu byla rovněž odebrána voda ze všech toků, jejíž část byla přefiltrována přes filtrační jednotku s membránovým filtrem o velikosti pórů 0,45 μm . Filtrovaná i nefiltrovaná voda byla konzervována kyselinou dusičnou Suprapur® a po příjezdu do laboratoře byla ve všech vzorcích vody ihned změřena koncentrace rtuti přístrojem AMA 254. Monitorována byla i teplota a pH na všech zkoumaných tocích.

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1. Ověření funkčnosti techniky DGT

4.1.1. Stanovení obsahu rtuti v neexponovaných sorpčních gelech

Ve všech typech neexponovaných sorpčních gelů byl stanoven obsah rtuti z důvodu stanovení blanku (tabulka 8), který se dále odečítá od gelů exponovaných. Největší obsah rtuti se nacházel ve Spheron-Thiolu 1000 šarže 24. Hodnoty rtuti jsou vůči exponovaným gelům v této práci velmi nízké až zanedbatelné.

Tabulka 8. *Obsah rtuti v neexponovaných gelech.*

Sorbent	ng Hg v disku
Duolite GT-73	0,1411 ± 0,0144
Chelex-100	0,1252 ± 0,0145
Spheron-Thiol	0,5396 ± 0,0990
ISAV-MP	0,1771 ± 0,0302
ISAM-IM	0,2397 ± 0,0157
TiO ₂	0,1219 ± 0,0183

4.1.2. Základní test (test návratnosti)

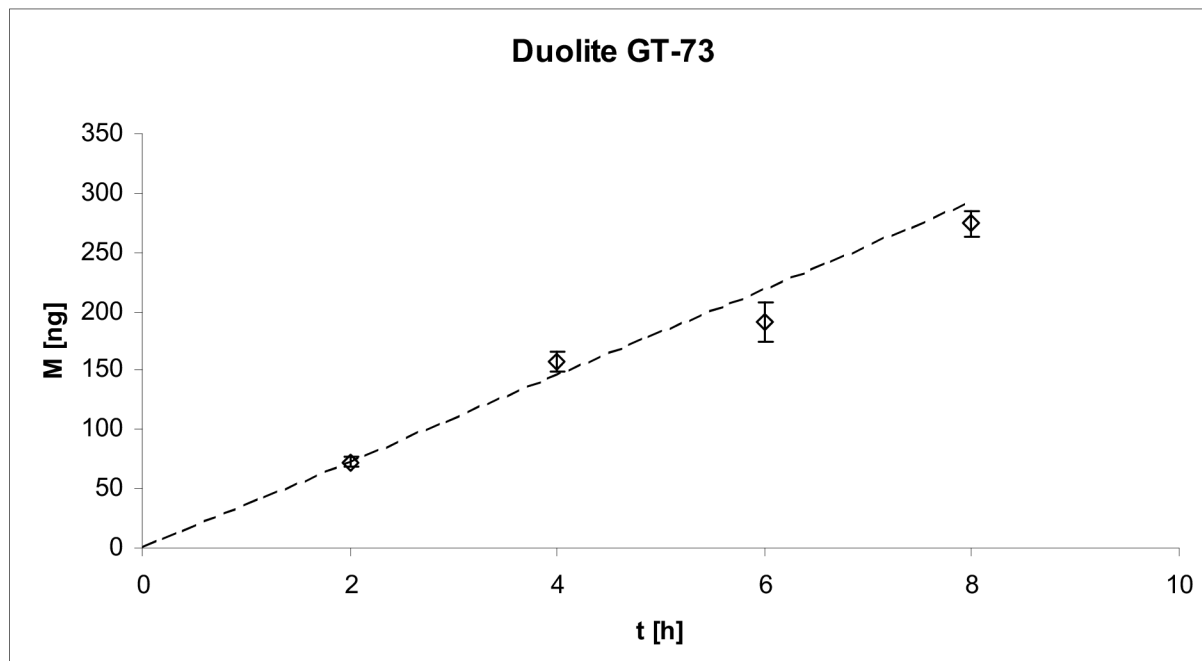
Prvním ze série ověřovacích testů funkčnosti techniky DGT byl test návratnosti. Množství rtuti M změřené přístrojem AMA 254 bylo přepočteno užitím difúzního koeficientu D z práce ⁴ na koncentraci rtuti v roztoku. Tato koncentrace poté byla srovnána s koncentrací rtuti v přefiltrovaném vzorku roztoku (tabulka 9). Výsledné hodnoty odchylek Δ nepřesáhly 10% hranici doporučovanou DGT Research ² a splnily tak její kritéria.

Tabulka 9. *Obsah rtuti v neexponovaných gelech.*

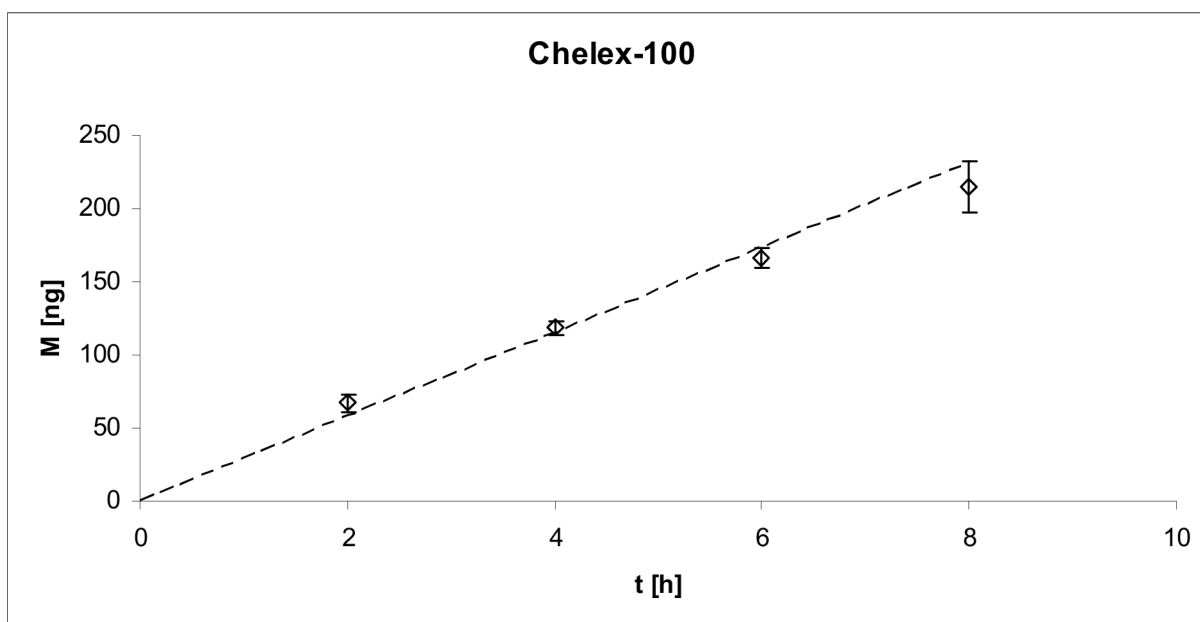
Sorbent	c_{AAS} [$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]	c_{DGT} [$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]	$ \Delta $ [%]
Duolite GT-73	23,1	23,3	0,9
Chelex-100	17,9	18,1	1,1
Spheron-Thiol	19,1	19,2	0,5
ISAV-MP	32,6	31,9	2,0
ISAM-IM	25,7	25,3	1,6
TiO ₂	18,1	17,8	1,8

4.1.3. Časová závislost sorpce rtuti v sorpčním gelu

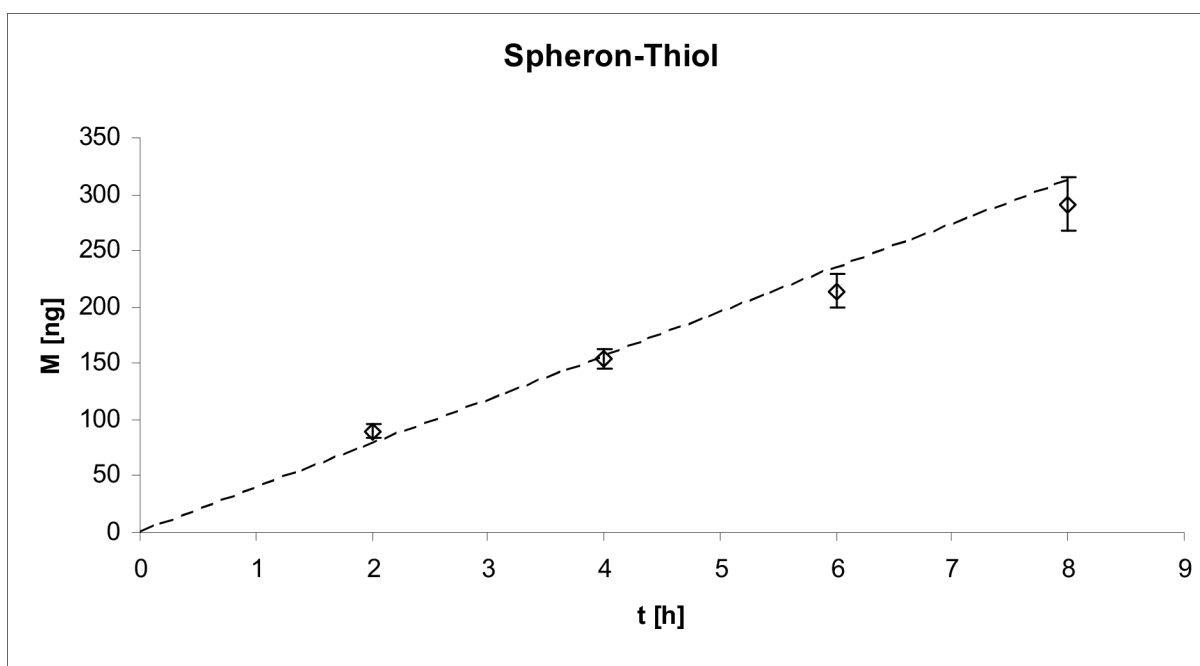
V testu časové závislosti sorpce rtuti v sorpčním gelu, doporučeném předpisem DGT Research², bylo porovnáváno zachycené množství rtuti M jednotkou DGT s teoretickým množstvím rtuti v roztoku. Sorpční gely lineárně akumulovaly rtuť v závislosti na čase a měřené množství akumulované rtuti v sorpčních gelech odpovídalo vypočtenému teoretickému množství z rovnice (6).



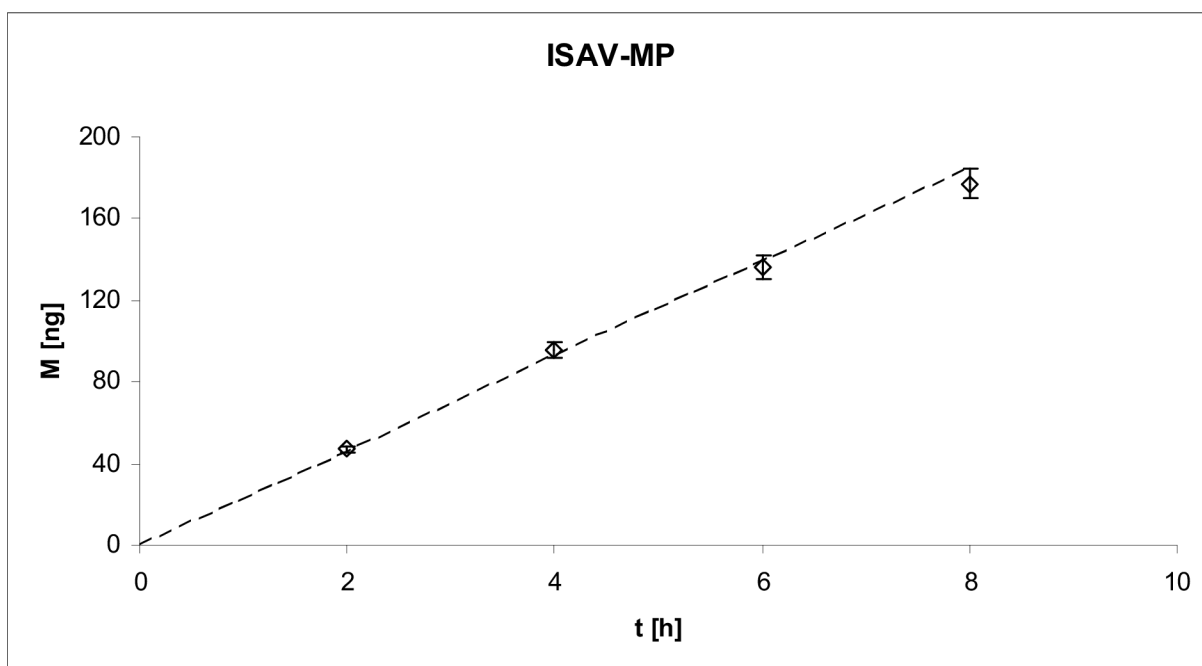
Graf 1. Množství rtuti M zachycené sorpčním gelem se sorbentem Duolite GT-73 v závislosti na čase. Čára zobrazuje teoretické množství rtuti vypočtené z rovnice (6) dosazením reálné koncentrace modelového roztoku rtuti ($22,6 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$).



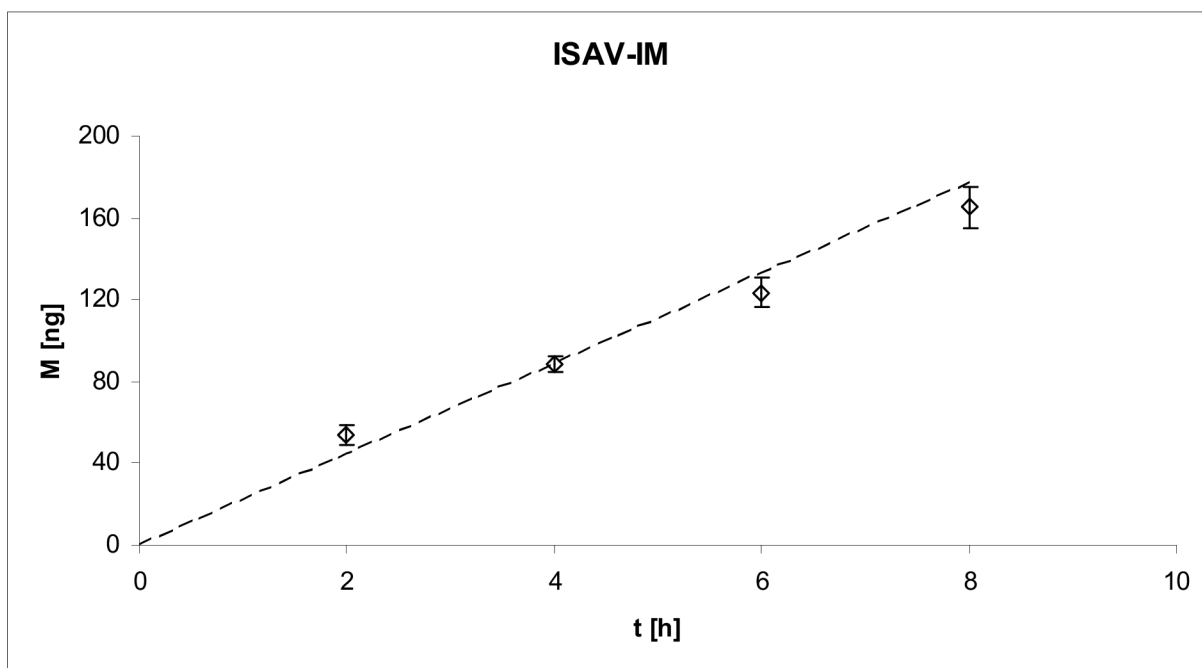
Graf 2. Množství rtuti M zachycené sorpčním gelem se sorbentem Chelex-100 v závislosti na čase. Čára zobrazuje teoretické množství rtuti vypočtené z rovnice (6) dosazením reálné koncentrace modelového roztoku rtuti ($17,9 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$).



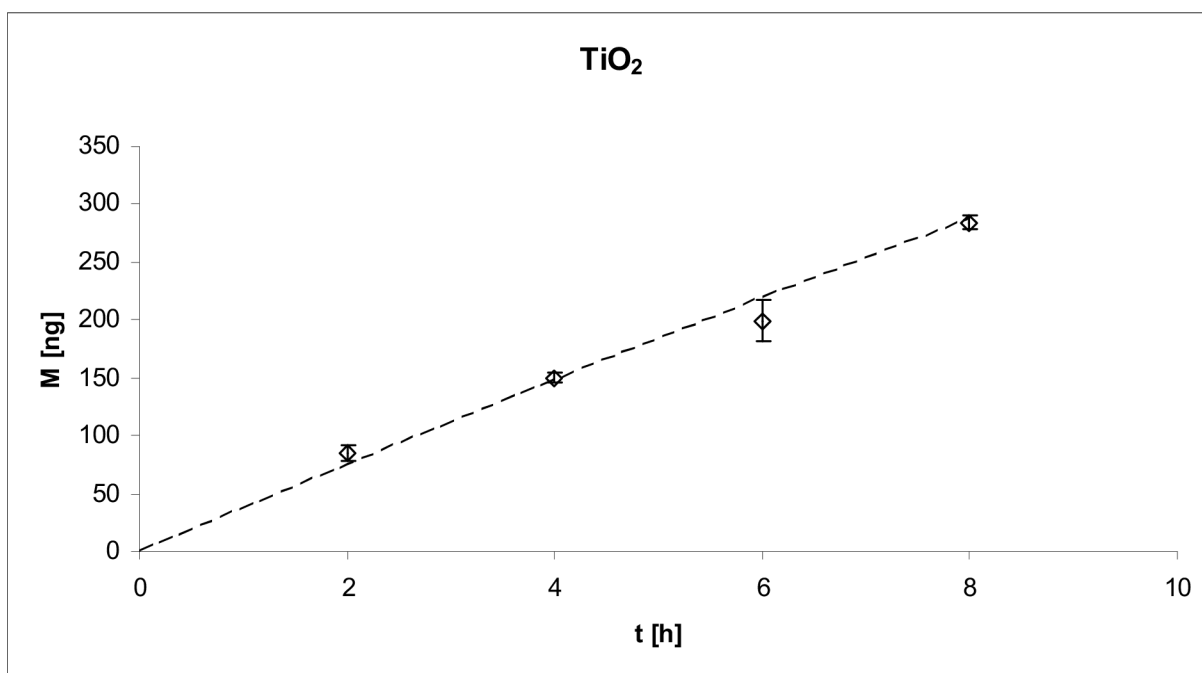
Graf 3. Množství rtuti M zachycené sorpčním gelem se sorbentem Spheron-Thiol v závislosti na čase. Čára zobrazuje teoretické množství rtuti vypočtené z rovnice (6) dosazením reálné koncentrace modelového roztoku rtuti ($24,2 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$).



Graf 4. Množství rtuti M zachycené sorpčním gelem se sorbentem ISAV-MP v závislosti na čase. Čára zobrazuje teoretické množství rtuti vypočtené z rovnice (6) dosazením reálné koncentrace modelového roztoku rtuti ($14,3 \mu\text{g.l}^{-1}$).



Graf 5. Množství rtuti M zachycené sorpčním gelem se sorbentem ISAV-IM v závislosti na čase. Čára zobrazuje teoretické množství rtuti vypočtené z rovnice (6) dosazením reálné koncentrace modelového roztoku rtuti ($13,8 \mu\text{g.l}^{-1}$).

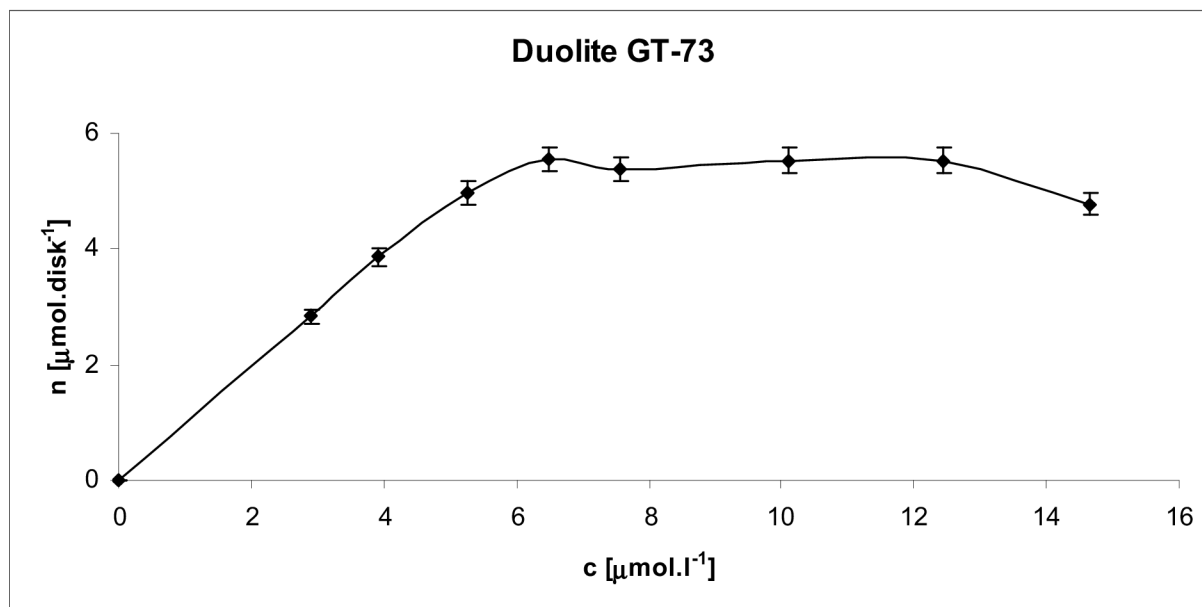


Graf 6. Množství rtuti M zachycené sorpčním gelem se sorbentem TiO_2 v závislosti na čase. Čára zobrazuje teoretické množství rtuti vypočtené z rovnice (6) dosazením reálné koncentrace modelového roztoku rtuti ($23,3 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$).

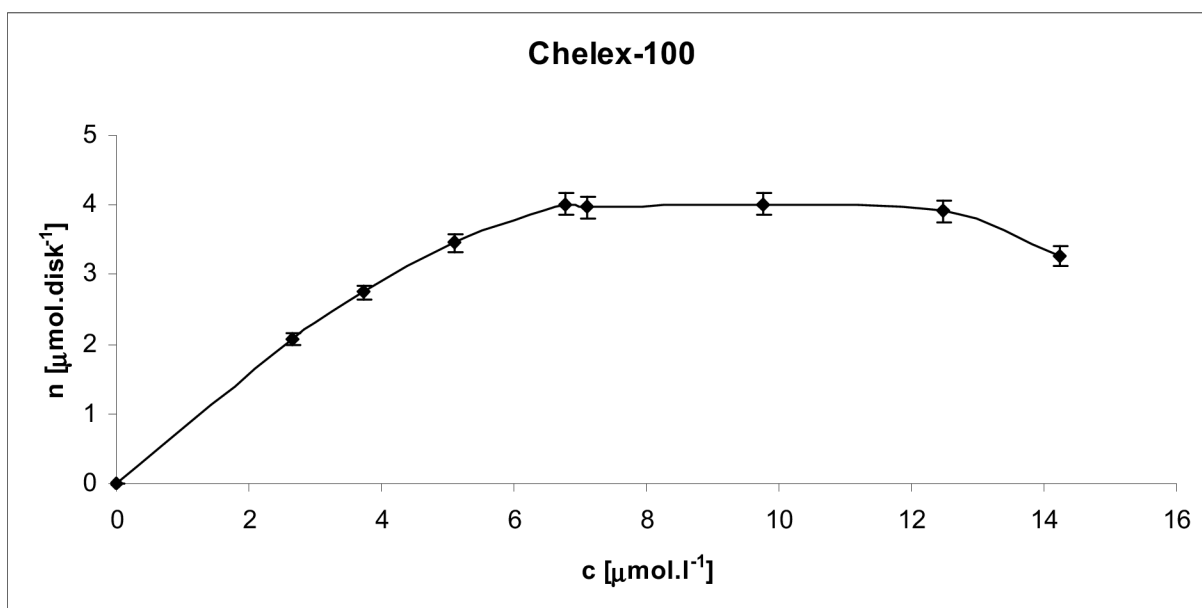
4.1.4. Stanovení teoretické kapacity disků sorpčních gelů pro rtuť

Jednou z nejdůležitějších vlastností sorbentu je jeho sorpční kapacita. Bylo tedy nutné stanovit kapacity sorpčních disků v roztocích rtuti, které několikanásobně překračovaly běžně se vyskytující koncentrace v přírodních vodných systémech. Takto stanovená kapacita je teoretickou kapacitou sorbentu. Reálná kapacita sorbentu obvykle dosahuje 5 - 10 % kapacity teoretické.

