

# NOVÝ SORPČNÍ GEL NA BÁZI SPHERON-OXINU PRO UŽITÍ V TECHNICE DGT

Michaela Gregušová

Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí, Fakulta chemická,

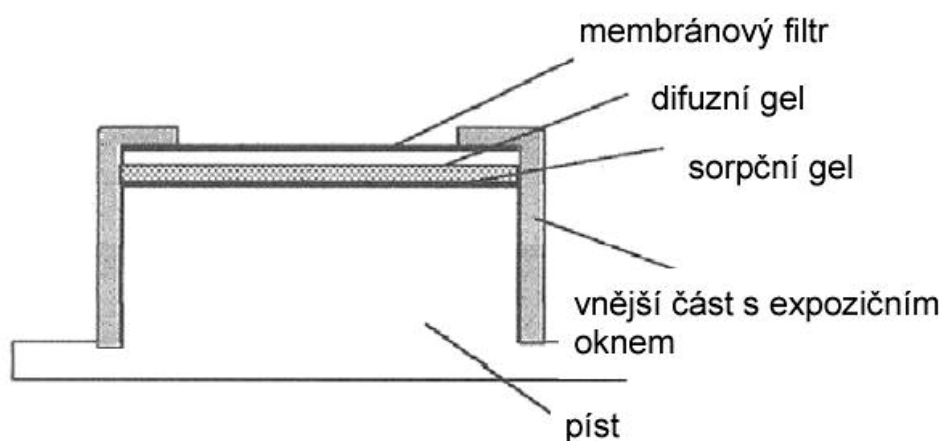
Vysoké učení technické v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno

E-mail: [xcgregusova@fch.vutbr.cz](mailto:xcgregusova@fch.vutbr.cz)

## Úvod

Kvantitativní stanovení chemických forem kovů (specií) přítomných v přírodních vodních systémech je stále nedořešeným problémem environmentálních chemiků. V průběhu odběru vzorku a jeho zpracování dochází k fyzikálně-chemickým dějům, které mají za následek změny v rozdělení specií. Skutečnou situaci odráží některé *in situ* prekoncentrační postupy.

Mezi tyto postupy patří technika difúzního gradientu v tenkém filmu (DGT), která byla poprvé popsána v roce 1994<sup>1</sup>. Technika DGT umožňuje stanovení stopových koncentrací kovů, radionuklidů a rovněž některých anionů (fosfátů, sulfidů)<sup>2,3</sup> ve vodném prostředí, půdách a sedimentech. Technika DGT využívá vzorkovací jednotku tvaru pístu, ve které jsou uzavřeny dvě vrstvy polyakrylamidového gelu (APA) a membránový filtr (obr.1). Horní vrstvu tvoří polyakrylamidový hydrogel, přes který difundují ionty analytu. Ve spodní vrstvě polyakrylamidového gelu se zakomponovaným iontoměničem se sorbuje analyt.



**Obr.1:** Řez vzorkovací jednotkou DGT

Technika DGT je založena na Fickových zákonech difúze. Po ponoření vzorkovací jednotky difundují mobilní ionty kovů přes difúzní gel známé tloušťky  $\Delta g$  k sorpčnímu gelu, kde se zachytávají na specifických funkčních skupinách sorbentu. V difúzním gelu se ve velmi krátké době ustaví lineární koncentrační gradient. Jestliže koncentrační gradient zůstává během měření konstantní (míchané vodné systémy), lze dle prvního Fickova zákona difúze vypočítat tok analytu  $F$  vrstvou  $\Delta g$  dle vztahu:

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

kde  $M$  je množství kovu navázané na iontoměnič,  $A$  je plocha difúzního gelu,  $D$  je difúzní koeficient kovu a  $c$  je koncentrace kovu v měřeném roztoku.

Kovy zachycené na sorbentu jsou eluovány kyselinou dusičnou a stanoveny metodami atomové spektrometrie. Při stanovení specií kovů technikou DGT je klíčové nalézt vhodný sorbent a difúzní gel. Technika DGT nejčastěji využívá iontoměnič Chelex 100 s vázanými funkčními skupinami kyseliny iminodioxtové a polyakrylamidový difúzní gel.

Tato práce se zabývá studiem vlastností nového sorpčního gelu s navázanými skupinami 8-hydroxychinolinu (Spheron-Oxin)<sup>4</sup>, které mají silné chelatační schopnosti. Sorpční gel se Spheron-Oxinem přináší nové možnosti pro speciaci labilních i méně labilních komplexů technikou DGT.

## Experimentální část

**Příprava gelů a jednotky DGT.** Difúzní gel i sorpční gel se Spheron-Oxinem byly připraveny z gelového roztoku, který obsahoval 15%<sub>obj</sub> akrylamidu (Merck), 0,3%<sub>obj</sub> agarosového síťovadla (DGT Research Ltd., Lancaster) v ultračisté vodě. Směs 10  $\mu$ l katalyzátoru polymerace TEMED (tetramethyldiamin) zředěného 1:1 ultračistou vodou, 20  $\mu$ l čerstvě připraveného 8%-ního roztoku peroxosíranu amonného, iniciátoru polymerace, a 2 ml gelového roztoku byla promíchána a nadávkována mezi dvě skla oddělená distanční teflonovou fólií. Do směsi na přípravu sorpčního gelu s menším obsahem katalyzátoru a iniciátoru polymerace bylo přidáno 0,4 g Spheron-Oxinu 1000 (Lachema Brno, 40–63  $\mu$ m). Směs byla ponechána mezi skly v sušárně po dobu 45 min, kde při teplotě  $42 \pm 2$  °C zpolymerovala. Sesíťené gely byly hydratovány v ultračisté vodě 24 hodin, kde nabobtnaly do stabilní tloušťky 0,8 mm u difúzního gelu a 0,4 mm u sorpčního gelu. Několikanásobná výměna ultračisté vody

během hydratace zajišťuje odstranění zbytků polymeračních činidel z gelů. Po nabobtnání byly z gelů vykrájeny disky o průměru 25 mm. Disky pak byly uchovávány v ledničce v roztoku 0,01M dusičnanu sodného v případě difúzního gelu a v ultračisté vodě v případě sorpčního gelu.

Při sestavování jednotky DGT se na píst (obr.1) vložil sorpční gel, který byl pak překryt difúzním gelem, a nakonec membránovým filtrem (Supor®-450) k ochraně gelů.

**Příprava roztoků, testování DGT.** Pro přípravu modelových roztoků byly použity standardní roztoky kovů Astasol®-Pb, Cd, Cu, Ni (Analytika, Praha), dusičnan sodný p.a. 99,8% (Lachema Brno), hydroxid sodný čistý (Onex Rožnov p. R.) a ultračistá voda připravená přístrojem Milli-Q Academic firmy Millipore. Roztoky byly připraveny zředěním standardů na příslušné koncentrace. Do plastové nádoby s 2 L ultračisté vody bylo přidáno 20 ml 1M dusičnanu sodného a příslušné množství standardů kovů. Roztok byl neutralizován 0,1M hydroxidem sodným a následně 24 hodin míchán, aby se ustavila rovnováha v roztoku.

Po vnoření DGT jednotek do modelového roztoku bylo odebráno malé množství roztoku k analýze. Po uplynutí doby expozice byl opět odebrán vzorek roztoku, vyjmuty jednotky DGT a rozebrány. Sorpční gel byl loužen v 1M kyselině dusičné (Suprapur® Merck) po dobu 24 hodin. Metodou atomové absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací (AAAnalyst 600, Perkin Elmer Analytical Instruments, USA) byly v eluátu, vstupním a konečném roztoku stanoveny Cd, Cu, Ni, Pb při vlnových délkách 228,8; 324,8; 232,0 a 283,3 nm za teplotního programu doporučeného výrobcem.

**Rychlost ustanovení rovnováhy eluce.** DGT jednotky byly exponovány 6 hodin v roztoku o koncentraci 40 ppb každého z kovů Cd, Cu, Ni, Pb. Sorpční gely se Spheron-Oxinem byly eluovány 1ml 1M kyseliny dusičné v časových intervalech 0,5; 1; 2; 4; 8 a 16 hod.

**Eluční faktor.** Ionty kovů byly opakovaně eluovány 1M kyselinou dusičnou ze sorpčních gelů z jednotek DGT exponovaných po dobu 24 h v roztoku kovů o koncentraci 10 ppb. Mezi jednotlivými po sobě následujícími elucemi byly gely pro odstranění vnitřního roztoku louženy ultračistou vodou.