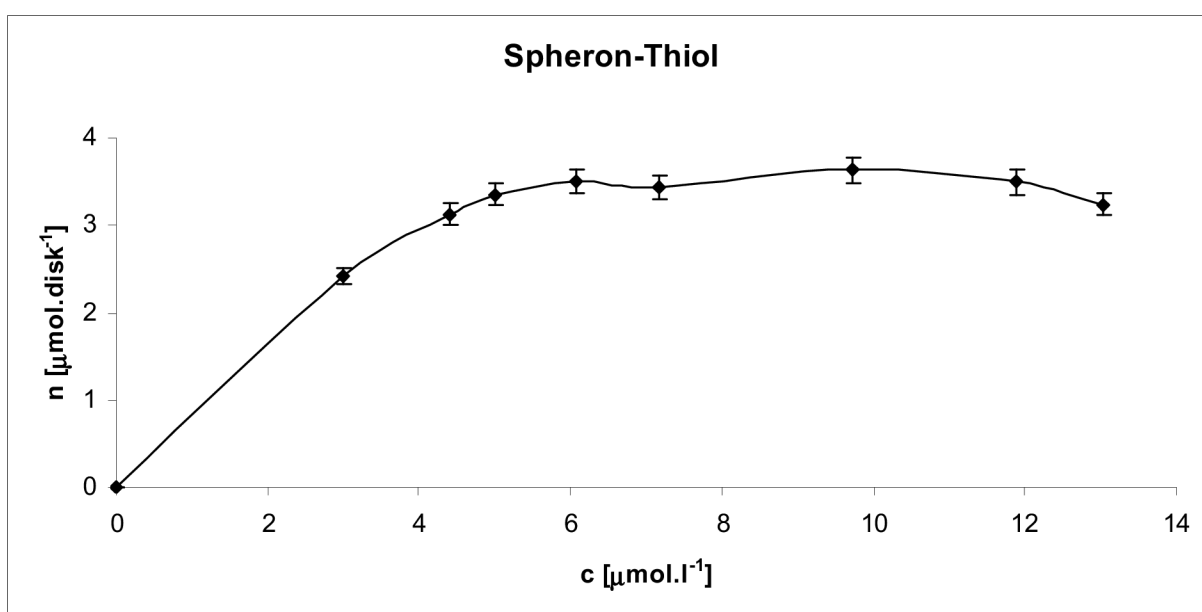
Z hlediska nejvyšší teoretické sorpční kapacity pro rtuť je nejvhodnější Duolite GT-73 (graf 7) s hodnotou téměř $6 \mu\text{mol.disk}^{-1}$. Poté, jak je patrné z grafů 8 - 12, kapacita sorbentů klesá v pořadí: ISAV-IM > Chelex-100 > Spheron-Thiol > TiO_2 > ISAV-MP v rozmezí hodnot od 5 do $1,5 \mu\text{mol.disk}^{-1}$. Vezmeme-li v úvahu expozici jednotek DGT v přírodní vodě s horní hranicí běžné požadové koncentrace rtuti²⁵ v desítkách ng.l^{-1} , například 50ng.l^{-1} , dosáhne nasycení sorbentu v sorpčním disku při třicetidenní expozici přepočtením z rovnice (6) hodnoty $0,29 \mu\text{mol.disk}^{-1}$, což je přibližně pětina sorpční kapacity sorbentu s nejmenší sorpční kapacitou ISAV-MP. V případě vyšších koncentrací rtuti v přírodních vodách je možné dobu expozice zkrátit.



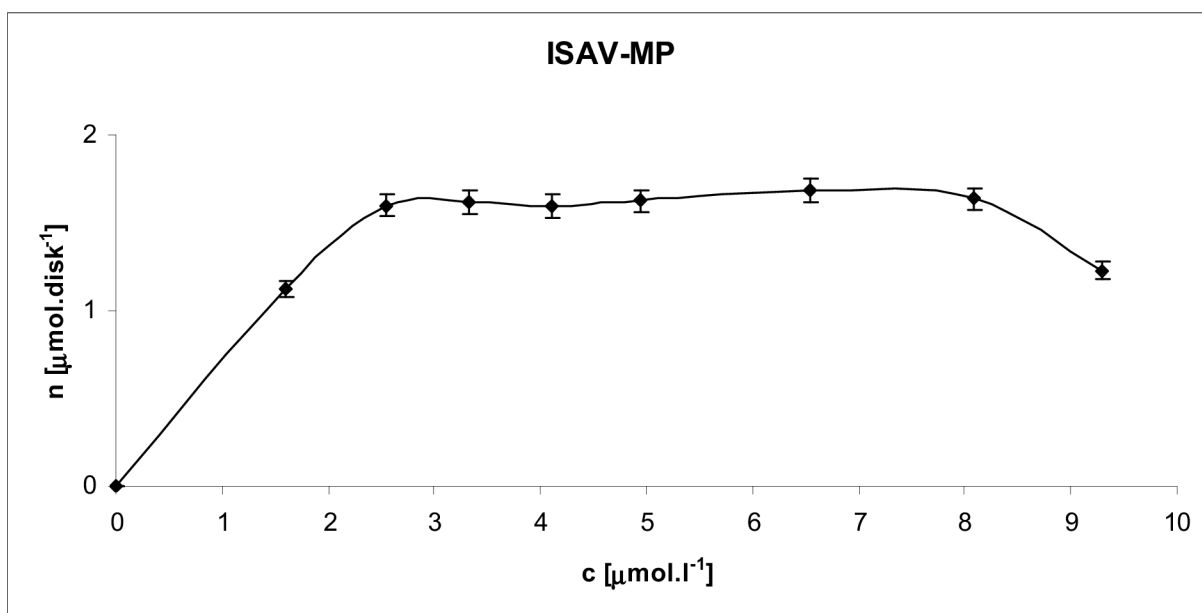
Graf 7. Závislost akumulovaného množství rtuti n (μmol) v disku se sorbentem Duolite GT-73 na koncentraci rtuti v roztoku c ($\mu\text{mol.l}^{-1}$).



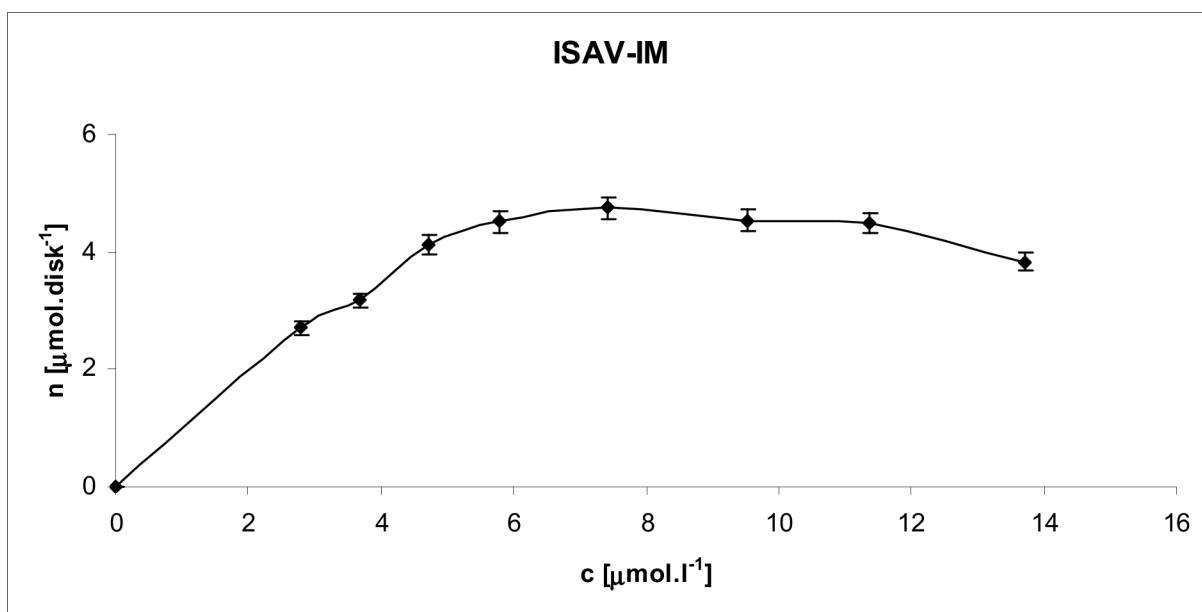
Graf 8. Závislost akumulovaného množství rtuti n (μmol) v disku se sorbentem Chelex-100 na koncentraci rtuti v roztoku c ($\mu\text{mol.l}^{-1}$).



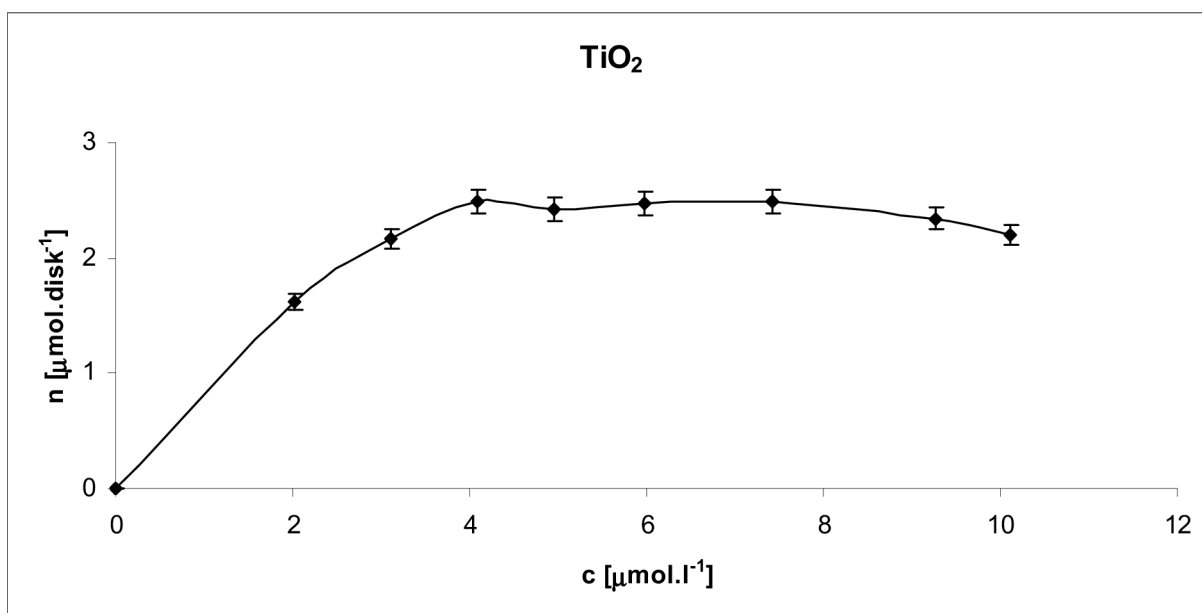
Graf 9. Závislost akumulovaného množství rtuti n (μmol) v disku se sorbentem Spheron-Thiol na koncentraci rtuti v roztoku c ($\mu\text{mol.l}^{-1}$).



Graf 10. Závislost akumulovaného množství rtuti n (μmol) v disku se sorbentem ISAV-MP na koncentraci rtuti v roztoku c ($\mu\text{mol.l}^{-1}$).



Graf 11. Závislost akumulovaného množství rtuti n (μmol) v disku se sorbentem ISAV-IM na koncentraci rtuti v roztoku c ($\mu\text{mol.l}^{-1}$).



Graf 12. Závislost akumulovaného množství rtuti n (μmol) v disku se sorbentem TiO_2 na koncentraci rtuti v roztoku c ($\mu\text{mol.l}^{-1}$).

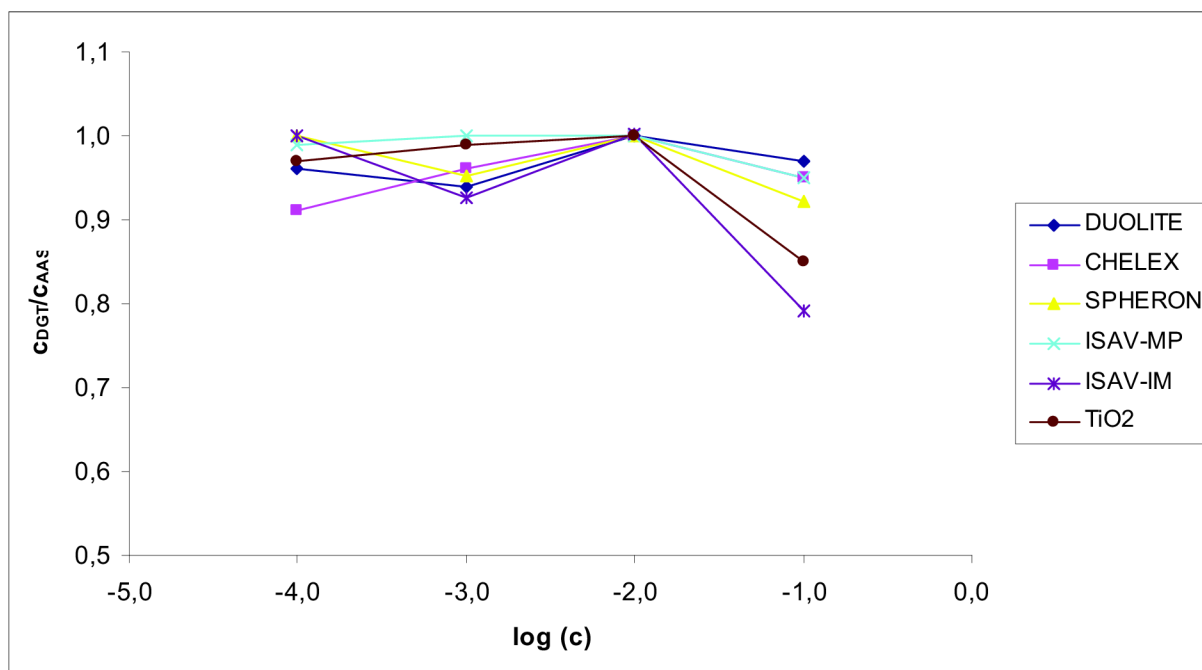
4.2. Vliv faktorů ovlivňujících selektivitu sorpce rtuti na sorpční gely

Na selektivitu sorpce rtuti mohou mít vliv různé parametry přírodních vod jako je pH, iontová síla, koncentrace chloridových iontů, huminových kyselin a ionty konkurenčních kovů. Tato část práce je věnovaná studiu působení jednotlivých parametrů na sorpci (návratnost) rtuti technikou DGT s použitím různých sorbentů. Návratnost je definována jako poměr koncentrace rtuti stanovené technikou AAS (AMA 254), ve filtrovaném vzorku vody modelového roztoku, ke koncentraci vypočtené z množství rtuti v sorpčním gelu, použitým pro stanovení rtuti v technice DGT.

4.2.1. Vliv iontové síly

Vliv iontové síly na návratnost rtuti byl u všech testovaných sorbentů nepatrný. Návratnost rtuti se pohybovala až do velikosti iontové síly $0,02 \text{ mol.l}^{-1}$ mezi 90 a 100% (graf 13), což odpovídá maximální hodnotě v jejím rozsahu v povrchových vodách ($0,002 - 0,02 \text{ mol.l}^{-1}$).

Chybové úsečky nebyly pro lepší přehlednost grafu 13 zobrazeny. Průměrná odchylka stanovení byla 8,5 %.



Graf 13. Závislost sorpce rtuti na iontové síle vnějšího roztoku c (mol.l^{-1}) pro sorbenty popsané v legendě vpravo.

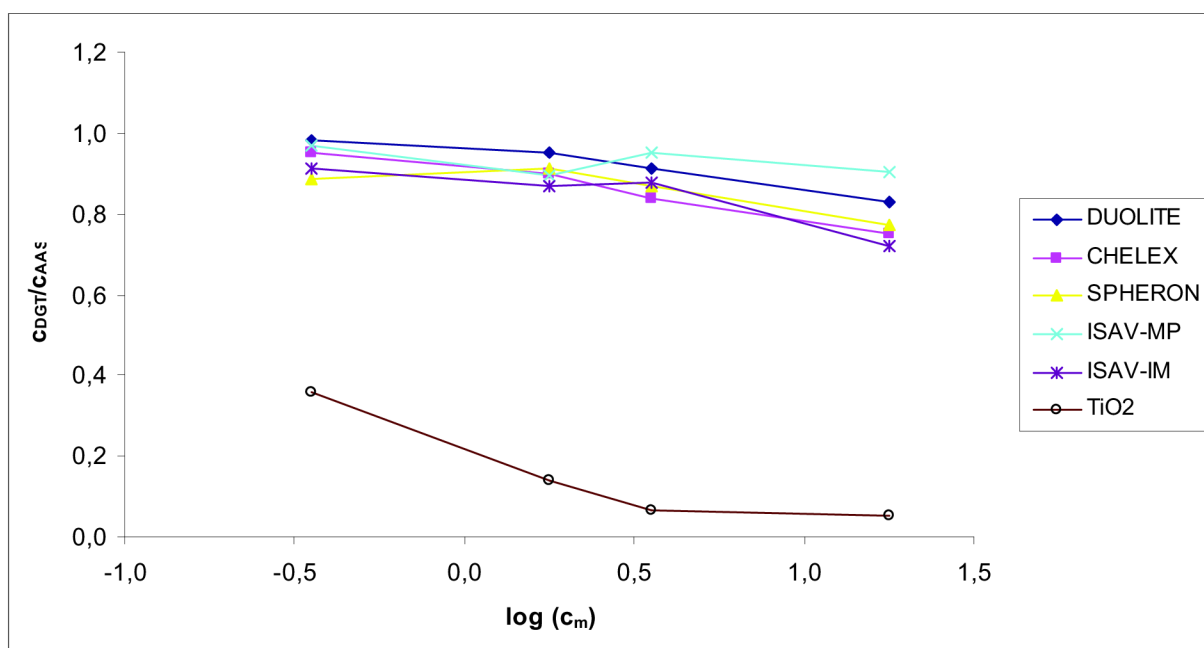
4.2.2. Vliv chloridů

Chloridy přítomné v přírodních vodách mohou ovlivnit selektivitu sorpce rtuti technikou DGT. Nejvyšších hodnot dosahuje v mořské vodě, průměrně 19 g.l^{-1} , přičemž povrchová voda obsahuje průměrně jednotky až desítky mg.l^{-1} . Zvolené modelové koncentrace chloridů od $0,3$ do 18 g.l^{-1} pokrývají spektrum přírodních vod.

U všech sorbentů, vyjma oxidu titaničitého, se návratnost rtuti pohybuje mezi 80 a 100% (graf 14). U oxidu titaničitého je už při koncentraci chloridů $0,3 \text{ g.l}^{-1}$ návratnost rtuti 40 %, jelikož v roztoku stoupá podíl iontové rtuti, která je ve vodě velmi dobře rozpustná a tedy neschopná fyzikální sorpce. Při fyzikální sorpci dochází k zachycení iontů i celých molekul vlivem fyzikálních sil. Tyto síly jsou podobné silám van der Waalsovým a jsou výrazně slabší než chemické vazby⁷⁸⁷⁰.

Při dalším zvyšování koncentrace chloridů, dochází u oxidu titaničitého k poklesu návratnosti rtuti pod 10 %. Lze tedy vyvodit závěr, že použití oxidu titaničitého je zcela vyloučené pro stanovení rtuti ve vodách mořských, minerálních a průmyslově znečištěných chloridy.

Chybové úsečky nebyly pro lepší přehlednost grafu 14 zobrazeny. Průměrná odchylka stanovení byla 6,3 %.

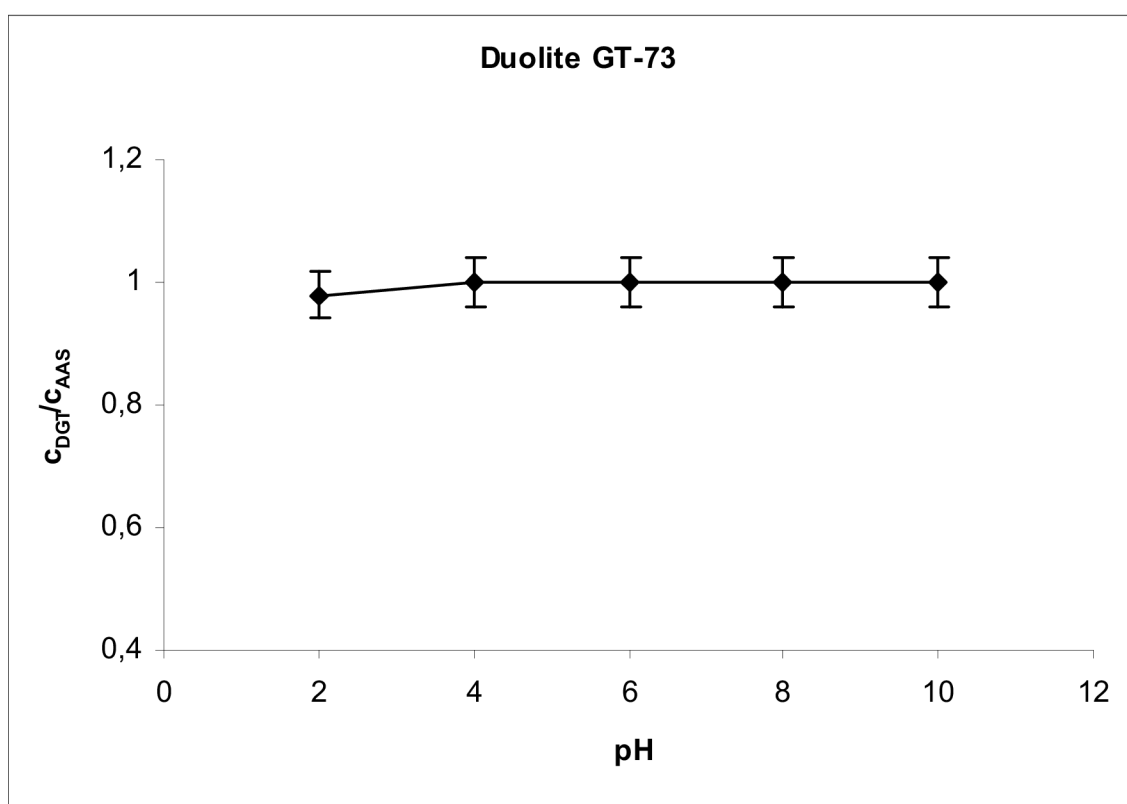


Graf 14. Závislost sorpce rtuti na koncentraci chloridů c_m (g.l^{-1}) pro sorbenty popsané v legendě vpravo.

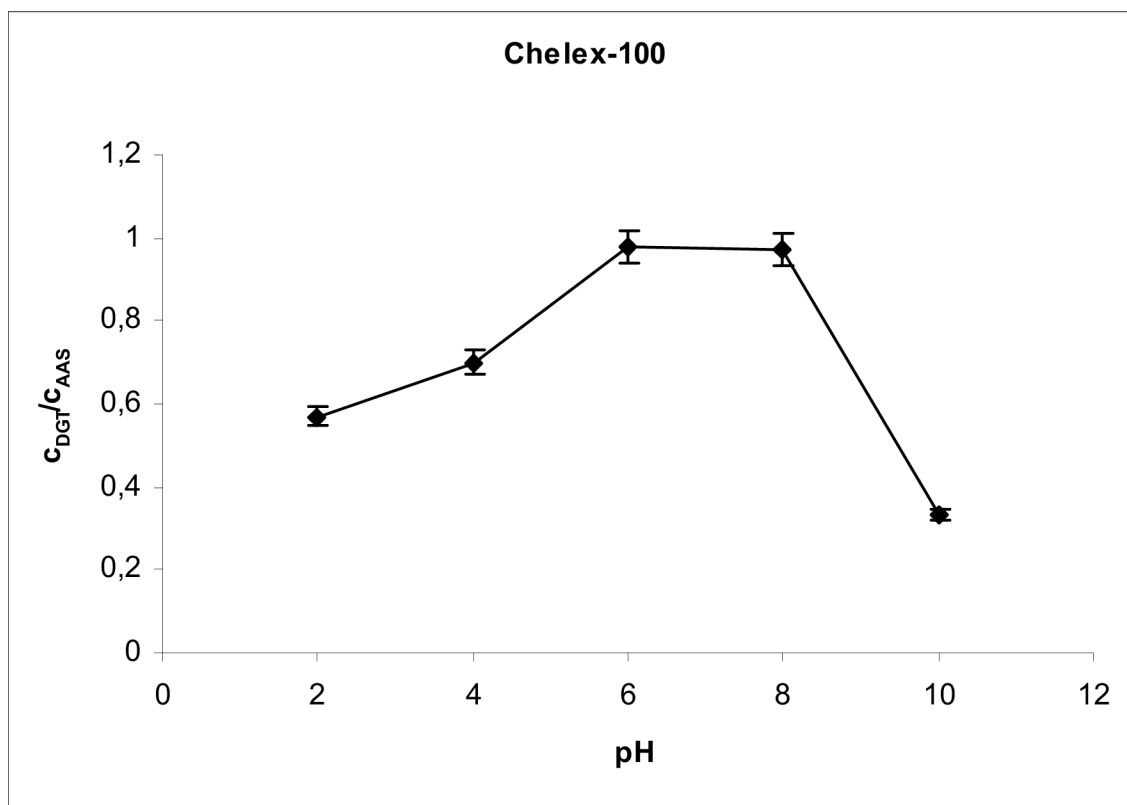
4.2.3. Vliv pH

Hodnoty pH čistých přírodních vod se podle ⁵ pohybují v rozpětí od 4,5 do 9,5. Existují však některé případy vod, kdy je voda kyselejší. Například voda z těžby hnědého uhlí nebo sulfidických rud a rašelinišť. I když by se v těchto extrémně kyselých vodách s obsahem sloučenin síry a huminových kyselin (rašeliniště) stanovovala rtuť technikou DGT velmi obtížně, v laboratorních testech bylo pokryto prakticky celé rozpětí pH uvedených přírodních vod.

Jediným sorbentem, který si udržel téměř 100% návratnost rtuti v celé škále pH modelových roztoků, byl Duolite GT-73 (graf 15). Jak již bylo zmíněno v teoretické části, tento komerčně dostupný sorbent je primárně používán k odstraňování rtuti z vod, hlavně tedy odpadních, jejichž pH může nabývat různých hodnot.

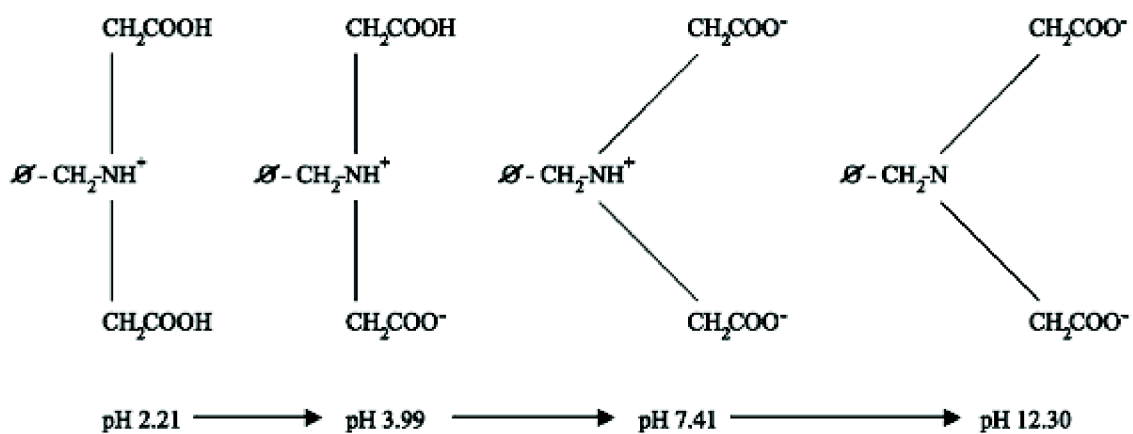


Graf 15. Závislost sorpce rtuti na hodnotě pH model. roztoku pro sorbent Duolite GT-73.

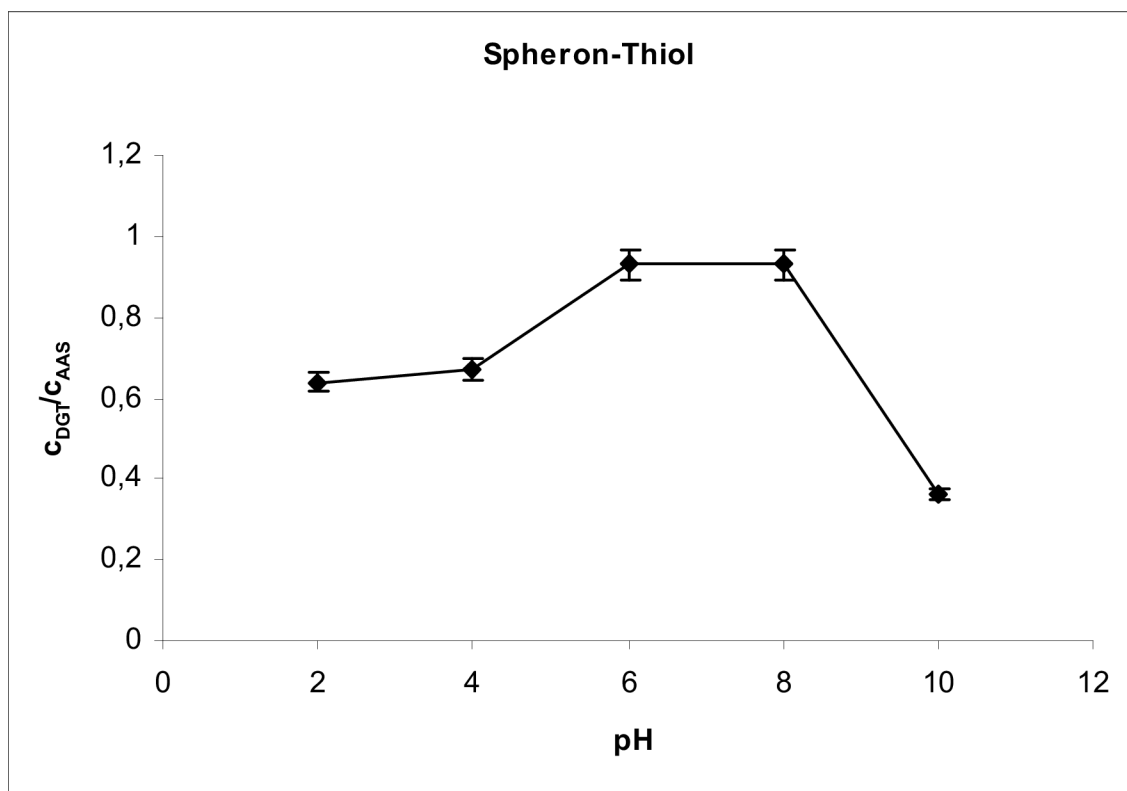


Graf 16. Závislost sorpce rtuti na hodnotě pH model. roztoku pro sorbent Chelex-100.

Optimální interval pH pro Chelex-100 je mezi hodnotami 6 a 8 (graf 16). Při vyšším pH dochází podle literatury⁴⁸ ke strukturálním změnám funkčních skupin sorbentu, uvedeným na obrázku 36. S menší návratností při pH nižším než 5 se setkali Zhang a Davison v práci¹ při studiu sorpce kadmia a zinku na Chelex-100.

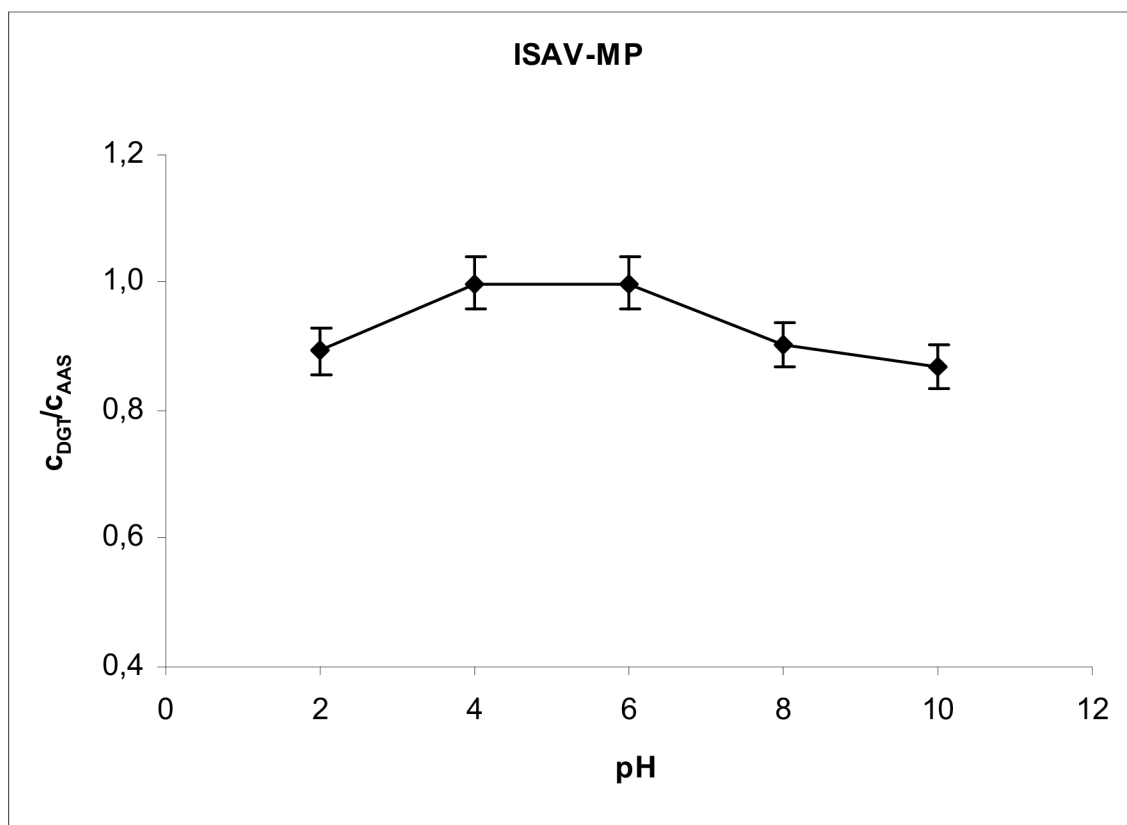


Obr. 36. Strukturální změny v Chelexu-100 v závislosti na pH. Převzato z⁴⁸.

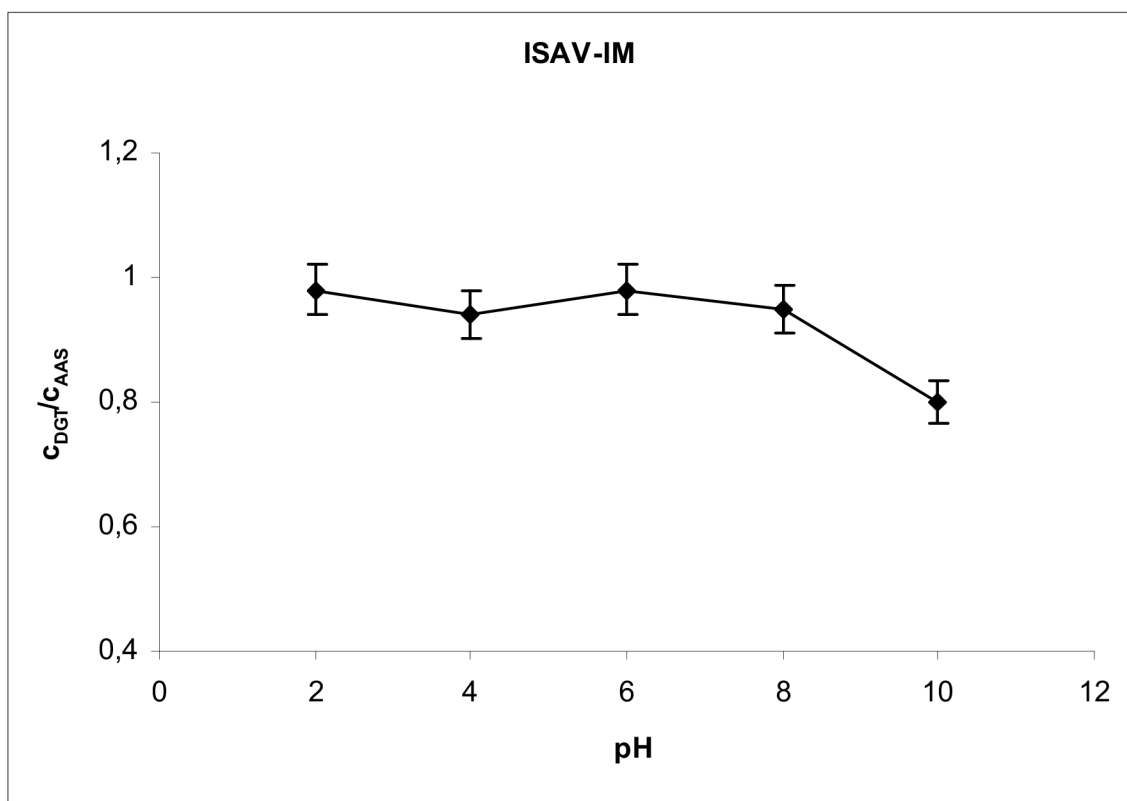


Graf 17. Závislost sorpce rtuti na hodnotě pH model. roztoku pro sorbent Spheron-Thiol.

Spheron-Thiol (graf 17) prokázal při testech podobnou závislost sorpce rtuti na pH jako předchozí Chelex-100. I u něj se vlivem rostoucího pH mění struktura a dochází tak ke změnám sorpčních vlastností pro rtuť⁵³. Slovák a kol. v práci⁴⁹ popsali kvantitativní sorpci rtuti na Spheron-Thiol v přítomnosti kyseliny chlorovodíkové. Pro úpravu pH v tomto experimentu byla použita kyselina dusičná a mohlo tak dojít k oxidaci některých thiolových skupin. Kyselina chlorovodíková nebyla používána z důvodu tvorby stabilních komplexů chloridových iontů se rtutí, což by narušilo návratnost rtuti u ostatních sorbentů.

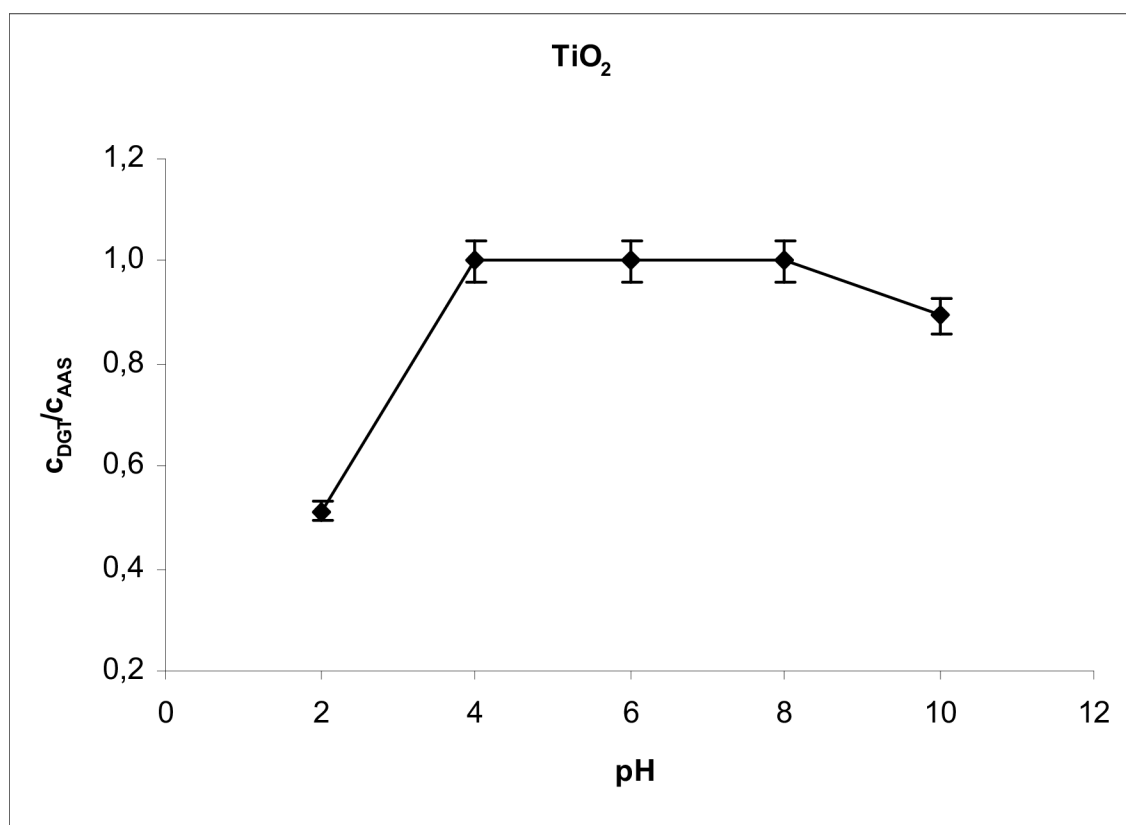


Graf 18. Závislost sorpce rtuti na hodnotě pH model. roztoku pro sorbent ISAV-MP.



Graf 19. Závislost sorpce rtuti na hodnotě pH model. roztoku pro sorbent ISAV-IM.

Nově připravené sorbenty Iontosorb AV modifikované 6-merkaptopurinem a imidazolem byly ve zkoumané škále pH poměrně stabilní (grafy 18 a 19). Ve srovnání s Duolite GT-73 sice nedosahovaly tak vyrovnané návratnosti rtuti, ale ta rovněž v celé škále neklesla pod 80 % jako tomu bylo u Chelexu-100 a Spheron-Thiolu. Lze tedy konstatovat, že z hlediska pH jsou oba nově připravené sorbenty použitelné ve většině přírodních vod.



Graf 20. Závislost sorpce rtuti na hodnotě pH model. roztoku pro sorbent TiO_2 .

Sorpční gel s TiO_2 vázal rtuť plně v rozmezí pH 4 - 8 (graf 20) a ani při vyšším pH návratnost rtuti neklesla pod 90 %. Při nižším pH dochází k neutralizaci povrchového náboje a k překrytí aktivních míst na povrchu TiO_2 což vede k celkovému snížení adsorpce podle literatury⁵⁷.

4.2.4. Vliv huminových kyselin

Huminové kyseliny jsou vysokomolekulární převážně cyklické sloučeniny aromatického charakteru (obr. 37), mající tmavě hnědou barvu. Vznikají rozkladnými a syntetickými pochody z odumřelých těl rostlin a živočichů. Dalším zdrojem vzniku je biologické čištění fenolových a splaškových odpadních vod. Významnou vlastností huminových kyselin je komplexace kovů, která snižuje jejich toxicitu, usnadňuje jejich migraci v prostředí a využitelnost různými organismy. Podle literatury⁵ může 1 mg organického uhlíku obsažený v huminových kyselinách vázat kovy jako jsou například měď, kadmium nebo rtuť v látkovém množství 1 až 5 μmol . Koncentrace v povrchových vodách v České republice se pohybují řádově v mg.l^{-1} huminových kyselin⁵.

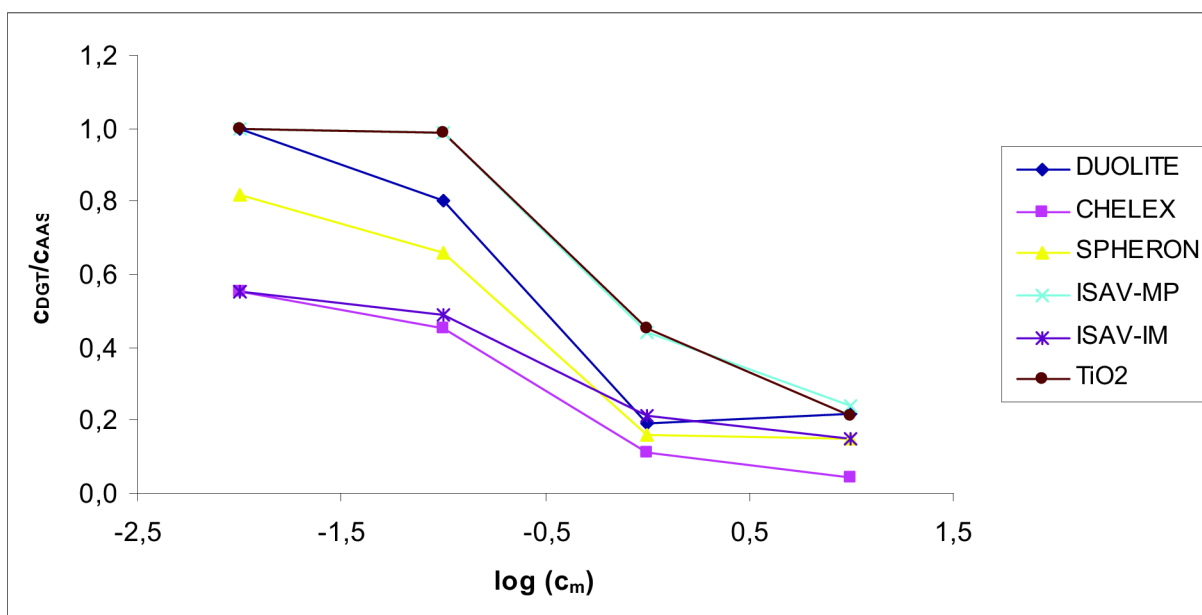
Z hlediska schopnosti vázat rtuť ve formě stabilních komplexů s huminovými kyselinami lze sorbenty rozdělit do dvou skupin – sorbenty s thiolovými funkčními skupinami a ostatní sorbenty, Chelex-100 s iminodiacetátovými funkčními skupinami a ISAV-IM s imidazolovými funkčními skupinami. Podobnou návratnost rtuti jako sorbenty s thiolovými funkčními skupinami vykazoval i sorpční gel s TiO_2 .

Návratnost rtuti při použití sorpčních gelů obsahujících thiolové funkční skupiny a sorpčního gelu s TiO_2 se pohybovala v rozmezí kolem 80 % i v roztocích obsahujících 0,1 mg.l^{-1} huminových kyselin. Při vyšších koncentracích huminových kyselin v roztoku návratnost postupně klesala až na hodnotu 40 %. Poněkud nižší návratnost vykazoval sorpční gel obsahující Spheron-Thiol, což bylo způsobeno patrně částečnou oxidací thiolových skupin, neboť jak již bylo zmíněno, tento sorbent byl vyráběn v průběhu 70. a 80. let minulého století. Schopnost sorpčních gelů vázat i část rtuti přítomné ve formě komplexu s huminovými kyselinami lze vysvětlit vysokými hodnotami konstant stability komplexů rtuti s thiolovými skupinami (literatura uvádí hodnoty v rozmezí 22,4 – 23,8) ve srovnání s konstantou stability rtuti s komplexy huminových kyselin, které se pohybují v rozmezí 18,4 – 21,1⁷¹. U oxidu titaničitého, na rozdíl od ostatních sorbentů, dochází k fyzikální sorpci celých molekul huminových kyselin, ve kterých je vázána rtuť⁷⁸.

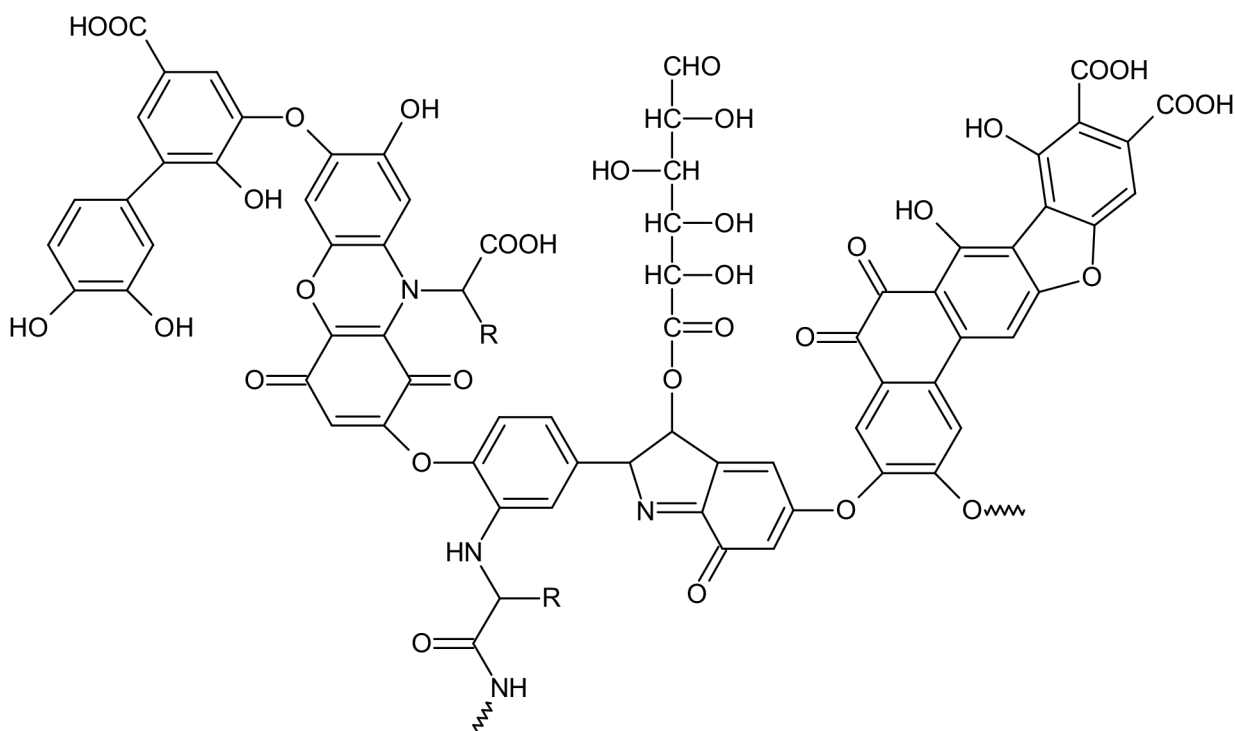
Při použití sorpčních gelů se sorbenty Chelex-100 a ISAV-IM se návratnost rtuti pohybovala kolem 50 % již při koncentracích huminových kyselin v roztoku 0,01 a 0,1 mg.l^{-1} , s rostoucí koncentrací huminových kyselin v roztoku pak návratnost klesala až k hodnotám okolo 10 %. Konstanty stability rtuti s iminodiacetátovými a imidazolovými skupinami jsou nižší (6,1 a 2,5) než konstanty stability rtuti s huminovými kyselinami. Sorpční gely s Chelexem-100 a s ISAV-IM tedy nedokáží vázat rtuť přítomnou v stabilních komplexech s huminovými kyselinami.

Současnou aplikaci vzorkovacích jednotek obsahující rozdílné sorpční gely v přírodních vodách lze využít pro speciální/frakcionační analýzu a rozlišit od sebe rtuť anorganickou či vázanou v kineticky labilních komplexech s anorganickými/organickými ligandy od rtuti vázané ve stabilních komplexech⁵².

Chybové úsečky nebyly pro lepší přehlednost grafu 21 zobrazeny. Průměrná odchylka stanovení byla 7,2 %.



Graf 21. Závislost sorpce rtuti na koncentraci huminových kyselin c_m ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) pro jednotlivé sorbenty popsané v legendě vpravo.



Obr. 37. Hypotetický vzorec huminové kyseliny. Převzato z ⁷².

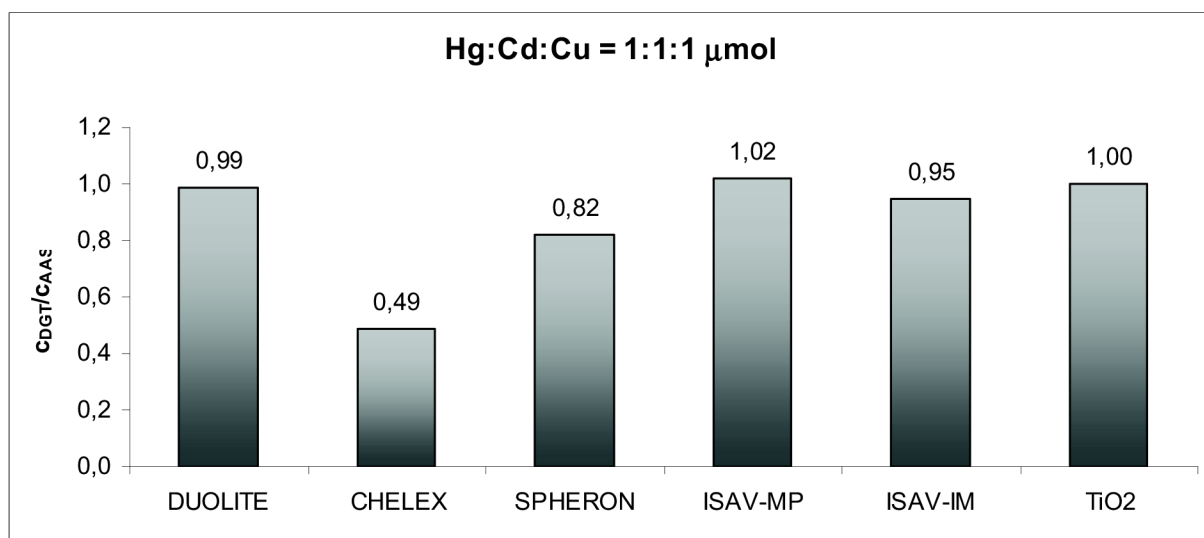
4.2.5. Vliv konkurenčních kovů (Cd,Cu)

Posledním laboratorním testem při porovnávání sorpčních gelů v technice DGT byla přítomnost konkurenčních kovů v modelovém roztoku společně se rtuť. Zvolena byla měď a kadmium, kvůli svým podobným vlastnostem rtuť a konstantám stability.

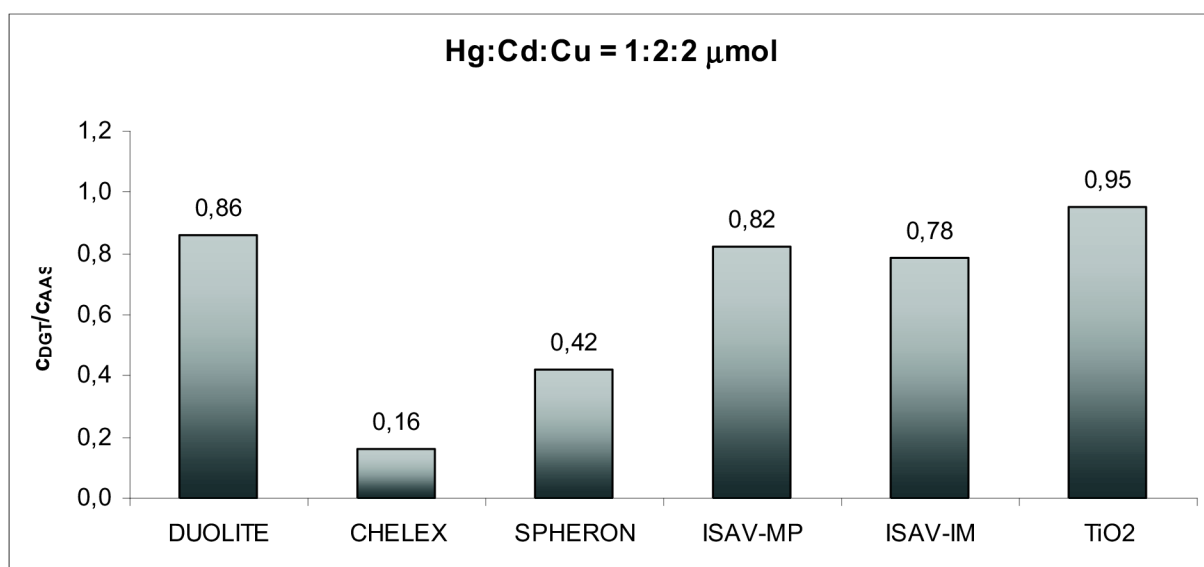
Při rovnoměrném molárním zastoupení rtuť, kadmia a mědi (graf 22) vykazovala většina sorbentů, kromě Chelexu-100 a Spheron-Thiolu téměř 100% návratnost. Spheron-Thiol, který

stejně jako Duolite GT-73 obsahuje thiolové funkční skupiny, má jinou strukturu, na níž jsou tyto skupiny navázány, což může ovlivnit jím navázané množství rtuti. Zároveň je zde možnost, že část funkčních skupin sorbentu Spheron-Thiol, mohlo kvůli dlouhodobému skladování zoxidovat⁷³. U Chelexu-100 je možné tento pokles vysvětlit selektivitou jeho iminodiacetátových skupin. Tyto jsou schopné vázat rtuť, ale v přítomnosti měďnatých iontů v roztoku přednostně vážou měď⁴⁸.

Při molárním poměru 1:2:2 Hg:Cd:Cu (graf 23) se návratnost rtuti u většiny sorbentů nepatrně snížila a pohybovala v rozmezí 78 – 95 %. U Spheron-Thiolu a zvláště pak Chelexu-100 poklesla na 42 % respektive 16 %.



Graf 22. Přehled návratnosti rtuti v sorpční discích se sorbenty v modelových roztocích při vyrovnaném molárním poměru kovů.



Graf 23. Přehled návratnosti rtuti v sorpční discích se sorbenty v modelových roztocích při molárním nadbytku konkurenčních kovů.

4.3. Použití techniky DGT v reálném systému přírodních vod

Pro výpočet koncentrace rtuti stanovené technikou DGT v přírodním prostředí vod a vyvození závěrů o jednotlivých druzích sorpčních gelů, je nutné sledovat několik faktorů. Dobu expozice, pH, teplotu vody v řece a průměrnou koncentraci rtuti na začátku a konci expozice.

U každého vzorkovacího místa v kapitolách níže jsou uvedeny průměrné hodnoty pH a teploty, z níž je vypočten difúzní koeficient podle modifikované Stoke-Einsteinovy rovnice (7) z publikace ¹. Difúzní koeficient rtuti při 25 °C v agarózovém gelu je brán z práce H. Dočekalové a kol. ⁴ a má hodnotu $8,97 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Dále jsou uvedeny hodnoty dosazované do rovnice (6) pro přepočet množství rtuti, akumulované v sorpčním gelu, na její koncentraci v řece. Šířka difúzní vrstvy $\Delta g = 0,063 \text{ cm}$, doba expozice $t = 1814400 \text{ s}$ a plocha exponované části gelu $A = 3,14 \text{ cm}^2$.

$$\log D_t = \frac{1,37023 \cdot (t - 25) + 8,36 \cdot 10^{-4} \cdot (t - 25)^2}{109 + t} + \log \frac{D_{25} \cdot (273 + t)}{298} \quad (7)$$

4.3.1. Svratka u Nosislavi

Svratka je řekou na Vysočině a v Jihomoravském kraji, pramenící na úbočí Žákovy hory (810 m n.m.) ve Žďárských vrších. Délka toku je 168 km, povodí má rozlohu 7115 km² a průměrný průtok je 27 m³.s⁻¹. V Brně se stéká se Svitavou a do Dyje se vlévá v novomlýnské nádrži jako její levý přítok⁷⁴.

Obec Nosislav se nachází na levém břehu Svratky a čítá zhruba 1300 obyvatel. V okolí obce se pěstuje vinná réva, meruňky a jablka⁷⁵.

Vzorkování probíhalo po dobu tří týdnů v období 1. až 22. listopadu 2010 na vzorkovací stanici umístěné pod mostem (obr. 38), který je vzdálený zhruba proti proudu 1,5 km od středu obce (obr. 39). Výsledné množství rtuti zachycené jednotkami DGT s různými sorbenty a přepočtené na koncentraci rtuti v řece je uveden v tabulce 11. V řece Svratce byla průměrná koncentrace rtuti měřená metodou AAS (AMA 254) na začátku a konci expozice 0,400 ± 0,005 ng.l⁻¹. Průměrné pH bylo 7,87. Průměrná teplota T = 10,4 °C, na níž se přepočtení difúzní koeficient pro rtuť pomocí rovnice (7). Ostatní hodnoty jsou v tabulce 10. Tabulka 11 zobrazuje množství rtuti stanovené v sorpčních discích s jednotlivými sorbenty a vypočtenou koncentraci rtuti v řece Svratce.

Tabulka 10. Naměřené veličiny v řece Svratce na začátku a konci expozice.

Řeka	Datum expozice	pH _P	pH _K	pH	T _P [°C]	T _K [°C]	T [°C]	D _T [cm ² .s ⁻¹]	Hg c _{AAS} [ng.l ⁻¹]
SVRATKA	1. - 22.11.2010	7,96	7,77	7,87	12,1	8,7	10,4	5,82.10 ⁻⁶	0,4

Tabulka 11. Množství a vypočtená koncentrace rtuti v sorp. discích po expozici ve Svratce.

Sorbent	M [ng.disk ⁻¹]	c [ng.l ⁻¹]
Duolite GT-73	195,90 ± 18,95	0,372 ± 0,036
Chelex-100	8,65 ± 1,18	0,016 ± 0,002
Spheron-Thiol	24,05 ± 3,32	0,046 ± 0,006
ISAV-MP	22,85 ± 2,03	0,043 ± 0,004
ISAV-IM	16,50 ± 1,40	0,031 ± 0,003
*TiO ₂	-	-

* Vzorkovací jednotky s oxidem titaničitým nebyly na konci expozice na vzorkovací stanici nalezeny.



Obr. 38. Vzorkovací místo na Svatce u Nosislavi.



Obr. 39. Mapa a GPS souřadnice vzorkovacího místa na Svatce u Nosislavi.

4.3.2. Jihlava u Nových Bránic

Řeka Jihlava je pravostranným přítokem Svratky, do níž se vlévá ve vodní nádrži Nové Mlýny. Pramení na Českomoravské vrchovině u Počátek (666 m n.m.). Délka jejího toku je 181 km a plocha povodí 3000 km² ⁷⁴.

Obec Nové Bránice se nachází zhruba 20 km od vodní nádrže Nové Mlýny na pravém břehu řeky Jihlavy. Žije zde 730 obyvatel ⁷⁶.

Vzorkování probíhalo po dobu tří týdnů na vzorkovací stanici instalované pod mostem (obr. 40), který byl vzdálen zhruba 600 m po proudu od středu obce Nové Bránice (obr. 41). Vzorkovací stanice, počet pistonů a způsob instalace se prakticky nelišil od vzorkování na Svratce. Koncentrace rtuti změřená technikou AAS (AM 254) z odebraných vzorku vody před začátkem a po konci expozice byla $0,500 \pm 0,018$ ng.l⁻¹. Průměrné pH bylo 7,93. Průměrná teplota T = 11,6 °C, na níž se přepočtl difúzní koeficient pro rtuť pomocí rovnice (7). Ostatní hodnoty jsou v tabulce 12. Tabulka 13 zobrazuje množství rtuti stanovené v sorpčních discích s jednotlivými sorbenty a vypočtenou koncentraci rtuti v řece Jihlavě.

Tabulka 12. *Naměřené veličiny v řece Jihlavě na začátku a konci expozice.*

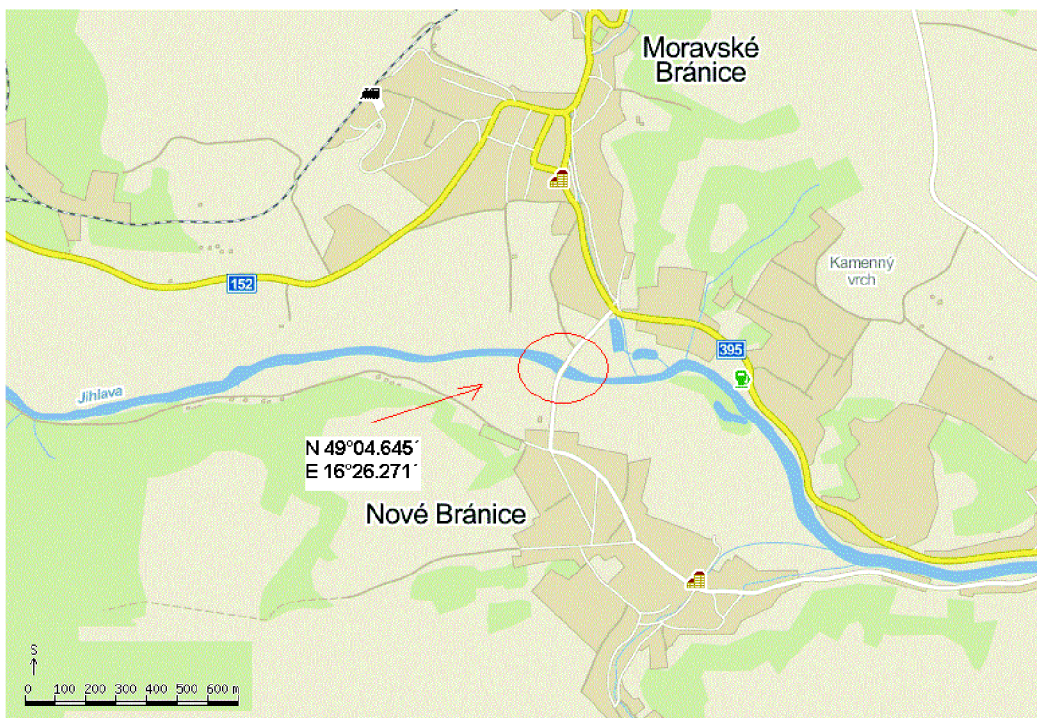
Řeka	Datum expozice	pH _P	pH _K	pH	T _P [°C]	T _K [°C]	T [°C]	D _T [cm ² .s ⁻¹]	Hg c _{AAS} [ng.l ⁻¹]
JIHLAVA	1. - 22.11.2010	8,03	7,82	7,93	11,6	8,5	10,1	$5,76 \cdot 10^{-6}$	0,5

Tabulka 13. *Množství a vypočtená koncentrace rtuti v sorp. discích po expozici v Jihlavě.*

Sorbent	M [ng.disk ⁻¹]	c [ng.l ⁻¹]
Duolite GT-73	285,81 ± 23,18	0,549 ± 0,045
Chelex-100	3,29 ± 1,15	0,006 ± 0,002
Spheron-Thiol	30,33 ± 2,43	0,058 ± 0,005
ISAV-MP	19,70 ± 3,25	0,038 ± 0,006
ISAV-IM	14,16 ± 3,19	0,027 ± 0,006
TiO ₂	4,40 ± 0,54	0,008 ± 0,001



Obr. 40. Vzorkovací místo na Jihlavě u Nových Bránic.



Obr. 41. Mapa a GPS souřadnice vzorkovacího místa na Jihlavě u Nových Bránic.

4.3.3. Svitava v Obřanech

Řeka Svitava pramení ve Svitavské pahorkatině v nadmořské výšce 472 m. Je levostranným přítokem řeky Svratky, do které se vlévá v Brně. Délka jejího toku je 100 km a plocha povodí 1150 km²⁷⁴.

Obřany jsou městskou částí Brna, rozkládající se na pravém břehu Svitavy. Počet obyvatel je 5300⁷⁷.

Vzorkování trvalo tři týdny, ale na rozdíl od Svratky a Jihlavy zde nebyla vzorkovací stanice, pouze pahýl stromu (obr. 42), na který byly pomocí silonu navázány jednotky DGT. Vzorkovací místo se nacházelo kousek od železniční tratě v méně osídlené části Obřan (obr. 43). Koncentrace rtuti změřená technikou AAS (AM 254) z odebraných vzorků vody před začátkem a po konci expozice byla $0,400 \pm 0,007 \text{ ng.l}^{-1}$. Průměrné pH bylo 7,86. Průměrná teplota $T = 9,7 \text{ }^{\circ}\text{C}$, na níž se přepočtl difúzní koeficient pro rtuť pomocí rovnice (7). Ostatní hodnoty jsou v tabulce 14. Tabulka 15 zobrazuje množství rtuti stanovené v sorpčních discích s jednotlivými sorbenty a vypočtenou koncentraci rtuti v řece Svitavě.

Tabulka 14. *Naměřené veličiny v řece Svitavě na začátku a konci expozice.*

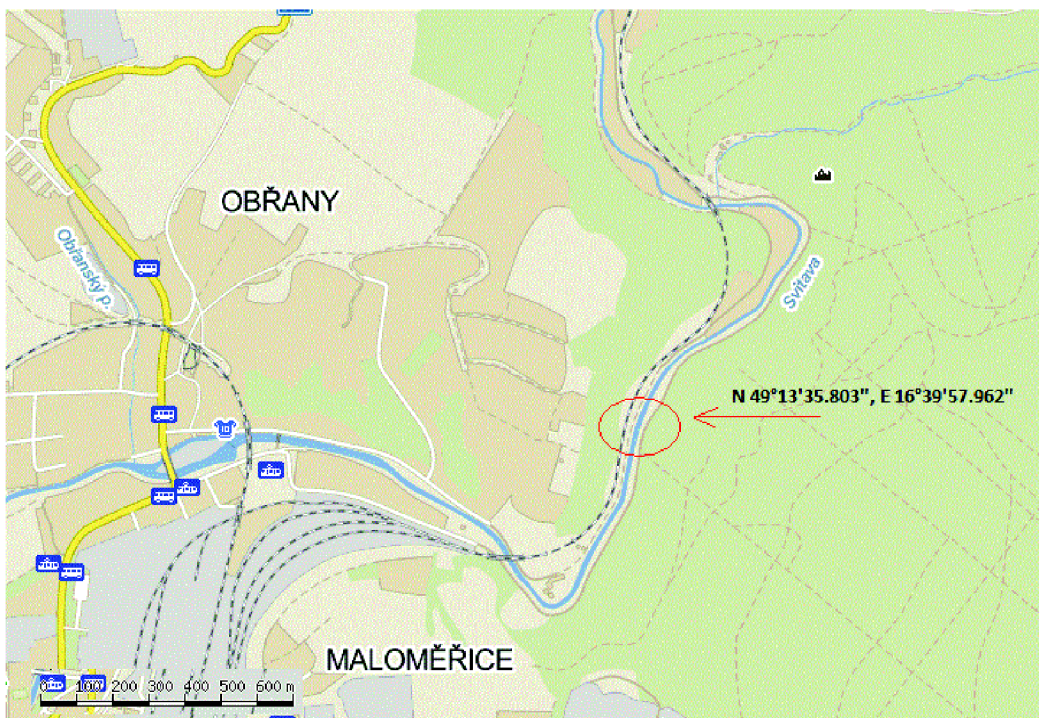
Řeka	Datum expozice	pH _P	pH _K	pH	T _P [°C]	T _K [°C]	T [°C]	D _T [cm ² .s ⁻¹]	Hg c _{AAS} [ng.l ⁻¹]
SVITAVA	4. - 25.11.2010	8,06	7,66	7,86	11,4	7,9	9,7	$5,69 \cdot 10^{-6}$	0,4

Tabulka 15. *Množství a vypočtená koncentrace rtuti v sorp. discích po expozici ve Svitavě.*

Sorbent	M [ng.disk ⁻¹]	c [ng.l ⁻¹]
Duolite GT-73	$229,84 \pm 21,82$	$0,447 \pm 0,042$
Chelex-100	$6,48 \pm 0,88$	$0,013 \pm 0,002$
Spheron-Thiol	$21,52 \pm 2,40$	$0,042 \pm 0,005$
ISAV-MP	$16,91 \pm 1,13$	$0,033 \pm 0,002$
ISAV-IM	$12,12 \pm 0,40$	$0,024 \pm 0,001$
TiO ₂	$4,21 \pm 0,70$	$0,008 \pm 0,001$



Obr. 42. Vzorkovací místo na Svitavě v Obřanech.



Obr. 43. Mapa a GPS souřadnice vzorkovacího místa na Svitavě v Obřanech.

4.3.4. Shrnutí výsledků vzorkování rtuti v reálném systému přírodních vod

Koncentrace rtuti naměřené technikou DGT se sorpčním gelem obsahujícím Duolite GT-73 se velmi blížila celkové rozpuštěné koncentraci rtuti měřené technikou AAS. Podobných výsledků již dříve dosáhli autoři publikace ⁵², kteří použili sorpční gel se Spheron-Thiolem pro měření rtuti v pórových vodách sedimentů. Sorpční gel se Spheron-Thiolem byl použit i v této studii, měřené koncentrace DGT však byly v porovnání s celkovou rozpuštěnou koncentrací rtuti přibližně o jeden řád nižší. Zajímavé je srovnání výsledků získaných aplikací jednotek DGT se sorpčním gelem obsahujícím Duolite GT-73 a jednotek DGT obsahující sorpční gel s ISAV-MP. Ačkoliv ISAV-MP obsahuje ve své struktuře také thiolové funkční skupiny jako Duolite GT-73, měřené koncentrace DGT jsou v porovnání s Duolite GT-73 výrazně nižší. Tento fakt lze vysvětlit nižší hustotou thiolových skupin v sorpčním gelu, která je dána rozdílnou strukturou sorbentů. Zatímco thiolové skupiny u sorbentu Duolite GT-73 jsou vázány přímo na styren-divinylbenzenové jádro, u ISAV-MP jsou vázány na delším bočním řetězci zakotveném na celulosovém nosiči. Tyto řetězce mohou v podmínkách reálného prostředí přírodních vod měnit svou strukturu a snižovat tak počet aktivních míst vhodných pro sorpci rtuti.

Jak bylo popsáno u huminových kyselin, které nejvíce ovlivňují stanovení rtuti technikou DGT, jsou nízké hodnoty stanovení rtuti Chelexem-100 a ISAV-IM očekávané. Sorbenty zachycují pouze rtuť vázanou v labilních komplexech a odečtení jimi stanovené koncentrace rtuti od koncentrace rtuti stanovené Duolite GT-73 je možné dostat koncentraci rtuti vázané ve stabilních komplexech s huminovými kyselinami. Sorbent s oxidem titaničitým v reálném systému přírodních vod se nechová stejně jako v modelových roztocích rtuti. Hlavním důvodem je zřejmě vysoký obsah anorganických i organických látek, které se fyzikální sorpcí váží na jeho aktivní místa. Oxid titaničitý je z hlediska sorpce rtuti v reálném systému přírodních vod srovnatelný s návratností rtuti u Chelexu-100 a může být tedy použit pro speciální analýzu forem rtuti.

5. SOUHRN (ZÁVĚR)

Tato dizertační práce na téma „*Vývoj techniky difúzního gradientu v tenkém filmu (DGT) pro stanovení rtuti ve vodných systémech*“ rozvíjí techniku DGT z hlediska vhodných sorbentů pro stanovení rtuti. Zabývá se také srovnáním všech dosud použitých sorbentů pro rtuť a působením různých faktorů na techniku DGT pro stanovení rtuti.

Rozvoj techniky DGT pro stanovení rtuti začal od roku 2001 na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně. Od té doby bylo ke stanovení rtuti technikou DGT použito několik různých sorbentů. V předkládané práci jsou studovány všechny dosud použité komerční i nově připravené sorbenty, jsou uvedeny jejich vlastnosti a použití v reálném systému přírodních vod. Práce navazuje především na diplomové práce Romana Szkandery a Hany Finsterlové.

Nejčastěji používanými sorbenty v technice DGT pro stanovení rtuti jsou Chelex-100, Spheron-Thiol a Duolite GT-73. Tato škála sorbentů byla v této práci rozšířena o komerčně dostupnou látku oxid titaničitý a modifikované sorbenty Iontosorb AV. Modifikace Iontosorbu AV byla prováděna diazotační a kopulační reakcí. Prvním produktem byl Iontosorb AV modifikovaný 6-merkaptopurinem, který ve své struktuře obsahuje thiolové skupiny, selektivní pro vazbu se rtuti. Tato látka je však poměrně drahá a proto byla provedena modifikace Iontosorbu AV s imidazolem, obsahujícím imidovou funkční skupinu, vhodnou pro záchyt rtuti.

Pro stanovení rtuti technikou DGT bylo vybráno a testováno 6 sorbentů: Chelex-100, Spheron-Thiol, Duolite GT-73, Iontosorb AV modifikovaný 6-merkaptopurinem (ISAV-MP), Iontosorb AV modifikovaný imidazolem (ISAV-IM) a oxid titaničitý (TiO₂).

Před samotným testováním sorbentů, bylo nutné je zabudovat do vrstvy sorpčního gelu. Většina komerčně dostupných a v technice DGT použitých sorbentů (Chelex-100, Spheron-Thiol a Duolite GT-73) se bez problémů zabuduje do polyakrylamidového gelu a vytvoří homogenní sorpční gel. Částice obou modifikovaných sorbentů Iontosorb ale při výrobě sorpčních gelů tvořily shluky. Z toho důvodu byl pro tyto sorbenty použit agarózový gel. Shluky při plnění formy pro přípravu gelu tvořil také oxid titaničitý. Řešením byla ultrazvukové lázeň, v níž došlo k dispergaci částic oxidu titaničitého v gelovém roztoku polyakrylamidu.

V základním testu návratnosti rtuti v technice DGT splnily všechny sorbenty předpisy doporučené DGT Research, tedy odchylku návratnosti rtuti do 10 %. Při druhém testu lineární akumulace rtuti v závislosti na čase všechny sorbenty akumulovaly rtuť z modelového roztoku s odchylkami do 10 % od množství rtuti vypočteného z upravené rovnice pro výpočet koncentrace ve vnějším roztoku. Kapacita sorpčních gelů se všemi studovanými sorbenty je dostatečná pro dlouhodobou expozici v reálném systému přírodních vod a krátkodobou expozici v modelových roztocích s relativně vysokou koncentrací rtuti.

Základními testy ověřené sorpční gely byly dále testovány na vliv iontové síly, chloridů, pH, huminových kyselin a přítomnost konkurenčních kovů. Iontová síla neměla praktický vliv na návratnost rtuti v technice DGT v rozsahu iontové síly přírodních vod. Vliv chloridů na všechny sorbenty byl zanedbatelný, vyjma oxidu titaničitého. Oxid titaničitý váže rtuť fyzikální

sorpce, oproti ostatním sorbentům, u nichž se uplatňuje sorpce chemická. Při vyšší koncentraci chloridů je rtuť v iontové formě ve vodě dobře rozpustná a neschopná fyzikální sorpce. Proto nelze doporučit oxid titaničitý jako sorbent pro stanovení rtuti v technice DGT v mořské vodě. Návratnost rtuti měřená DGT jednotkami se sorpčním gelem obsahujícím Duolite GT-73 nebyla ovlivněna hodnotou pH v celém sledovaném rozsahu. U modifikovaných sorbentů Iontosorb AV neklesla návratnost rtuti pod 80 % ani v kyselé a zásadité oblasti. Sorbenty Chelex-100 a Spheron-Thiol dosáhly návratnosti rtuti nad 95 % v rozmezí hodnot pH 6 – 8. Vlivem pH u nich dochází ke změnám struktur, což má za následek zmenšení počtu aktivních míst pro sorpci rtuti. Oxid titaničitý vykazoval vysokou návratnost v rozmezí pH 4 – 10. Při nižším pH u něj dochází k neutralizaci povrchového náboje a k překrytí aktivních míst.

Humínové kyseliny ovlivňují stanovení rtuti technikou DGT tvorbou objemných stabilních komplexů, které omezují difúzi přes vrstvu difúzního gelu a vazbu na imobilizovaný sorbent v sorpčním gelu. Záchyt rtuti na sorbentu záleží na jeho funkčních skupinách a síle vazby rtuti na tyto skupiny, která je dána konstantami stability. Konstanta stability komplexu rtuti s thiolovou skupinou je ve srovnání s konstantou stability rtuti s komplexy huminových kyselin větší, tudíž některé labilní komplexy huminových kyselin se rtutí mohou rtuť uvolnit a ta se naváže na thiolovou skupinu sorbentu. Naproti tomu u oxidu titaničitého dochází k fyzikální sorpci celých molekul huminových kyselin, ve kterých je vázána rtuť, schopných difúze difúzním gelem. Oxid titaničitý tak vykazuje nejmenší ovlivnění přítomnými huminovými kyselinami. Druhou skupinu tvoří sorpční gely se sorbenty Chelex-100 a ISAV-IM obsahující iminodiacetátové respektive imidazolové funkční skupiny. Konstanty stabilit těchto funkčních skupin se rtutí jsou nižší než konstanty stability rtuti s huminovými kyselinami. Sorpční gely s Chelexem-100 a s ISAV-IM tedy nedokáží vázat rtuť přítomnou v stabilních komplexech s huminovými kyselinami. Současnou aplikaci vzorkovacích jednotek obsahujících rozdílné sorpční gely by bylo možno využít pro speciální/frakcionační analýzu a rozlišit tak od sebe rtuť anorganickou či vázanou v kineticky labilních komplexech s anorganickými/organickými ligandy od rtuti vázané ve stabilních komplexech.

Přítomnost konkurenčních kovů v modelovém roztoku při vyrovnaném i dvojnásobném molárním množství měla největší vliv na Spheron-Thiol a Chelex-100. U Chelexu-100 lze tento jev vysvětlit stejnou selektivitou iminodiacetátových skupin pro měď i rtuť.

Po provedení všech laboratorních experimentů charakterizujících jednotlivé sorbenty byly jednotky se všemi studovanými sorbenty použity k analýze reálného systému přírodních vod - řek Jižní Moravy. Jednalo se o řeku Svratku, Jihlavu a Svitavu. Koncentrace rtuti změřená pomocí DGT jednotek se sorpčním gelem Duolite GT-73 odpovídala celkové rozpuštěné koncentraci rtuti ve vodě přímo změřené metodou atomové absorpční spektrometrie. Koncentrace rtuti získaná pomocí sorbentů Spheron-Thiol a ISAV-MP odpovídala pouze desetinu obsahu celkové rozpuštěné rtuti. Oba tyto sorbenty obsahují rovněž thiolové skupiny mají je však oproti Duolite GT-73 vázány na dlouhých řetězcích. Tyto řetězce mohou v podmínkách přírodních vod měnit svou strukturu a tím množství svých aktivních míst pro rtuť. Hodnoty získané DGT s oxidem titaničitým jsou na úrovni hodnot získaných Chelexem-100 a ISAV-IM.

Tyto zajímavé výsledky nalezené při analýze přírodních vod otevírají cestu k dalšímu výzkumu vedoucímu k možnému použití kombinace DGT jednotek s různými sorbenty k frakcionační a speciální analýze rtuti v přírodních vodních systémech.

6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- 1 Zhang H., Davison W.: *Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the in situ measurement of trace metals in aqueous solution.*
2 *Anal. Chem.* 67, 3391 (1995).
- 3 DGT Research Ltd., Lancaster, UK [online] [cit. 2011-2-17]. Dostupné z:
4 <<http://www.dgtresearch.com/WebProducts.aspx?CATID=TEC>>
5 [Technical documentation pdf].
- 6 Garmo O. A., Royset O., Steiness E., Flaten T. P.: *Anal. Chem.* 75, 3573 (2003).
- 7 Dočekalová H., Diviš P.: *Talanta* 65, 1174 (2005).
- 8 Pitter, P.: *Hydrochemie*. 3. přeprac. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 1999. 568 s.
9 ISBN 80-7080-340-1.
- 10 Vopršalová, M.: *Základy toxikologie pro farmaceuty.*
11 Praha: Univerzita Karlova, 2000. 231 s. ISBN 80-7184-282-6.
- 12 Mason R. P., Fitzgerald T. W., Morel F. M.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 3191 (1994).
- 13 Nriagu J. O., Pacyna J. M.: *Nature* 333, 134 (1988).
- 14 Fitzgerald W. F., Clarkson T. W.: *Environ. Health Perspect.* 96, 159 (1991).
- 15 Baeyens W., Ebinghaus R., Vasiliev W.: *Global and regional mercury cycles: sources, fluxes and mass balances*, 2. environment vol. 21, Kluwer academic publishers, 1996.
16 588 s. ISBN 978-0792343141.
- 17 Tessier, A. *Metal speciation and bioavailability in aquatic systems.* John Wiley.
18 Chichester, 1995. 679 s. ISBN 0-471-95830-1.
- 19 Bencko V., Cikrt M., Lener J.: *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka.*
20 Praha: Grada Publishing s.r.o., 1995. 288 s. ISBN 80-7169-150-X.
- 21 Gavis J., Ferguson J. F.: *Water Res.* 6, 989 (1972).
- 22 Vandal G. M., Mason R. P., Fitzgerald W. F.: *Water Air Soil Pollut.* 80, 665 (1991).
- 23 Mason R. P., Fitzgerald J., Hurley J. K., Hanson A. K., Donaghay P. L., Sieburth J.:
24 *Limnol. Oceanogr.* 38, 1227 (1993).
- 25 Reimann P., Schmidt D., Schomaker K.: *Mar. Chem.* 14, 43 (1983).
- 26 Brüggemann L., Geyer E., Kay R.: *Mar. Chem.* 21, 91 (1987).
- 27 Laxen D. P. H., Harrison R. M.: *Anal. Chem.* 53, 345 (1981).
- Kinsella B., Willis R. L.: *Anal. Chem.* 54, 2614 (1982).
- Coyne R. V., Collins J. A.: *Anal. Chem.* 44, 1093 (1972).
- Rosain R. M., Wai C. M.: *Anal. Chim. Acta* 65, 279 (1973).
- Bothner M. H., Robertson D. E.: *Anal. Chem.* 47, 592 (1975).
- Krivan V., Haas H. F., Fresenius Z.: *Anal. Chem.* 332, 1 (1988).
- Landaluze J.S., de Diego A., Rapovo J.C., Madariaga J.M.: *Anal. Chim. Acta* 508, 107
(2004).
- Houserová P., Janák K., Kubáň P., Pavlíčková J., Kubáň V.: *Chem. Listy* 100, 862 (2006).
- 26 *United States Environmental Protection Agency: Background Information on Mercury Sources and Regulations* [online]. 1994 [cit. 20010-11-07]. Dostupný z [www:
<http://www.epa.gov/grtlakes/bnsdocs/mercsrce/>](http://www.epa.gov/grtlakes/bnsdocs/mercsrce/).
- 27 *Návod na obsluhu přístroje AMA 254.* Altec s.r.o. Praha, 2000.

- 28 Goméz-Ariza J. L., Lorenzo F., García-Barrera T.: *Journal of Chromatography A* 1056, 139 (2004).
- 29 Hrníková V.: *Gelové techniky pro stanovení biodostupných forem rtuti ve vodných systémech*. 2004. 53 s. Brno: VUT-FCH. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Hana Dočekalová, CSc.
- 30 Mahmoud M. E., Gohar G. A.: *Talanta*, 51, 77 (2000).
- 31 Mahmoud M. E., Osman M. M., Amer M. E.: *Anal. Chim. Acta* 415, 33 (2000).
- 32 Mahmoud M. E.: *Anal. Chim. Acta* 398, 297 (1999).
- 33 Mondal B. Ch., Das A. K.: *Anal. Chim. Acta* 477, 73 (2003).
- 34 Raimundo Jr. I. M., Narayanaswamy R.: *Sensors and Actuators B* 90, 189 (2003).
- 35 Rudner P., Garcia de Torres, Cano Pavón J.M., Rojas F.: *Talanta* 46, 1095 (1998).
- 36 Chwastowska J., Rogowska A., Sterlinska E., Dudek J.: *Talanta* 49, 837 (1999).
- 37 Mondal B., Das D., Das A.: *Anal. Chim. Acta* 450, 223 (2001).
- 38 García M. F., García R. P., García N.B., Sanz-Medel A.: *Talanta* 41, 1833 (1994).
- 39 Diviš P., Dočekalová H., Smetková V.: *Chem. Listy* 99, 640 (2005).
- 40 Zhang H., Davison W.: *In situ monitoring of aquatic systems*. Jacques Buffle. Hardcover, 2000. 642 s. ISBN 978-0-471-48979-5.
- 41 Bicak N., Sherrington D.C.: *Reactive & functional polymers* 27, 155 (2005).
- 42 Agaróza, [online] [cit. 2011-2-21]. Dostupné z:
<<http://biologie.upol.cz/metody/Slovník/Agarozovy%20gel.htm>>.
- 43 Marhol M.: *Měníče iontů v chemii a radiochemii*. Praha: Academia, 1976. 433 s.
- 44 Holzbecher Z., Diviš L., Král M., Šůcha L., Vláčil F.: *Organická činidla v anorganické analýze*. Praha: SNTL, 1975. 680 s.
- 45 Samuelson O.: *Měníče iontů v analytické chemii*. Praha: SNTL, 1963. 404 s.
- 46 Iontosorb, Ústí nad Labem, ČR, [online] [cit. 2010-2-8]. Dostupné z:
<<http://www.iontosorb.cz>>.
- 47 *Formula of bead cellulose*, [online] [cit. 2010-2-22]. Dostupné z:
<<http://ethesis.helsinki.fi/julkaisut/mat/farma/vk/westermarck/ch2.html>>.
- 48 Bio-Rad Laboratories, California, USA: *Instruction Manual, Chelex 100 and Chelex 20. Chelating Ion Exchange Resin, Rev B*. [online] [cit. 2009-12-8]. Dostupné z:
<http://www.bio-rad.com/webmaster/pdfs/9184_Chelex.PDF>.
- 49 Slovák Z., Smrž M., Dočekal B., Slováková S.: *Anal. Chim. Acta* 11, 243 (1979).
- 50 Allergan Pharmaceuticals, Los Angeles, USA: *Mercury treatment system*. [online] [cit. 2010-1-23]. Dostupné z: <<http://homepage.eircom.net/~gerardboyle/Allergan.doc>>.
- 51 Clarisse O., Hintelmann H.: *J. Environ. Monit.* 8, 1 (2006).
- 52 Diviš P., Leermakers M., Dočekalová H., Gao Y.: *Anal. Bioanal. Chem.* 382, 1715 (2005).
- 53 Slovák, Z.: *Nové chelatační ionexy na základě glykolmethakrylátových gelů Spheron*. *Bulletin n.p. Lachema Brno* (1979).
- 54 Pohl P., Prusisz B.: *Anal. Sciences* 20, 1367 (2004).
- 55 Diviš P., Szkandera R., Brulík L., Dočekalová H., Matůš P., Bujdoš M.: *Anal. Sci.* 25, 575 (2009).
- 56 Štengl V.: *Vesmír* 87, 402 (2008).

- 57 Pei L., Zucheng J., Bin H., Yongchao Q., Jinggang P.: *Anal. Sci.* 17, a333 (2001).
- 58 Kanna M., Wongnawa S., Sherdshoopongse P., Boonsin P.: *Songklanakarinn J. Sci. Technol.* 27, 1017 (2005).
- 59 MetSorbTM, [online] [cit. 2011-1-20]. Dostupné z:
<http://www.gravertech.com/pr_metsorb_info_02.html>.
- 60 Bennett W.W., Teasdale P.R.: *Anal. Chem.* 82, 7401 (2010).
- 61 Formula of anatase (TiO₂), [online] [cit. 2011-1-20]. Dostupné z:
<http://cst-www.nrl.navy.mil/users/sullivan/TiO2/TiO2_anatase.gif>.
- 62 Formula of 3-mercaptopropyl-functio. silica gel, [online] [cit. 2010-11-20]. Dostupné z:
<<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/ALDRICH/538086>>.
- 63 McMurry, J.: *Organická chemie*. První vydání. Brno : Vydavatelství Vutium, 2007. 1176 s. ISBN 978-80-214-3291-8.
- 64 Szkandera R.: *Testování modifikovaných sorbentů Iontosorb pro užití v technice difúzního gradientu v tenkém filmu (DGT)*. 2008. 44 s. Brno: VUT-FCH. Vedoucí diplomové práce Ing. Pavel Diviš, Ph.D.
- 65 Cunha L., Gomes A. S., Coutinho F. M. B., Teixeira V. G.: *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 17, 145 (2007).
- 66 Atia A. A., Donia A. M., Khalid E. Z.: *Reactive & Functional Polymers* 65, 267 (2005).
- 67 Yavuz E., Senkal F. B., Bicak N.: *Reactive & Functional Polymers* 65, 121 (2005).
- 68 Neagu V., Luca C., Ştefan S., Ştefan M., Untea I.: *Reactive & functional polymers* 67, 1433 (2007).
- 69 Lee J. S., Gomez-Salazar S., Tavlarides L. L.: *Reactive & functional polymers* 49, 159 (2001).
- 70 Tokar O.: soukromé sdělení.
- 71 Mantoura R.F.C., Riley J.P.: *Anal. Chim. Acta* 78, 193 (1975).
- 72 Hypotetický vzorec huminové kyseliny, [online] [cit. 2011-3-20]. Dostupné z:
<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/d/d0/Humic_acid.svg/400px-Humic_acid.svg.png>.
- 73 Diviš P., Szkandera R., Dočekalová H.: *Cent. Eur. J. Chem.* 8 (5), 1103 (2010).
- 74 Charakteristiky toků a povodí ČR, VÚV TGM, [online] [cit. 2011-3-20]. Dostupné z:
<<http://www.dibavod.cz/index.php?id=24&PHPSESSID=a8ee6db5fafbea8f9fb15e80c6677b16>>.
- 75 Obec Nosislav, [online] [cit. 2011-3-20]. Dostupné z:
<<http://cs.wikipedia.org/wiki/Nosislav>>
- 76 Nové Bránice, [online] [cit. 2011-3-20]. Dostupné z:
<http://cs.wikipedia.org/wiki/Nov%C3%A9_Br%C3%A1nice>.
- 77 Brno - Obřany, [online] [cit. 2011-3-20]. Dostupné z:
<<http://cs.wikipedia.org/wiki/Ob%C5%99any>>.
- 78 Atomic Absorption Spectroscopy, [online] [cit. 2011-02-10]. Dostupné z:
<<http://www.chemistry.nmsu.edu/Instrumentation/AAS1.html>>.

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

7.1 Seznam použitých zkratek

AAS	Atomic Absorption Spectrometry = atomová absorpční spektrometrie
AGA	agarózový gel
AMA 254	jednouúčelový atomový absorpční spektrometr pro stanovení rtuti (Advance Mercury Analyser)
CV-AAS	Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry = atomová absorpční spektrometrie v kombinaci s generováním studených par rtuti
CV-AFS	Cold Vapour Atomic Fluorescence Spectrometry = atomová fluorescenční spektrometrie v kombinaci s generováním studených par rtuti
DBL	difúzní hraniční vrstva (Diffusive Boundary Layer)
DET	technika difúzní rovnováhy v tenkém filmu (Diffusive Equilibrium in Thin films technique)
DGT	technika difúzního gradientu v tenkém filmu (Diffusive Gradient in Thin films technique)
DMHg	dimethylrtuť (CH ₃) ₂ Hg
DVB	divinylbenzen
F-AAS	Flame Atomic Absorption Spectrometry = atomová absorpční spektrometrie s atomizací v plameni
GC	Gas Chromatography = plynová chromatografie
HG-AFS	Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry = atomová fluorescenční spektrometrie s generováním hydridů
HPLC	High Performance Liquid Chromatography = vysoce účinná kapalinová chromatografie
HPLC-UV-CV	Vysoce účinná kapalinová chromatografie s ultrafialovou detekcí (UV=ultra violet) a generováním studených par rtuti (CV)
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry = optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry = hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ISAV-MP	Iontosorb AV modifikovaný 6-merkaptopurinem
ISAV-IM	Iontosorb AV modifikovaný imidazolem
MeHg	monomethylrtuť CH ₃ Hg ⁺
MIP-AES	Microwave Induced Plasma Atomic Emission Spectrometry = atomová emisní spektrometrie s mikrovlnně indukovaným plazmatem
MMHg	monomethylrtuť CH ₃ Hg ⁺
PAA	polyakrylamidový gel
PVA	polyvinyl alkohol
TEMED	N,N,N',N' – tetramethylethylendiamin

7.2 Seznam použitých symbolů

A	expoziční plocha (cm^2)
C'	koncentrace iontů kovů na rozhraní sorpčního a difúzního gelu (mol.l^{-1})
C_{DGT}	koncentrace chemických forem kovů ve vnějším roztoku (mol.l^{-1})
C_e	koncentrace chemických forem kovů v eluátu (mol.l^{-1})
c_{AAS}	koncentrace rtuti v roztoku zjištěna přístrojem AMA 254
$c_{\text{DGT}}/c_{\text{AAS}}$	návratnost rtuti – poměr koncentrace stanovené přímo v roztoku technikou AAS a koncentrace stanovené technikou DGT
c	molární koncentrace látky (mol.l^{-1})
c_m	hmotnostní koncentrace látky (g.l^{-1})
D	difúzní koeficient ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)
D_{25}	difúzní koeficient při teplotě 25 °C ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)
D_T	difúzní koeficient přepočtený na teplotu vody ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)
δ	tloušťka difúzní hraniční vrstvy (cm)
Δg	tloušťka difúzní vrstvy (cm)
F	tok chemických forem kovů ($\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
f_e	faktor eluce kovů ze sorpčního gelu
M	množství chemických forem kovů vázané během expoziční doby v sorpčním gelu (ng v disku)
M_{TEOR}	teoretické množství chemických forem kovů vázané během expoziční doby v sorpčním gelu (ng v disku)
n	látkové množství rtuti zachycené v sorpčním gelu (mol)
pH_K	pH na konci expozice jednotek DGT v řece
pH_P	pH na začátku expozice jednotek DGT v řece
S3	označení velikosti póru frity (15 - 40 μm)
T	teplota (°C)
T_K	teplota na konci expozice jednotek DGT v řece (°C)
T_P	teplota na začátku expozice jednotek DGT v řece (°C)
t	doba expozice DGT jednotky (s)
V_g	objem sorpčního gelu (cm^3)
V_e	objem roztoku 1 mol.l^{-1} kyseliny dusičné (cm^3)

8. SEZNAM PŘÍLOH

Seznam prací publikovaných v odborných časopisech, stáže a projekty

Odborný článek:

DIVIŠ, P.; SZKANDERA, R.; BRULÍK, L.; DOČEKALOVÁ, H.; MATÚŠ, P.; BUJDOŠ, M. Application of New Resin Gels for Measuring Mercury by Diffusive Gradients in a Thin-films Technique. ANALYTICAL SCIENCES, 2009, roč. 25, č. 4, s. 575-578. ISSN: 0910-6340.

Odborný článek:

DIVIŠ, P.; SZKANDERA, R.; DOČEKALOVÁ, H. Characterisation of sorption gels used for determination of mercury in aquatic environment by diffusive gradients in thin films technique. CENTRAL EUROPEAN JOURNAL OF CHEMISTRY, 2010, roč. 8, č. 5, s. 1103-1107. ISSN: 1895- 1066.

Odborný článek odeslaný:

SZKANDERA R., DOČEKALOVÁ H., KADLECOVÁ M., TRÁVNÍČKOVÁ J., DIVIŠ P.: Sorpční gel s oxidem titaničitým pro stanovení rtuti technikou difúzního gradientu v tenkém filmu. CHEMICKÉ LISTY – v recenzním řízení.

9. PŘÍLOHY

Seznam prací publikovaných v odborných časopisech, stáží a projekty

DIVIŠ, P.; SZKANDERA, R.; DOČEKALOVÁ, H. Characterisation of sorption gels used for determination of mercury in aquatic environment by diffusive gradients in thin films technique. CENTRAL EUROPEAN JOURNAL OF CHEMISTRY, 2010, roč. 8, č. 5, s. 1103-1107. ISSN: 1895- 1066.

DIVIŠ, P.; SZKANDERA, R.; BRULÍK, L.; DOČEKALOVÁ, H.; MATÚŠ, P.; BUJDOŠ, M. Application of New Resin Gels for Measuring Mercury by Diffusive Gradients in a Thin-films Technique. ANALYTICAL SCIENCES, 2009, roč. 25, č. 4, s. 575-578. ISSN: 0910-6340.

Seznam prací publikovaných formou posterů na národních a mezinárodních konferencích

DIVIŠ, P.; MACHÁT, J.; DOČEKALOVÁ, H.; SZKANDERA, R. Use of aquatic moss *Fontinalis antipyretica* and DGT technique for determination of (bio)available metal concentration in Morava river. Sborník 14. Česko-Slovenské spektroskopické konference. 2010.

KADLECOVÁ, M.; DIVIŠ, P.; SZKANDERA, R.; TRÁVNÍČKOVÁ, J.; DOČEKALOVÁ, H.; OUDDANE, B. Application of diffusive gradients in thin films technique with different specific resins in contaminated and uncontaminated river sediments and its comparison with other common techniques. The 36th International symposium on environmental analytical chemistry: Abstract book. 2010. s. 145-145. ISBN: 978-88-8286-228-2.

KADLECOVÁ, M.; SZKANDERA, R.; DIVIŠ, P.; KOVAŘÍKOVÁ, V.; TRÁVNÍČKOVÁ, J.; DOČEKALOVÁ, H.; OUDDANE, B. Measuring of dissolved mercury depth profiles in river sediments by diffusive gradients in thin films technique with different specific resins. Journées nord-ouest européennes des jeunes chercheurs, Lille, France. 2010. s. 86-86.

SZKANDERA, R.; KADLECOVÁ, M.; TRÁVNÍČKOVÁ, J.; DIVIŠ, P.; FRIŠHANSOVÁ, H.; DOČEKALOVÁ, H.; OUDDANE, B. Determination of dissolved mercury by diffusive gradients in thin films technique - the choice of resin. Journées nord-ouest européennes des jeunes chercheurs, Lille, France. 2010. s. 87-87.

TRÁVNÍČKOVÁ, J.; KADLECOVÁ, M.; SZKANDERA, R. New resin gel for application in DGT technique. Journées nord-ouest européennes des jeunes chercheurs, Lille, France. 2010. s. 88-88.

SZKANDERA, R.; DIVIŠ, P.; KADLECOVÁ, M.; TRÁVNÍČKOVÁ, J.; DOČEKALOVÁ, H. Use of TiO₂ in diffusive gradients in thin films technique for mercury determination in aquatic environment. The 36th International symposium on environmental analytical chemistry: Abstract book. 2010. s. 38-38. ISBN: 978-88-8286-228-2.

DIVIŠ, P.; SZKANDERA, R.; KADLECOVÁ, M.; OUDDANE, B.; TRÁVNÍČKOVÁ, J. Testování sorpčního gelu s TiO₂ pro stanovení rtuti v přírodních vodách technikou DGT. Sborník 14. Česko- Slovenské spektroskopické konference. 2010.

DIVIŠ, P.; SZKANDERA, R.; FRIŠHANSOVÁ, H. Characterization of resin gels used for determination of different mercury fractions in natural waters by DGT technique. 12th Workshop on progress in analytical methodologies for trace metal speciation. 2009. s. 94-94.

DIVIŠ, P.; SZKANDERA, R.; DOČEKALOVÁ, H. Improvement of mercury determination in surface water by the DGT technique. Conference on DGT and the Environment. 2009. s. 48-48.

DIVIŠ, P.; BRULÍK, L.; SZKANDERA, R.; Preparation of new resin gels for determination of mercury by diffusive gradients in thin films technique. In Book of abstracts 35th ISEAC. Gdansk: IAEAC, 2008. s. 63-63. ISBN: 978-83-925754-4-3.

DIVIŠ, P.; BRULÍK, L.; SZKANDERA, R.; DOČEKALOVÁ, H.; MATUŠ, P. Study of possible alternatives to Spheron Thiol resin gels in diffusive gradients in thin films technique. In Book of abstracts XIXth Slovak- Czech Spectroscopic Conference. 2008. s. 88-88. ISBN: 978-80-223-2557-8.

DIVIŠ, P.; SZKANDERA, R.; MATUŠ, P.; Application of a 6-mercaptapurine functionalized sorbent for diffusive gradients in thin films technique. Chemické listy, 2008, roč. 102, č. 15, s. 355. ISSN: 1213-7103.

Řešené projekty

Spoluřešitel projektu FRVŠ 1015/2010 (hlavní řešitel Ing. Milada Kadlecová): Stanovení biodostupných forem rtuti v přírodních vodách.

Účast na projektu GA-ČR P503/10/2002 s názvem Gelové techniky pro charakterizaci přírodních systému. Odpovědný řešitel Doc. RNDr. Bohumil Dočekal, CSc.

Zahraniční stáž

Sokrates/Erasmus

8.1 – 31.3.2010

Université des Sciences et Technologies de Lille, Laboratoire de Chemie Analytique et Marine, Géosystèmes, Francie.

Application of New Resin Gels for Measuring Mercury by Diffusive Gradients in a Thin-films Technique

Pavel DIVIŠ,^{*†} Roman SZKANDERA,^{*} Lukáš BRULÍK,^{*} Hana DOČEKALOVÁ,^{*} Peter MATÚŠ,^{**} and Marek BUJDOŠ^{**}

^{*}Brno University of Technology, Faculty of Chemistry, Purkyňova 118, Brno CZ-61200, Czech Republic

^{**}Comenius University in Bratislava, Faculty of Natural Sciences, Mlynská dolina 1, Bratislava SK-84215, Slovakia

A possible replacement of previously recommended Spheron-Thiol resin gel for measuring mercury by diffusive gradients in a thin film (DGT) was studied. Duolite GT73 resin and newly prepared 6-mercaptapurine modified Iontosorb AV as binding phases were tested. The preparation procedure of resin-embedded gels was optimized and DGT with new resin gels verified. The verified DGT containing new resin gels was used for *in situ* mercury measurement in Svitava River.

(Received October 28, 2008; Accepted January 19, 2009; Published April 10, 2009)

Introduction

The diffusive gradients in the thin-films technique (DGT), a relatively new analytical technique capable of measuring *in situ* concentrations of trace metals in an aquatic environment, has proved to be useful because of its simplicity and wide applicability. It is largely used for measuring kinetically labile metal species in natural waters^{1,2} or trace metal fluxes in sediments and soils.^{2,3} The DGT technique employs two layers of hydrogel, a diffusive layer and a binding phase. The choice of the binding agent and the diffusive layer defines the measured species. During recent years, DGT has been investigated for measuring more than 50 elements.^{2,4} Only a little effort has been expended to measure mercury species,⁵⁻⁸ though they have attracted great attention concerning environmental contamination monitoring, due to their unique toxicity.⁹

This paper follows our previous work⁵ dedicated to the determination of mercury by diffusive gradients in the thin-films technique. The commonly used polyacrylamide diffusive gel was not found to be suitable as a diffusive medium for mercury determination, because of mercury binding on the amine groups of polyacrylamide. An agarose diffusive gel having a different structure from polyacrylamide gel was tested and recommended. Moreover, the use of another resin, Spheron-Thiol with -SH groups, instead of the most frequently used Chelex-100 resin, has been described. Iminodiacetic groups of Chelex-100 enable one to assess only ionic mercury and mercury related to weak complexes. Thiol groups of Spheron-Thiol are capable of reacting with mercury bonded even in very strong complexes. The concentrations obtained by DGT with Spheron-Thiol were found to be very similar to those obtained by direct measurements of total dissolved mercury.⁶ A resin with thiol groups presents the best choice for mercury determination.

Spheron-Thiol prepared by Smrž and Hradil¹⁰ is not available in the market at present, and therefore possible alternatives were

studied in the present work. We studied an application of commercially available Duolite GT73 resin, recently used for the preconcentration of noble metals prior to determinations of these metals by ICP-OES,^{11,12} or in industrial processes for removing heavy metals from wastewater^{13,14} and the application of a new Iontosorb AV-MP resin synthesized in the laboratory. A 6-mercaptapurine functionalized sorbent was successfully used in foretime for the determination of mercury and silver in environmental samples by AAS.¹⁵ The preparation procedure of new resin gels was optimized and the DGT technique verified. The verified DGT containing new resin gels was used for *in situ* mercury measurements in Svitava River.

Experimental

Reagents and chemicals

All of the reagents were of analytical-reagent grade. All water used in this study was high-purity demineralized water (conductivity 0.05 $\mu\text{S cm}^{-1}$, Millipore, USA). Mercury solutions were prepared from a 1 g L⁻¹ stock standard solution (Astasol-Hg, Analytica Ltd., Czech Republic). The temperature of mercury solutions was 25 \pm 1 °C and the pH 5. A hydrogel with incorporated Duolite GT73 resin (Sigma-Aldrich, Germany) was prepared using acrylamide (Sigma-Aldrich), *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamin (Sigma-Aldrich), ammonium persulfate (Sigma-Aldrich) and a patented agarose-based cross-linker (DGT Research Ltd., UK). Hydrogels with incorporated Iontosorb AV-MP resin and diffusive gels were prepared from agarose (Merck, Germany). To protect the outer surface of the diffusive gel, a 0.45-mm pore size membrane (Pall Corporation, USA) was used. For preparing of 6-mercaptapurine modified Iontosorb AV resin (Iontosorb AV-MP), Iontosorb AV (Iontosorb, Czech Republic), 6-mercaptapurine (Sigma-Aldrich) hydrochloric acid (Penta, Czech Republic), sodium nitrite (Lachema, Czech Republic) and potassium carbonate (Lachema) were used. For the quantitative determination of thiol groups in Iontosorb AV-MP resin, potassium iodine and sodium thiosulfate (Lachema) were used.

[†] To whom correspondence should be addressed.
E-mail: divis@fch.vutbr.cz

Apparatus

DGT probes (piston type, 2.5 cm in diameter with an exposed area of 3.14 cm²) were obtained from DGT Research Ltd. (Lancaster, UK), and assembled as described previously.⁵ The determination of mercury was performed using a one-purpose atomic absorption spectrometer, AMA 254 (Altec, Czech Republic). For pretreating the resin, a porcelain mortar and a Teflon sieve (0.09 mm) were used. All testing solutions were stirred (900 rpm) using a magnetic stirrer. For measuring of the pH and the temperature, a WTW-320 multimeter (WTW, Germany) was used. Dissolved organic carbon was measured using a Shimadzu 5000 (Shimadzu, Japan) elemental analyzer. For the qualitative determination of thiol groups in Iontosorb AV-MP resin, an infrared spectrometer (Nicolet Impact 400, Nicolet, USA) was used.

Duolite-GT73 pretreatment

Because of the large diameter size of Duolite GT73 resin particles (0.5 – 0.7 mm), it was impossible to incorporate the resin into the polyacrylamide hydrogel (the thickness of plastic spacers determining the diameter size of the resin was 0.25 mm). For this reason, a pretreatment of the resin before use was necessary. The resin was ground in porcelain mortar, and then sieved with 0.09 mm Teflon sieve. The fraction passed through the sieve was soaked in a hydrochloric acid solution overnight, then washed several times with ultrapure water, and used for resin gel preparation. The resulting thickness of the prepared gel after swelling in deionized water was 0.4 mm.

Iontosorb AV-MP synthesis and characterization

Iontosorb AV (modified bead-form cellulose containing aminoaryl- β -ethylsulfone groups) was washed in ethanol, and then with ultrapure water. After the flushing of Iontosorb AV, this sorbent was modified using diazotation and coupling reactions.^{15,16} An amount of 5 g Iontosorb AV was washed with hydrochloric acid and then with ultrapure water until achieving neutral pH. After washing, diazotation was performed at 0 – 5 °C using 1 mol L⁻¹ solutions of hydrochloric acid and sodium nitrite. Diazotation was stopped after adding of 40 mL of reagents. A yellow product was filtered out and washed several times with ultrapure water. Diazonium salt was then added to a continuously mixed and cooled reactor containing 3.5 g of 6-mercaptapurine dissolved in 10% sodium carbonate. After 24 h a new red-brown product was filtered out, washed several times with ultrapure water and dried in an exicator. A qualitative test was performed using infrared spectroscopy. The infrared spectrum of a new functionalized resin was compared with a blank infrared spectrum of Iontosorb AV. A quantitative test of thiol groups was performed by iodometric titration at pH ~9. To 50 mg of modified Iontosorb AV, 25 mL of 0.001 mol L⁻¹ potassium iodine was added, and after 5 min of shaking and 30 min of standing in the dark, the resulting solution was titrated by 0.001 mol L⁻¹ ammonium thiosulfate.

Hydrogels preparation

The preparation of Duolite GT73 embedded gel, comprising 15% by volume acrylamide and a 0.3% cross-linker, followed a procedure used by Zhang and Davison.¹ A freshly prepared ammonium persulfate initiator (15 μ L) and a *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamin catalyst (5 μ L) were added to 2 mL of gel solution containing 0.3 g of crushed Duolite GT73 resin. The resulting gel solution was cast between two glass plates separated by plastic spacers, and was set in an incubator at (42 \pm 2) °C for 45 min. Prepared hydrogel sheets were hydrated for at least 24 h in water, and then discs of 2.5 cm in diameter were

cut from these sheets. Iontosorb AV-MP embedded gel was prepared by a different way. After an amount of 0.2 g of Iontosorb AV-MP was mixed together with a hot 2% agarose solution, this solution was transferred between two preheated glass plates separated by plastic spacers, and left to form the gel at room temperature. Similarly, agarose diffusive gels were prepared from a 2% agarose hot solution. All types of gels were stored in water before use. The thicknesses of the prepared gels were 0.4 mm for resin gels and 0.7 mm for diffusive gels.

Basic DGT performance tests

After deploying of a DGT unit for time *t* in a solution, the amount of metal ions absorbed by the resin is analyzed, and the mass *M* of captured metals determined. The amount of metal accumulated within the binding phase under these conditions is assumed to be equivalent to the amount of metal ion passing through the diffusive layer. The time-average concentration of metal in the bulk solution, *c*_{DGT}, thus can be calculated with the help of Fick's first law of diffusion, if the diffusion coefficient, *D*, of the metal in ion-permeable hydrogel, the thickness of the diffusive layer, Δg , and the exposure surface area, *A*, is known by Eq. (1):

$$c_{\text{DGT}} = M \cdot \Delta g / t \cdot A \cdot D \quad (1)$$

Two basic tests¹ were performed in order to test the validity of DGT. A 10 μ g L⁻¹ mercury solution was used in both of these experiments. In the recovery test, 10 DGT units were immersed into the test solution and after 3 h of exposure, mercury was determined in resin gels. During all of these tests, the concentration of mercury in solution was continuously controlled, because the significant adsorption of mercury on the surface of all types of containers is a well-known phenomenon.⁵ In the second test, 8 DGT units were immersed into the test solution, and after intervals of 2, 4, 6 and 8 h, two DGT units were taken out from the solution and the mass of accumulated mercury in resin gels was determined.

Field application

Five DGT sampling units filled with agarose diffusive gels and Duolite GT73 and Iontosorb AV-MP resin gel were deployed *in situ* in stream of Svitava River in the Obřany part of Brno, Czech Republic. The sampling units were anchored to a nylon string, fixed on a river bridge and suspended for 7 days approximately 0.5 m under the water surface. After the deployment time, DGT sampling units were rinsed with distilled water and kept in clean polyethylene bags for the transport to laboratory. On the first and last days of deployment, 1 L of a water sample was collected in a brown glass bottle containing preservation agents,¹⁷ and the temperature and pH of the river water were recorded. Dissolved organic carbon and mercury concentrations were measured in the laboratory.

Results and Discussion

The successful incorporation of 6-mercaptapurine to Iontosorb AV was proved by the change in the resin color from white to red-brown. In a comparison with the Iontosorb AV infrared spectra, the infrared spectra of Iontosorb AV-MP showed new bands at 1520 cm⁻¹ for N=N, 1626 cm⁻¹ for C=N, 2360 cm⁻¹ for -S-H and 3457 cm⁻¹ for -N-H stretches. Other vibrations at 720, 1062, 1518 and 2918 cm⁻¹ showed the presence of a 6-mercaptapurine skeleton in Iontosorb AV-MP (Fig. 1). The amount of thiol groups was determined by iodometric titration

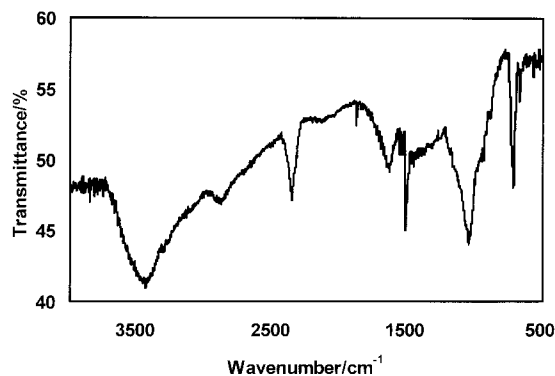


Fig. 1 An infrared spectra of 6-mercaptopurine modified Iontosorb AV.

to be 0.5 mmol g^{-1} . This should be sufficient to prevent saturation of the functional groups when DGT sampling units are deployed in natural water locations.

To be sure that the Duolite GT73 and Iontosorb AV-MP resin gel preparation procedure is correct and reproducible, several sheets of resin gels containing these sorbents were prepared, and 10 discs were cut randomly from the sheets, and were used to assemble the DGT units. Before starting the test, a $10 \mu\text{g L}^{-1}$ mercury solution was prepared and left to equilibrate overnight. Due to the absorption of mercury to the container walls, the mercury concentration in a prepared solution decreased and the final stable concentration measured by AAS was $8.4 \pm 0.2 \mu\text{g L}^{-1}$. The DGT units were subsequently immersed in this stirred solution for 3 h. The results from the experiment are given in Table 1. The calculated DGT concentrations differ from each other by less than 10%; moreover, the average DGT concentration agrees with the concentration measured by an independent technique (AAS). It showed that resin gels can be prepared repeatedly with the same quality, and that they work well.

The correct function of all prepared gels was tested again in a time dependence test.¹ DGT units were exposed for up to 8 h in an equilibrated $10 \mu\text{g L}^{-1}$ mercury solution. The final stable concentration of mercury in this solution was $8.6 \pm 0.3 \mu\text{g L}^{-1}$. As can be seen from Fig. 2, the mass of mercury accumulated in the resin gel increased linearly with the time, and the measured mass of accumulated mercury in DGT sampling units agrees with a theoretical prediction using Eq. (1).

In July 2007, five DGT sampling units filled with agarose diffusive gel and Duolite GT73 resin gel were used to measure the *in situ* mercury concentration in the Svitava River in the Obřany part of Brno, Czech Republic. The average temperature during the deployment time was $17.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$, and the average pH was 7.89 ± 0.12 . The amount of dissolved organic carbon during the deployment was $6.4 \pm 0.2 \text{ mg L}^{-1}$. In our previous study,⁵ the diffusive coefficient, D_{25} , of mercury in agarose diffusive gel was calculated to be $8.97 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Applying the correction equation,¹ the diffusive coefficient $D_{17.5}$ of $7.25 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ was taken into account in order to calculate the DGT mercury concentration. The DGT measured concentration in the Svitava River was $62 \pm 11 \text{ ng L}^{-1}$. This value is slightly lower than the value of the total dissolved mercury concentration ($94 \pm 6 \text{ ng L}^{-1}$), which indicates that some part of mercury in the river water is complexed by dissolved organic carbon. Mercury strongly complexed with dissolved organic carbon can pass through a $0.45\text{-}\mu\text{m}$ filter, and can be further analyzed, but in the case of DGT these complexes are excluded from the measurement.¹⁸ At the same place (Svitava River, Obřany part

Table 1 Results from a DGT reproducibility test

Sampling unit No.	DGT (Duolite GT3) concentration	DGT (Iontosorb AV-MP) concentration
1	8.4	7.5
2	7.8	8.2
3	8.3	7.9
4	8.1	8.2
5	8.5	7.7
Average concentration	8.22	7.9
Standard deviation	0.28	0.3

All of concentrations are in $\mu\text{g L}^{-1}$.

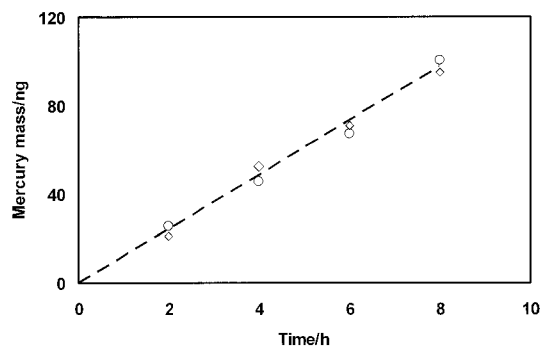


Fig. 2 Measured mass of mercury in the resin layers (O, Duolite GT73; \diamond , Iontosorb AV-MP) immersed in a Hg solution ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) for various periods. Equation (1) predicts the dashed line.

of Brno) in April, 2008, five DGT sampling units filled with agarose diffusive gel and Iontosorb AV-MP resin gel were deployed under comparable conditions. Similar results as in July 2007 were obtained. The DGT measured concentration in the Svitava River was $75 \pm 9 \text{ ng L}^{-1}$, while the total dissolved concentration was $102 \pm 7 \text{ ng L}^{-1}$.

Conclusions

This study demonstrated that there are some possibilities to replace Spheron-Thiol resin gel in diffusive gradients in the thin-films technique in order to measure mercury in an aquatic environment. There are no mercury specific resins applicable for direct use in the DGT technique on the market; however, some available resins can be used after a pretreatment in the laboratory. As an example of this approach, we used Duolite GT73 resin. After graining, sieving and acid washing of this resin it was useable for incorporation into the polyacrylamide gel. Another possibility is to prepare characteristic resin directly in the laboratory. For this purpose, we used Iontosorb AV resin, which was modified with 6-mercaptopurine using simple diazotation and coupling reactions. All resin gels prepared from Duolite GT73 or Iontosorb AV-MP resins match all of the requirements for a correct function of the DGT technique. After verification of DGT in the laboratory, the DGT technique with new resin gels was successfully used to measure the *in situ* mercury concentration in Svitava River.

Acknowledgements

This work has been supported by grants No. GAČR 525/09/P583, MEB 080813 and SK-CZ-0044-07. Mr. Oldřich Tokar is acknowledged for providing a free Iontosorb AV sample.

References

1. H. Zhang and W. Davison, *Anal. Chem.*, **1995**, *67*, 3391.
 2. P. Diviš, H. Dočekalová, and V. Řezáčová, *Chem. Listy*, **2005**, *99*, 640.
 3. M. P. Harper, W. Davison, and W. Tych, *Aquat. Geochem.*, **1999**, *5*, 337.
 4. O. A. Garmo, O. Royset, E. Steinnes, and T. P. Flaten, *Anal. Chem.*, **2003**, *75*, 3573.
 5. H. Dočekalová and P. Diviš, *Talanta*, **2005**, *65*, 1174.
 6. P. Diviš, M. Leermakers, H. Dočekalová, and Y. Gao, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2005**, *382*, 1715.
 7. O. Clarisse and H. Hintelmann, *J. Environ. Monit.*, **2006**, *8*, 1242.
 8. I. Cattani, S. Spalla, G. M. Beone, A. A. M. Del Re, R. Boccelli, and M. Trevisan, *Talanta*, **2008**, *74*, 1520.
 9. M. F. Wolfe, S. Schwarzbach, and R. A. Sulaiman, *Environ. Toxicol. Chem.*, **1998**, *17*, 146.
 10. M. Smrž and J. Hradil, Czech. Patent AO, **1978**, 190171.
 11. P. Pohl and B. Prusisz, *Microchim. Acta*, **2005**, *150*, 159.
 12. P. Pohl and B. Prusisz, *Anal. Sci.*, **2004**, *20*, 1367.
 13. S. Chiarle, M. Ratto, and M. Rovatti, *Water Res.*, **2000**, *34*, 2971.
 14. J. A. Ritter and J. P. Bibler, *Water Sci. Technol.*, **1992**, *25*, 165.
 15. R. V. Davies, J. Kennedy, E. S. Lane, and J. L. Willans, *J. Appl. Chem.*, **1958**, *8*, 68.
 16. B. C. Mondal, D. Das, and A. K. Das, *Anal. Chim. Acta*, **2001**, *450*, 223.
 17. V. Stefanidesová, J. Saidlerová, and P. Dvorská, *Chem. Listy*, **2002**, *96*, 117.
 18. W. Li, H. Zhao, P. R. Teasdale, and F. Wang, *Talanta*, **2005**, *67*, 571.
-

Characterization of sorption gels used for determination of mercury in aquatic environment by diffusive gradients in thin films technique

Research Article

Pavel Diviš^{1*}, Roman Szkandera¹, Hana Dočekalová²

¹Brno University of Technology, Faculty of Chemistry,
Brno, 61200, Czech Republic

²Department of Chemistry and Biochemistry, Faculty of Agronomy,
Mendel University in Brno, CZ-613 00 Brno, Czech Republic

Received 16 April 2010; Accepted 8 June 2010

Abstract: The influence of pH, ionic strength and selected natural ligands on the measurement of mercury by the diffusive gradients in thin films technique (DGT) using recently introduced sorption gels was determined. Sorption gels containing Chelex 100, Spheron-Thiol, Duolite GT73 and modified Iontosorb AV resins were investigated, with the sorption capacity determined for all used sorption gels. The minimum DGT measurable concentrations were calculated from 3 times the standard deviation of mercury amount in unexposed sorption gels.

Keywords: Diffusive gradients in thin films technique • Mercury • Sorption gels • pH • Ionic strength

© Versita Sp. z o.o.

1. Introduction

During the last 10 years, diffusive gradients in thin films technique (DGT) [1] was developed for determination of all common metals, some alkali metals and selected lanthanides and actinides in surface water [2,3]. In addition to that, some anions like sulphides or phosphates can be determined using DGT technique [2]. The DGT technique is based on a simple device consisting of two thin hydrogel layers protected from outside solution by filter membrane [2]. Dissolved species from aquatic system diffuse through diffusive gel and are immobilized in a layer of sorption gel containing selective resin. If the resin is not saturated, the concentration of dissolved species on the sorption gel surface is zero. This effect leads to formation of concentration gradient between the sorption gel and the outside solution, which provides the motivation for other solutes to diffuse through the diffusion gel. If Fick's first law of diffusion is applied, concentration of dissolved, kinetically labile metal species can be calculated from the accumulated mass of metal species in the sorption gel using basic DGT equation:

$$C_{\text{DGT}} = m \cdot r / A \cdot t \cdot D \quad (1)$$

where m is accumulated mass of metal species in sorption gel, r is diffusive layer thickness, A is area of exposed gel, t is deployment time and D is diffusion coefficient of metal species.

Only a little effort has been expended to measure mercury species by DGT technique, though they have attracted great attention concerning environmental contamination monitoring, due to their unique toxicity [4,5]. In the pilot study dealing with mercury determination by DGT, problems were found with commonly used polyacrylamide diffusive gel and thus, this gel was replaced with agarose diffusive gel [6]. Moreover, the iminodiacetic functional groups of Chelex 100 resin, commonly used as binding phase in sorption gel for wide range of metals, were found to capture only hydrated mercury ions and mercury bonded in labile inorganic and organic complexes [7]. On the other hand, the thiol functional groups of Spheron Thiol resin were found to be able to capture mercury bonded even in strong complexes with natural ligands. The concentrations obtained by Spheron-Thiol DGT corresponded to concentrations obtained by direct measurements of total dissolved mercury [7]. Following the concept introduced by Li and coworkers [8], simultaneous use of Chelex 100

* E-mail: divis79@yahoo.com

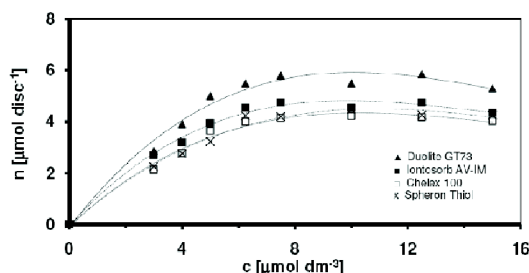


Figure 1. Sorption isotherms of all tested sorption gels

and Spheron-Thiol DGT probes can provide valuable information about speciation of mercury in studied environment. Unfortunately, Spheron-Thiol resin is no longer available at present time and for this reason, new resins have to be introduced. As an alternative to Spheron-Thiol resin, Duolite GT73 and modified Iontosorb resins were used recently [9].

This work followed the last studies [6,9] and yields new knowledge needed for application of DGT technique with recently introduced sorption gels to measure mercury species in aquatic environment. An influence of pH, ionic strength and selected natural ligands to DGT mercury measurement was studied and other parameters like sorption capacity of all prepared sorption gels and minimum DGT measurable concentrations were determined.

2. Experimental Procedure

2.1. Reagents and chemicals

All reagents were of analytical grade. Mercury nitrate solution ($1 \text{ g dm}^{-3} \text{ Hg}$, Astasol, Analytika, Czech Republic) was used as Hg standard in atomic absorption spectrometric (AAS) measurement and in the preparation of all model solution. Concentration of all test solutions was $20 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$ if it is not given otherwise. For preparation of the sorption gels 0.3 g of Chelex 100 (Na form, 200-400 mesh, Biorad, USA), Duolite GT73 (Sigma, Germany), Spheron Thiol (Lachema, Czech Republic) and Iontosorb AV (Iontosorb, Czech Republic) resins were used. Iontosorb AV resin was modified by imidazole (Sigma) instead of 6-mercaptopurine according to the procedure described previously and final product was marked as Iontosorb AV-IM. Nitric acid (Analpure, Analytika) and sodium hydroxide (Penta, Czech Republic) solutions (2 mol dm^{-3}) were added to adjust the final pH of the model solutions. Sodium nitrate and potassium sulfate (Lachema) were used to set the ionic strength. In experiments focused on the

influence of natural ligands to DGT measurements, sodium chloride (Lachema) and a mixture of humic substances (Fluka, Switzerland, product No.53680) were used. Diffusive gel was prepared using agarose (Sigma), while the sorption gels were prepared using acrylamide (Sigma), patented agarose cross-linker (DGT Research), ammonium persulfate (Sigma) and N,N,N',N' tetramethylenediamine (Sigma). Preparation of all gels followed the procedure described previously [9].

2.2. Apparatus and instruments:

The DGT sampling units (piston type, 3.14 cm^2 exposition area) were purchased from DGT Research Ltd. All solutions were stirred at 800 rpm using magnetic stirrer. For mercury analysis in model solutions and in sorption gels, an Advance Mercury Analyser AMA 254 (Altec, Czech Republic) was used. During the sorption capacity tests an atomic absorption spectrometer with flame atomization (SpectrAA 30, Varian, Australia) was used to determine mercury at wavelength 253.9 nm , lamp current 4 mA , spectral band 0.1 nm , burner height 12 mm , air flow $3.5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ and acetylene flow $1.5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$.

2.3. Sorption capacity measurement

In order to obtain the information about the equilibrium process and capacity of prepared sorption gels, the adsorption isotherm was carried out. The amount of sorbed Hg in one sorption gel disc (n) was measured as a function of Hg concentration in the initial solution (c). The concentration of mercury ranged from 3 to $15 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}$ and the pH was arranged to be 6 in all solutions. After 8 hours, equilibrium concentration of mercury in model solutions was determined and from the depletion of Hg concentration, adsorbed amount of mercury was calculated. The molar amount of adsorbed Hg was plotted as a function of Hg concentration in model solutions. The adsorption capacity of the sorption gels for mercury was calculated from the Langmuir equation [10].

2.4. Effect of pH

The DGT sampling units were deployed in equilibrated model mercury solutions with different pH varied between 2 and 10 for 3 hours. After the deployment, sorption gels were extracted from DGT units and analyzed for mercury content. Calculated DGT mercury concentration (c_{DGT} , Eq. 1) was then compared with those obtained by direct analysis of mercury in model solutions (c_{AAS}). The ratio of $c_{\text{DGT}} / c_{\text{AAS}}$ is expressed as R in further text of this article.

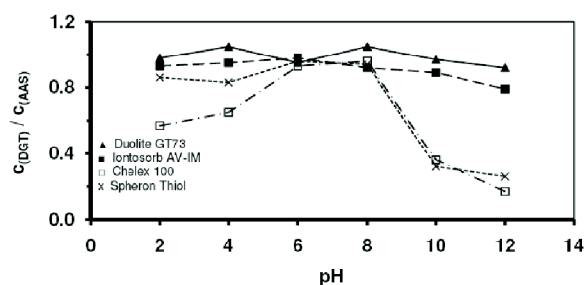


Figure 2. Influence of pH to measurement of mercury by DGT technique with various sorption gels

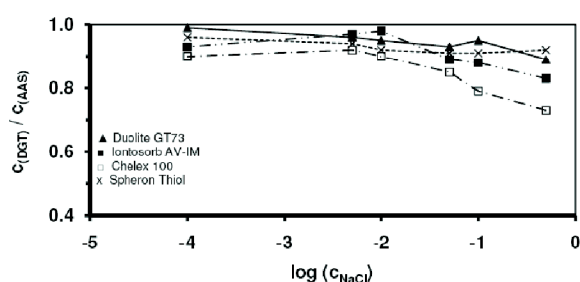


Figure 3. Influence of chloride concentration to measurement of mercury by DGT technique with various sorption gels

Table 1. Mercury mass in unexposed sorption gels with standard deviation of measurement ($n=10$) and calculated minimum DGT measurable concentrations

	Spheron Thiol	Duolite GT73	Chelex 100	Iontosorb AV-IM
Hgmass(ng)	0.53 ± 0.16	0.15 ± 0.04	0.19 ± 0.07	0.36 ± 0.11
$c_{\min DGT}$ (ngL ⁻¹)	20	5	7	13

2.5. Effect of ionic strength and natural ligands

Three DGT sampling units were immersed stepwisely in mercury test solutions with different ionic strength in a range from 0.5 mmol dm^{-3} to 1 mol dm^{-3} for 3 hours. Subsequently, exposed sorption gels were analyzed using AMA 254 spectrometer. Similarly, experiments in mercury test solutions containing sodium chloride in concentrations range from 0.5 mmol dm^{-3} to 0.5 mol dm^{-3} were performed. In the experiment with humic substances test solutions containing $100 \mu\text{g dm}^{-3}$ of mercury were prepared. Subsequently, humic substances were added to the solutions in concentrations 0.01, 0.1, 1 and 10 mg dm^{-3} . All solutions were left to equilibrate overnight and finally, DGT sampling units were immersed in all prepared solutions for 3 hours.

All experiments were repeated at least three times. The error bars in graphs are not shown for better transparency of the pictures. The relative standard deviation in all measurements varied from 3 to 8%.

3. Results and Discussion

Fig. 1 shows the sorption isotherms of all tested sorption gels. The total sorption capacity of the sorption gels for mercury was found to be $5.7 \mu\text{mol}$ (Duolite GT73), $4.4 \mu\text{mol}$ (Iontosorb AV-IM), $4.3 \mu\text{mol}$ (Spheron-Thiol) and $3.9 \mu\text{mol}$ (Chelex 100). It is possible that the sorption capacity of Spheron-Thiol is slightly reduced, because thiol groups can be oxidized during the storage for longer time (several years). Available sorption capacities in real aquatic systems usually reach 5-10% of total sorption capacities because, in natural systems, oversaturation of functional groups present in sorption gel by mercury is not possible. Even this, the sorption capacity of all tested sorption gels is sufficient for long time deployment in natural waters.

The investigation of Hg sorption as function of pH is shown in Fig. 2. Sorption was independent of pH ($R \sim 0.98$) in the case of Duolite GT73 and Iontosorb AV-IM sorption gels. On the other hand, similar sorption ($R \sim 0.95$) was observed by Spheron Thiol and Chelex-100 only in the pH between 6 and 8. In solutions with pH less than 6, sorption of mercury decreased ($R \sim 0.85$ for Spheron Thiol and $R \sim 0.60$ for Chelex 100). Slovák *et al.* [11] found quantitative sorption of mercury for Spheron Thiol in presence of 0.05 mol dm^{-3} hydrochloric acid. In this study, test solution was acidified with nitric acid instead of hydrochloric acid to exclude the formation of stable chloride complexes. It is thus possible that some thiol groups were oxidized during the experiment. The sorption of mercury decreased even more ($R \sim 0.35$) for both Spheron Thiol and Chelex 100 sorption gels in solutions with pH greater than 8. Decrease of the Hg sorption in the case of Chelex 100 DGT is caused by change in structure of Chelex 100 resin [12]. In solutions with pH greater than 8, hydrolysis reactions take place in Spheron-Thiol resin structure, which lead to lower sorption of mercury [13].

Effect of ionic strength on Hg sorption was negligible for all tested sorption gels. Higher concentration of chloride ions in tested solutions affected the DGT measurement mainly with the use of Chelex 100 sorption gel (Fig. 3). In the case of other tested sorption gels, recovery of mercury from test solutions fluctuated around 0.9 for all chloride concentrations. Beside chloride ions, mercury forms stable complexes with humic substances [14]. An influence of humic substances concentration to the DGT mercury measurement is shown in Fig. 4. It can be seen that only Duolite GT73 and Spheron Thiol sorption gels can effectively bond mercury present in stable humic substance complexes. On the other side,

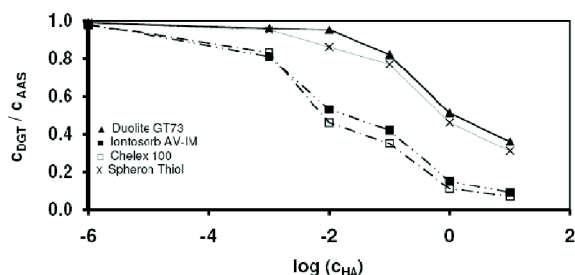


Figure 4. Influence of humic substance concentration to measurement of mercury by DGT technique with various sorption gels

stability constant of mercury-iminodiacetic complex (Chelex 100) and mercury-imidazole complex (Iontosorb AV-IM) is lower than stability constant of mercury-humic substance complex, which leads to the effect that mercury-humic substance complexes are not measured by DGT [8]. The obtained results confirmed the early finding from real aquatic system [6,7,9].

From 3 times the standard deviation of mercury amount in the unexposed sorption gels the minimum concentration measurable by DGT technique (c_{minDGT}) was calculated using Eq. 1. Calculated data are valid for the deployment time of 24 hours and diffusive layer thickness 0.63 mm (thickness of commonly used agarose diffusive gel and filter membrane). As can be seen from Table 1, minimum concentration measurable by DGT technique with various sorption gels vary between 5 and 20 ng dm⁻³. Concentrations of total dissolved mercury in unpolluted natural water ranged from 0.1 to 15 ng dm⁻³ [4,15]. Taking local variations from this range into consideration, concentration up to 100 ng dm⁻³ can be found in natural waters. From this point of view, all tested sorption gels should be used for mercury determination in aquatic system, but if it is possible, longer deployment time than 24 hours (3-5 days) is recommended to measure lower mercury concentration.

References

- [1] H. Zhang, W. Davison, Anal. Chem. 67, 3391 (1995)
- [2] P. Diviš, H. Dočekalová, V. Řezáčová, Chem. Listy 99, 640 (2005)
- [3] O.A. Garmo, O. Royset, E. Steinnes, T.P. Flaten, Anal. Chem. 75, 3573 (2003)
- [4] P. Houserová, K. Janák, P. Kubáň, J. Pavlíčková, V. Kubáň, Chem. Listy 100, 862 (2006)
- [5] M.F. Wolfe, S. Schwarzbach, R.A. Sulaiman, Environ. Toxicol. Chem. 17, 146 (1998)
- [6] H. Dočekalová, P. Diviš, Talanta 65, 1174 (2005)
- [7] P. Diviš, M. Leermakers, H. Dočekalová, Y. Gao, Anal. Bioanal. Chem. 382, 1715 (2005)
- [8] W. Li, H. Zhao, P.R. Teasdale, R. John, F. Wang, Anal. Chim. Acta. 533, 193 (2005)
- [9] P. Diviš, R. Szkandera, L. Brulík, H. Dočekalová, P. Matůš, M. Bujdoš, Anal. Sci. 25, 575 (2009)
- [10] O. Hazer, S. Kartal, Anal. Sci. 25, 547 (2009)
- [11] Z. Slovák, M. Smrž, B. Dočekal, S. Slovák, Anal. Chim. Acta 111, 243 (1979)
- [12] Bio-Rad Laboratories: Chelex 100 and Chelex 20 chelating ion exchange resin instruction manual (1998)

4. Conclusions

The highest sorption capacity for mercury was found for Duolite GT73 sorption gel. Other tested sorption gels had lower sorption capacity. However, this capacity is sufficient for long deployment time (weeks) of DGT technique in aquatic environment. The minimum DGT measurable concentrations allow for the measurement of mercury in most natural waters. Concentrations below 5 ng dm⁻³ can be measured if deployment time of DGT sampling units is about 3 - 5 days. The Duolite GT73 sorption gel can be used to measure mercury in wider variety of aquatic systems (*i.e.*, waste waters or acid mine waters) in comparison with other tested sorption gels. This is because it works properly in wider pH range and it is capable of measuring mercury bonded even in strong complexes. All other tested sorption gels can be used for mercury measurement in aquatic systems with pH in range of 6-8 and except the Spheron-Thiol these sorption gels are able to capture only labile mercury species as inorganic ions and weak complexes. These properties can be used for speciation measurement in natural waters if combined DGT probe with different sorption gels is used.

Acknowledgements

The authors thanks the Grant agency of Czech Republic for financial support (projects no. GAČR 525/09/P583 and GAČR P503/10/2002), Hana Frišhansová for her experimental assistance and Bohumil Dočekal for help with manuscript preparation.

- [13] Z. Slovák, Lachema Bulletin 30, 34 (1979)
- [14] R.F.C. Mantoura, A. Dickson, J.P. Riley, Estuar. Coast. Mar. Sci. 6, 387 (1978)
- [15] O. Lindqvist, Tellus 37B, 136 (1985)

Sorpční gel s oxidem titaničitým pro stanovení rtuti technikou difuzního gradientu v tenkém filmu

Roman Szkandera^{a#}, Hana Dočekalová^b, Milada Kadlecová^a, Jana Trávníčková^a a Pavel Diviš^a

^aVysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Česká republika

^bMendelova univerzita v Brně, Zemědělská 1/1665, 613 00 Brno, Česká republika

^cUniversité Lille 1 – Sciences et Technologies, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

korespondenční email: romanszkandera@seznam.cz

Klíčová slova: DGT; TiO₂; rtuť; sorpční gel

Úvod

Rtuť patří pro své toxické vlastnosti a vysokou schopnost bioakumulace k prvkům, kterým je věnována mimořádná pozornost. Rychlý rozvoj analytických metod v posledních desetiletích vedl k vývoji nových analytických technik umožňujících stanovení rtuti a jejich sloučenin v různých složkách životního prostředí, jež byly následně použity v mnoha environmentálních studiích¹⁻⁴. Stanovení rtuti v jednotlivých matricích životního prostředí se však i přes tento pokračující vývoj stále potýká s řadou problémů. Ty převážně souvisí s nízkou koncentrací rtuti a jejich specií v měřených vzorcích, často na úrovni ng.kg⁻¹ respektive ng.dm⁻³. Stanovení tak nízkých koncentrací vyžaduje použití speciálních zařízení⁵⁻⁶ a bezkontaminačních postupů⁷⁻⁸. S takto nízkou koncentrací souvisí výskyt možných ztrát, na druhé straně možnost kontaminace vzorku během odběru, transportu a úpravy k analýze⁹⁻¹⁵. Se změnou fyzikálně-chemických

parametrů může docházet rovněž ke změnám speciace. Minimalizaci manipulace se vzorkem a zamezení či výraznému snížení kontaminace řeší použití *in situ* technik. I přes více jak desetiletí práce v oblasti *in situ* měření je však v současnosti možno mluvit pouze o počátcích praktického používání *in situ* metod, neboť jejich vývoj a ověření jsou často velmi obtížné a zdlouhavé.

Pokrokem v *in situ* měření solutů ve vodných systémech je v 90. letech minulého století nově vyvinutá vzorkovací gelová technika, technika difuzního gradientu v tenkém filmu (Diffusive Gradients in Thin films technique, DGT)^{16, 17}, jejíž další nespornou výhodou pro měření velmi nízkých koncentrací, je kromě použití *in situ* prekoncentrační schopnost.

Technika DGT je dnes již běžně používána pro stanovení koncentrací široké škály labilních kovových specií stopových, ale i minoritních a majoritních kovů v přírodních vodách, jezerech, řekách a v mořích^{17, 18}. Je využívána i pro měření koncentračních gradientů a toků látek v půdách^{19,20} a sedimentech²¹⁻²³.

Předností techniky DGT je její jednoduchost, finanční nenáročnost, možnost stanovení celé řady prvků a již zmiňovaná prekoncentrační schopnost.

Technika DGT využívá dva typy hydrogelů: difuzní a sorpční. Oba typy gelů jsou společně s membránovým filtrem utěsněny ve vzorkovací jednotce ve tvaru pístu. Ionty kovů, jejich mobilní a labilní formy, difundují kruhovým okénkem vzorkovací jednotky DGT o ploše A (cm^2) difuzní vrstvou známé tloušťky Δg (cm) a vážou se na vhodné sorpční médium zakotvené v sorpčním gelu. Množství kovu M (ng) vázaného během doby expozice t (s) v sorpčním gelu se obvykle stanovuje po eluci sorpčního gelu kyselinou dusičnou metodami atomové spektrometrie, v případě rtuti lze s výhodou použít stanovení rtuti bez eluce přímo v disku sorpčního gelu pomocí jednoúčelového atomového absorpčního spektrometru AMA 254. Běžně používaným hydrogelem je

polyakrylamidový hydrogel, který slouží jako difuzní gel. Polyakrylamidový sorpční gel má v sobě zabudováno sorpční médium, pro stanovení kovů a jejich specií to bývá iontoměnič Chelex-100. Tento typ DGT s polyakrylamidovým difuzním gelem nelze použít pro stanovení rtuti, protože rtuť se váže na volné aminové skupiny hydrogelu a omezuje difuzi rtuti k iontoměniči. Proto byl polyakrylamidový difuzní gel nahrazen agarosovým gelem²³. Pro záchyt většího počtu specií rtuti bylo místo iontoměniče Chelex-100 navrženo použití iontoměniče Spheron-Thiolu s –SH skupinami které silně vážou ionty rtuti a jsou schopny konkurovat i pevnějším komplexům rtuti s přírodními ligandy²³. Při studiu chování rtuti v sedimentech bylo prokázáno, že koncentrace rtuti nalezené DGT se Spheron-Thiolem odpovídají celkové rozpuštěné rtuti změřené klasickým postupem po centrifugaci. Násobně nižší obsahy nalezené DGT s Chelexem-100 pak odpovídají rtuti v iontové formě a rtuti ve slabých anorganických a malých organických komplexech^{23,24}.

Vzhledem k současné komerční nedostupnosti Spheron-Thiolu byly hledány, syntetizovány, validovány a při analýze reálných vzorků použity iontoměniče obsahující thiolové skupiny, Duolit a Iontosorb^{21,25}. Byly připraveny a použity iontoměniče umožňující stanovení methylrtuti^{26,27}.

Tato práce se zabývá optimalizací přípravy a testováním sorpčního gelu s částicemi oxidu titaničitého jako sorpčního média pro stanovení rtuti v přírodních vodách technikou DGT. Oxid titaničitý je znám jako velmi dobré adsorpční médium pro kovové ionty. Je úspěšně používán pro zakoncentrování široké škály kovů metodou extrakce tuhou fází (SPE) pro jejich stanovení pomocí spektrálních metod²⁸⁻³⁰, k odstraňování těžkých kovů z odpadních vod^{31,32} a k odstraňování rtuti ze spalin při spalování uhlí^{33,34}. Použití oxidu titaničitého jako sorpčního média pro techniku DGT popsali v nedávné době Bennet a kol.³⁵, kteří použili adsorbent Metsorb založený na částicích TiO₂

k přípravě sorpčního gelu pro stanovení anorganických forem arzenu a selenu v přírodních vodách pomocí techniky DGT. Panther a kol.³⁶ referovali o použití sorpčního gelu s oxidem titaničitým na stanovení reaktivního fosforu v přírodních vodách.

Experimentální část

Použité chemikálie

Pro přípravu sorpčního gelu byl použit akrylamid (Boehringer, Německo), patentované agarosové síťovadlo (DGT Research, Lancaster, UK), peroxosíran amonný (Lachema, ČR), N,N,N',N' – tetramethylethylendiamin TEMED (Sigma-Aldrich, SRN) a oxid titaničitý (Sigma-Aldrich, SRN) - anatáza, velikost částic menší než 44 μm .

Ve všech experimentech byly použity chemikálie čistoty p.a. a deionizovaná voda připravená přístrojem Milli-Q Academic (Millipore, USA). Pro přípravu agarosového difuzního gelu byla použita agarosa (Merck, SRN). Pro přípravu modelových roztoků rtuti byl použit standardní roztok Hg o koncentraci 1 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ (Astasol®, Analytika Praha, ČR). Pro úpravu iontové síly v modelových roztocích rtuti byl použit dusičnan sodný (Lachema). Hodnota pH modelových roztoků byla upravována pomocí hydroxidu sodného Suprapur® 30% (Merck) a kyseliny dusičné Suprapur® 65% (Merck). Pro studium vlivu přírodních ligandů na sorpci rtuti v sorpčním gelu byly použity chlorid sodný (Lachema) a směs huminových kyselin (Prod. Num. 53680, Fluka, Švýcarsko). Vzorkovací jednotky DGT s expoziční plochou 3,14 cm^2 byly zakoupeny u firmy DGT Research Ltd. (Lancaster, UK).

Použité přístroje

Ke stanovení celkového množství rtuti v modelových roztocích a sorpčních gelech byl použit jednoúčelový atomový absorpční spektrometr AMA-254 (Advanced Mercury Analyser, Altec, Praha, ČR). Pro dispergaci oxidu titaničitého v gelovém roztoku byla

použita ultrazvuková lázeň Powersonic PSO 3000 A (Ultrashalltechnik AG, Straubehhardt, SRN). Modelové roztoky rtuti byly míchány laboratorní míchačkou Hei-Standard (Schwabach, SRN) a pH těchto roztoků bylo sledováno pomocí pH metru WTW 320 (Weilheim, SRN) kalibrovaného pufracími roztoky o pH 4,0 a 7,0 (Analytika Praha, ČR).

Pracovní postupy

Difuzní a sorpční gely byly připravovány dle postupu doporučeného Zhang a Davisonem¹⁷ s mírnými modifikacemi. Difuzní agarosový gel (1,5%) byl připraven rozpuštěním příslušného množství agarosu v horké deionizované vodě a vzniklý roztok byl nalit mezi dvě skla oddělená distanční fólií o tloušťce 0,5 mm. Ochlazením na teplotu místnosti roztok ztuhl a vytvořil agarosový hydrogel. Při přípravě sorpčního gelu s TiO₂ se vycházelo ze zkušeností s přípravou gelů s iontoměničím Spheron-Thiol¹⁸ a Chelex-100²³.

K navážce 0,4 g suchého TiO₂, která zaručovala dostatečnou sorpční kapacitu disku DGT jednotky pro dlouhodobé použití v reálných systémech přírodních vod, byly přidány 2 ml gelového roztoku a směs byla míchána na míchačce 5 min. Pro homogennější rozložení částic TiO₂ ve vzniklém gelu byl gelový roztok s TiO₂ vložen do ultrazvukové lázně, což usnadnilo dávkování do skleněné formy a vznik kvalitnějšího gelu. Z plátků vyrobených gelů byly plastovým nožem vykrajovány kruhové disky o průměru 25 mm. Disky difuzního agarosového a sorpčního gelu s oxidem titaničitým byly před použitím uchovávány v deionizované vodě.

Vzorkovací jednotky DGT byly sestaveny těsně před použitím tak, že na vnitřní stranu jednotky byl uložen disk sorpčního gelu, překryt diskem difuzního gelu a nakonec polyethersulfonovým membránovým filtrem (Supor[®]-450, Pall Corporation

USA) s póry o velikosti 0,45 μm pro ochranu proti poškození. Jednotka byla uzavřena prstencovým krytem s expozičním okénkem o průměru 2 cm.

Připravené jednotky DGT byly vloženy do míchaných modelových roztoků rtuti o objemu pěti litrů za vybraných podmínek bez a za přítomnosti dalších látek.

Koncentrace rtuti v modelových roztocích byla 20 $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Hodnota pH v základním modelovém roztoku byla upravena na hodnotu 6. pH roztoků k testování vlivu kyselosti se pohybovalo v rozmezí hodnot 2-10. Pro testování vlivu iontové síly byly připraveny modelové roztoky rtuti o iontové síle 0,001 až 0,5 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Koncentrace chloridů v testovaných roztocích byla 0,001 – 0,5 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a koncentrace huminových kyselin 0,01 – 10 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Po uplynutí expoziční doby byly jednotky z roztoku vyjmuty, rozebrány a jednotlivé vrstvy gelů odděleny. Pro srovnávací měření byly z modelových roztoků odebírány alikvotní vzorky roztoku a to před vložením a po vytažení jednotek a zfiltrány přes membránový filtr o velikosti pórů 0,45 μm a okyseleny kyselinou dusičnou.

Koncentrace rtuti v odebraných vzorcích roztoků C_{SOL} a obsah rtuti v sorpčních gelech byl stanoven na přístroji AMA 254. DGT časově průměrná koncentrace C_{DGT} byla vypočítána dle rovnice:

$$C_{\text{DGT}} = M \Delta g / D t A, \quad (1)$$

kde M (ng) je množství rtuti navázané na sorpční gel během doby expozice t (s). A (cm^2) je plocha expozičního okénka a Δg (cm) je tloušťka difuzního gelu, D je difuzní koeficient rtuti v agarosovém gelu.

Výsledky a diskuse

Charakteristiky sorpčního gelu

V připravených sorpčních gelech s TiO_2 byl stanoven obsah rtuti, který byl odečítán od obsahu rtuti nalezeného po expozici jednotek DGT v roztocích. Průměrná hodnota

množství rtuti nalezená v neexponovaných gelech byla $0,13 \pm 0,05$ ng (n=10), což při expoziční době DGT vzorkovacích jednotek 24 hodin odpovídá minimální měřitelné koncentraci rtuti $3,4 \text{ ng}\cdot\text{dm}^{-3}$. Nižší koncentraci rtuti lze měřit zvýšením expoziční doby jednotek DGT.

Při několikanásobném přetížení disku ionty rtuti byla nalezena kapacita disků $2,5 \text{ }\mu\text{mol}/\text{disk}$ (obr. 1.), která je dostatečně vysoká pro několikátýdenní i několikaměsíční expozici jednotky DGT s tímto sorpčním gelem v přírodních vodných systémech.

Validace techniky DGT se sorpčním gelem s TiO_2

Koncentrace rtuti vypočtená z množství rtuti navázané na sorpční gel za čtyři hodiny pomocí rovnice (1) odpovídala koncentraci rtuti změřené přímo v roztoku. Odchyłky mezi koncentracemi nepřesahovaly 5 % a splnily tak kritéria doporučovaná DGT Research³⁷.

Množství rtuti vázané v sorpčním gelu rostlo lineárně s časem expozice (obr. 2) a odpovídalo teoretickému množství vypočítanému z rovnice (1). Tyto výsledky ukazují, že technika DGT se sorpčním gelem s TiO_2 poskytuje spolehlivá data pro stanovení rtuti.

Ze směrnice závislosti (α) navázaného množství rtuti (M, ng) na sorpční gel za čas (t, s), tloušťky difuzního gelu (Δg , cm), expoziční plochy (A, cm^2) a koncentrace rtuti v roztoku (C_{SOL} , ng mL^{-1}) byl vypočítán difuzní koeficient pro rtuť v agarosovém gelu s sorpčním gelem TiO_2

$$D = \alpha \Delta g / AC \quad (2)$$

Jeho hodnota $(8,90 \pm 0,13) \cdot 10^{-6} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ odpovídala hodnotám nalezeným pro Chelex 100 a Spheron Thiol²³ a hodnotě difuzního koeficientu rtuti ve vodě $9,13 \cdot 10^{-6} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ z tabulek³⁸.

Vliv pH, iontové síly a vybraných přírodních ligandů na stanovení rtuti DGT s TiO₂

Vliv kyselosti roztoku na sorpci rtuti byl sledován v rozmezí pH 2-10. Bylo prokázáno, že sorpční gel váže rtuť plně v rozmezí pH 4-8 (obr. 3). Při nižším pH dochází k neutralizaci povrchového náboje a k překrytí aktivních míst na povrchu TiO₂ což vede k celkovému snížení adsorpce³⁹. Hodnota pH přírodních povrchových vod se pohybuje v rozmezí 6,5-9. Techniku DGT se sorpčním gelem obsahujícím TiO₂ tedy lze bez problémů ve většině přírodních vod použít.

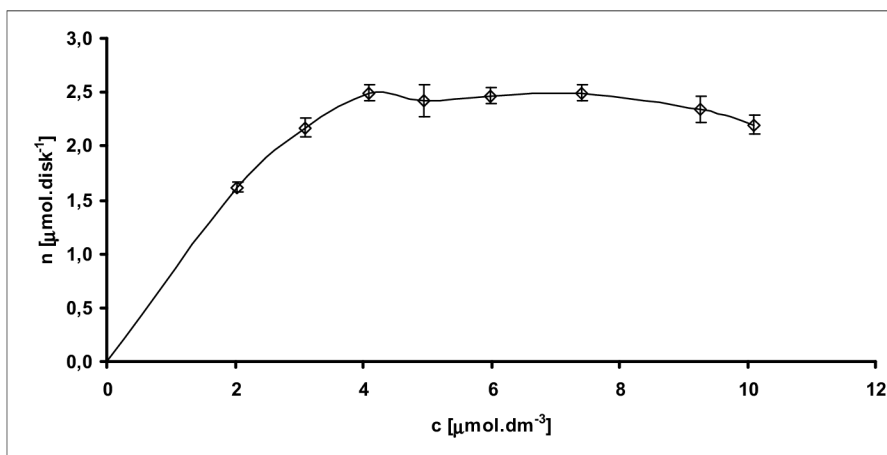
Vliv iontové síly na sorpci rtuti v sorpčním gelu s TiO₂ byl v rozmezí hodnot 0,001 až 0,01 mol.dm⁻³ zanedbatelný. Tyto hodnoty odpovídají běžnému rozsahu iontové síly v povrchových vodách (0,002 - 0,02 mol.dm⁻³). K 20% poklesu sorpce rtuti v sorpčním gelu docházelo až při iontové síle roztoku 0,1 mol.dm⁻³ (obr. 4).

Zásadní vliv na stanovení rtuti technikou DGT má koncentrace přírodních ligandů. V této práci byl studován vliv chloridů a směsi huminových kyselin. Již při koncentraci chloridů v modelovém roztoku 0,03 mg.dm⁻³ docházelo k 25% poklesu sorpce rtuti. Zvyšování obsahu chloridů v roztoku na hodnotu 3 mg.dm⁻³ vedlo k tvorbě stabilních chlorokomplexů, které nebyly technikou DGT zachyceny (obr. 5).

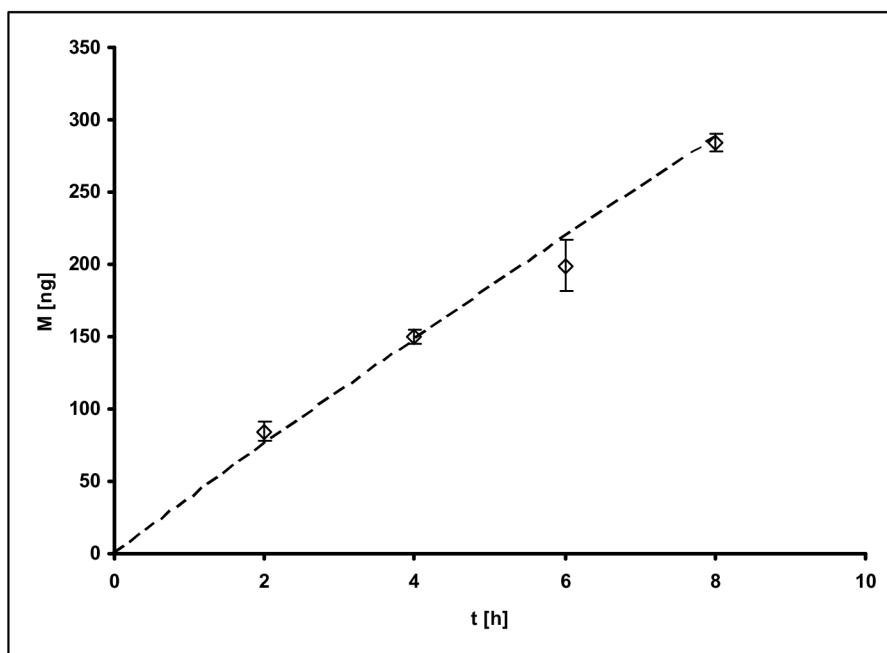
Přítomnost huminových kyselin v roztoku rovněž ovlivňovala množství rtuti zachycené v sorpčním gelu tvorbou pevných komplexů (obr. 6). Již koncentrace huminových kyselin 1 mg.dm⁻³ způsobila snížení zachytu rtuti o 40%, koncentrace 10 mg.dm⁻³ potom o 80%.

Koncentrace chloridů v čistých povrchových vodách nepřesahuje 0,05 mg.dm⁻³ a koncentrace huminových kyselin se pohybuje v jednotkách mg.dm⁻³ v přírodních vodách⁴⁰. Výsledky prováděných testů prokázaly, že techniku DGT se sorpčním gelem s TiO₂ nelze použít pro měření koncentrací rtuti v mořských vodách, neboť zde je rtuť

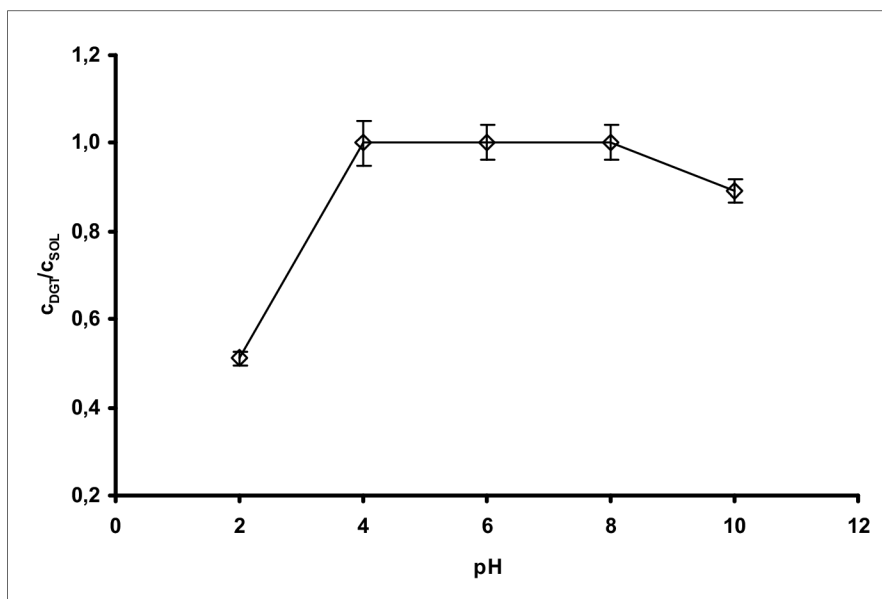
díky vysoké koncentraci chloridů (až 22 g.dm^{-3}) přítomna ve stabilních chlorokomplexech. Rovněž v přírodních vodách s velkým obsahem huminových látek je rtuť vázána v pevných komplexech, které nejsou jednotkou DGT se sorpčním gelem s TiO_2 zachyceny. V přírodních povrchových vodách s obsahem huminových látek do 1 mg.dm^{-3} je možné techniku DGT s TiO_2 sorpčním gelem s úspěchem použít pro stanovení labilních specií rtuti. Kombinace DGT jednotek s TiO_2 s jednotkami se sorpčním gelem obsahujícím thiolové skupiny, jako je Spheron-Thiol nebo Duolit GT73, umožňuje odhad různých forem rtuti v přírodních vodných systémech.



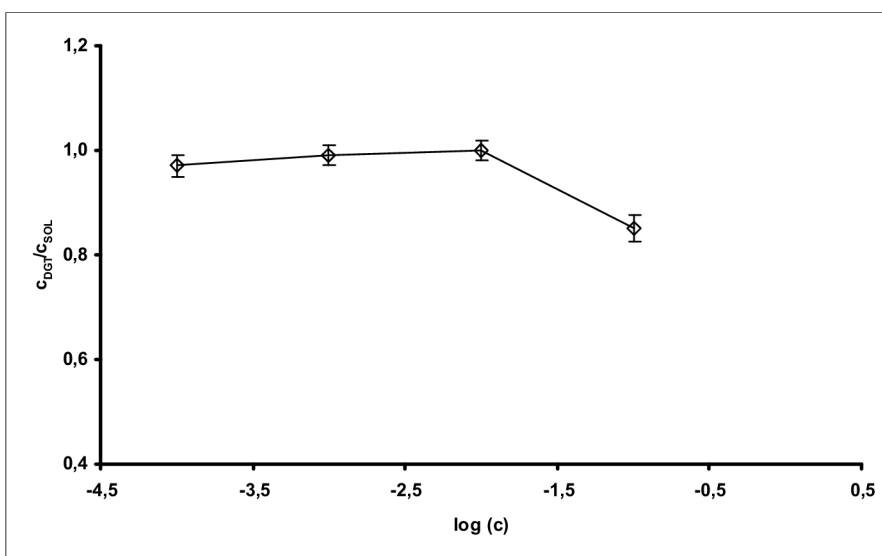
Obr. 1. Závislost akumulovaného množství rtuti n (μmol) v disku na její koncentraci v roztoku c ($\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)



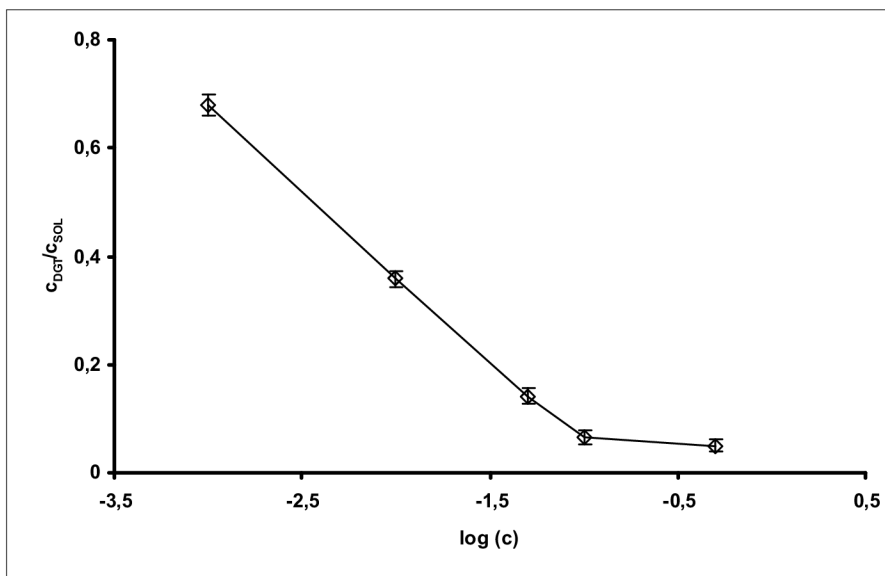
Obr. 2. Závislost množství rtuti M_{Hg} (ng) sorbované v jednom sorpčním disku na čase t (h) pro koncentraci rtuti v roztoku $20 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$, čárkovaná čára znázorňuje teoretickou závislost z rovnice (1)



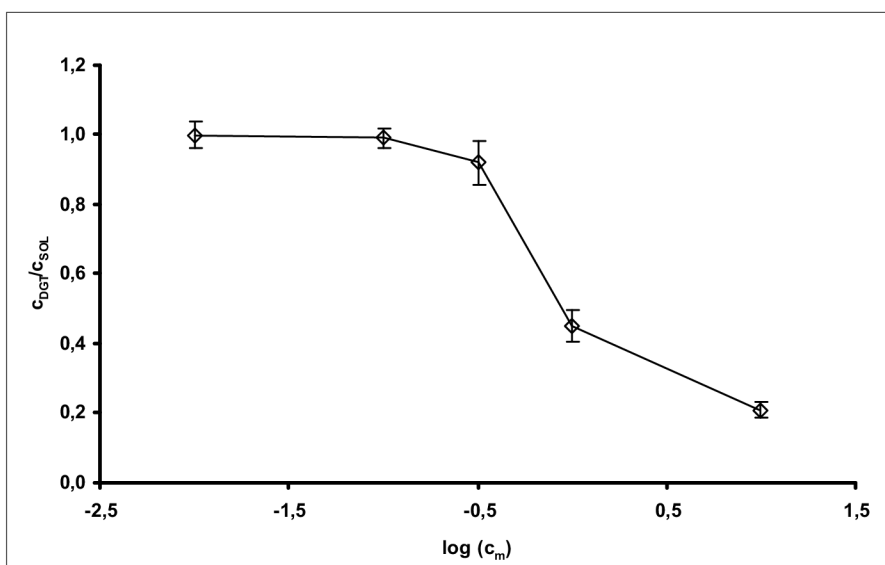
Obr. 3. Závislost sorpce rtuti na hodnotě pH vnějšího roztoku



Obr. 4. Závislost sorpce rtuti na iontové síle vnějšího roztoku c ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)



Obr. 5. Závislost sorpce rtuti na koncentraci chloridů c ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)



Obr. 6. Závislost sorpce rtuti na koncentraci huminových kyselin c_m ($\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$)

Závěr

Techniku DGT se sorpčním gelem obsahujícím TiO_2 lze použít pro stanovení labilních specií rtuti ve většině sladkovodních přírodních vod. Není vhodná pro stanovení rtuti v mořské vodě, která obsahuje vysokou koncentraci chloridů, s nimiž rtuť tvoří stabilní komplexy. Naopak lze DGT s TiO_2 použít ve vodách obsahujících huminové kyseliny do $1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ obdobně jako s iontoměniči s thiolovými skupinami Duolite GT73 a Spheron-Thiol⁴¹. Stanovení s běžně používaným iontoměničem Chelex-100 je ovlivňováno řádově nižšími koncentracemi huminových kyselin.

Tato práce vznikla díky finanční podpoře projektu ID 21503.

LITERATURA

1. Gavis J., Ferguson J. F.: *Water Res.* 6, 989 (1972).
2. Vandal G. M., Mason R. P., Fitzgerald W. F.: *Water Air Soil Pollut.* 80, 665 (1991).
3. Mason R. P., Fitzgerald J., Hurley J. K., Hanson A. K., Donaghay P. L., Sieburth J.: *Limnol. Oceanogr.* 38, 1227 (1993).
4. Mason R. P., Fitzgerald W. F., Morel F. M.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 3191 (1994).
5. Reimann P., Schmidt D., Schomaker K.: *Mar. Chem.* 14, 43 (1983).
6. Brüggemann L., Geyer E., Kay R.: *Mar. Chem.* 21, 91 (1987).
7. Laxen D. P. H., Harrison R. M.: *Anal. Chem.* 53, 345 (1981).
8. Kinsella B., Willis R. L.: *Anal. Chem.* 54, 2614 (1982).
9. Coyne R. V., Collins J. A.: *Anal. Chem.* 44, 1093 (1972).
10. Rosain R. M., Wai C. M.: *Anal. Chim. Acta* 65, 279 (1973).
11. Bothner M. H., Robertson D. E.: *Anal. Chem.* 47, 592 (1975).
12. Krivan V., Haas H. F.: *Fresenius Z. Anal. Chem.* 332, 1 (1988).
13. Copeland D. D., Facer M., Newton R., Walker P. J.: *Analyst* 121, 173 (1996).
14. Carron J., Agemian H.: *Anal. Chim. Acta* 92, 61 (1977).
15. Štefanidesová V., Seidlerová J., Dvorská P.: *Chem. Listy* 96, 117 (2002).
16. Davison W., Zhang H.: *Nature* 367, 546 (1994).
17. Zhang H., Davison W.: *Anal. Chem.* 67, 3391 (1995).
18. Diviš P., Dočekalová H., Řezáčová V.: *Chem. Listy* 99, 640 (2005).
19. Cattani O., Fabbri D., Salvati M., Trombini C., Vassura I.: *Environmental Toxicology and Chemistry* 18, 1801 (1999).

20. Cattani I., Zhang H., Beone G.M., Del Re A.A.M., Boccelli R., Trevisan M.: *Journal of Environmental Quality* 38, 493 (2008).
21. Merritt A.K., Amirbahman A.: *Environ. Sci. Technol.* 41, 717 (2007).
22. Zhang H., Davison W., Miller S., Tych W.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 4181 (1995).
23. Dočekalová H., Diviš P.: *Talanta* 65, 1174 (2005).
24. Diviš P., Leermakers M., Dočekalová H., Gao Y.: *Anal. Bioanal. Chem.* 382, 1715 (2005).
25. Diviš P., Szkandera R., Brulík L., Dočekalová H., Matůš P., Bujdoš M.: *Anal. Sci.* 25, 575 (2009).
26. Clarisse O., Hintelmann H.: *J. Environ. Monit.* 8, 1242 (2006).
27. Clarisse O., Foucher D., Hintelmann H.: *Environmental Pollution* 157, 987 (2009).
28. Vassileva E., Proinova I., Hadjiivanov K.: *Analyst* 121, 607 (1996).
29. Worathanakul P., Kongkachuichay P., Noel J.D., Suriyawong A., Giammar D.E., Biswas P.: *Environmental Engineering Science* 25, 1061 (2008).
30. Matůš P., Hagarová I., Bujdoš M., Diviš P., Kubová J.: *J. Inorg. Biochem.* 103, 1473 (2009).
31. Visa M., Carcel R.A., Andronic L., Duta A.: *Catalysis Today* 144, 137 (2009).
32. Barakat M.A., Chen Y.T., Juany C.P.: *Applied Catalysis B: Environmental* 5, 13 (2004).
33. Li Y., Murphy P., Chang-Yu W.: *Fuel Processing Technology* 89, 567 (2008).
34. Suriyawong A., Smallwood M., Zhuang Y., Biswas P.: *Aerosol and Air Quality Research* 9, 394 (2009).
35. Bennett W.W., Teasdale P.R.: *Anal. Chem.* 82, 7401 (2010).

36. Panther J.G., Teasdale P.R., Bennett W.W., Welsh D.T., Zhao H.: *Environ. Sci. Technik.* 44, 9419 (2010).
37. <http://www.dgtresearch.com>, staženo 13.1.2011.
38. CRS Handbook of Chemistry and Physics, 76th ed. CRC Press Inc., Boca Raton, (USA) 1995.
39. Pei L., Zucheng J., Bin H., Yongchao Q., Jinggang P.: *Anal. Sci.* 17, a333 (2001).
40. Pitter, P.: *Hydrochemie*. 3. přeprac. vyd. Vydavatelství VŠCHT, Praha 1999.
41. Diviš P., Szkandera R., Dočekalová H.: *Cent. Eur. J. Chem.* 8, 1103 (2010).

R. Szkandera^a, H. Dočekalová^b, M. Kadlecová^{a,c}, J. Trávníčková^a and P. Diviš^a

*(^aDepartment of Chemistry and Technology of Environmental Protection, Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, ^bMendel University in Brno, ^cLaboratory of Geosystems, Lille 1 University – Science and Technology): **Titanium dioxide resin gel for mercury determination by diffusive gradients in thin film technique.***

A new resin gel based on titanium dioxide has been tested as a new alternative for the determination of labile mercury species in aquatic systems by diffusive gradients in a thin film (DGT) technique. The deployment experiments in model solutions gave linear mass uptake over time corresponding to the Fick's 1st law of diffusion. The titanium dioxide resin gel provides reliable results in the pH range 4-8, independently of ionic strength (1 mmol.dm⁻³ - 0.01 mol.dm⁻³ NaNO₃), which is a typical range for natural waters. The formation of strong and stabile complexes of mercury ions with chlorides decreases DGT response and limits its application in seawater. In contrast, the interference of humic acids in the sorption of mercury on titanium dioxide resin gel is several orders of magnitude lower in comparison with the commonly used Chelex-100 based resin, which favorites the new resin gel.