**Sorpční kapacita.** Z pentahydrátu síranu měďnatého p.a., Lachema Brno byly připraveny roztoky o koncentraci 25, 51, 146, 279 a 787 mg/l odpovídající 10, 20, 60, 100 a 300% teoretické kapacity. Do 2 ml roztoků mědi byly vloženy gely se Spheron-Oxinem po dobu 24 hodin a občas promíchány. Sorbované množství mědi bylo určeno z rozdílů koncentrace připravených roztoků

a roztoků s exponovanými sorpčními gely. Koncentrace mědi byla stanovena plamenovou atomovou absorpční spektrometrií na přístroji Perkin Elmer 3110 AA.

**Vliv pH.** V plastové nádobě s 2 L ultračisté vody, dusičnanem sodným a 30 ppb kovů bylo upravováno pH pomocí kyseliny octové Suprapur® 96% (Merck) a hydroxidu sodného Suprapur® 30% (Merck). Nejprve bylo pH roztoku sníženo kyselinou, ustalováno po dobu 24 h a nakonec měřeno. V následující periodě 22 h byly v roztoku exponovány jednotky DGT. Po jejich vyjmutí bylo pH roztoku změřeno a dále postupně zvyšováno přidávkem hydroxidu sodného a celý proces záchytu kovů v jednotkách DGT byl opakován.

### **Výsledky a diskuse**

Při přípravě sorpčního gelu se Spheron-Oxinem bylo nejprve optimalizováno množství sorbentu v gelovém roztoku. Ideální množství Spheron-Oxinu mělo být co největší z důvodu dostatečné kapacity disků, ale zároveň takové aby byla možná příprava homogenního gelu. Nalezené optimální množství činilo 0,4 g Spheron-Oxinu na 2 ml gelového roztoku.

Při přípravě sorpčního gelu se částice Spheron-Oxinu usazovaly ke spodní straně odlévací skleněné formy, což vedlo k nehomogennímu rozdělení sorbentu v gelu. Bobtnání Spheron-Oxinu v gelovém roztoku po dobu minimálně tří dnů před přípravou gelu vedlo k potlačení tohoto negativního jevu. Pro přípravu homogenního gelu je rovněž důležitá důkladná homogenizace gelu po přidání iniciátoru polymerace a rychlé vlití polymerující směsi mezi skla formy.

Pro vysoký obsah mědi a niklu v sorbentu bylo nutné Spheron-Oxin před použitím přecistit. Z důvodu možné kontaminace gelů během jejich přípravy byly proto vykrájené disky sorpčního gelu opakovaně několikrát eluovány v 1M kyselině dusičné (Suprapur® Merck) a následně několikrát hydratovány v ultračisté vodě, aby se zbytky kyseliny odstranily z vnitřního roztoku gelu.

U připravených disků sorpčního gelu byl stanoven mrtvý objem a zároveň tloušťka gelu dvěma způsoby. Z úbytku hmotnosti gelů při sušení, který činil 0,19 g, a z průměru disků gelu 25 mm byla odvozena tloušťka 0,4 mm. Přímě byla mikrometrem změřena tloušťka gelu, vloženého mezi dvě mikroskopická sklíčka. Přímé odečítání tloušťky bylo však komplikováno obtížností nastavení příslušného přitlaku na hlavičkách mikrometrického šroubu, při kterém již nedocházelo k nežádoucí deformaci (stlačování) gelu. Mikrometrem byla odečtena tloušťka 0,4 mm.

Dalším zkoumaným parametrem byla rychlost ustanovení rovnováhy při eluci. Kinetika eluce kovů kyselinou dusičnou je procesem velmi rychlým. Během půl hodiny dochází k vyloužení cca 90% nasorbovaných kovů. Z toho vyplývá, že i velmi krátká doba eluce 30 min postačuje k ustanovení rovnováhy.

Eluční faktor vyjadřuje jaké množství ( $M_1$ ) z celkového sorbovaného množství ( $\Sigma M$ ) se vyluhuje v jednom elučním kroku do roztoku 1M kyseliny dusičné:

$$f_e = \frac{M_1}{M_1 + M_2 + M_3 + M_4} \quad (2)$$

Stanovení elučního faktoru bylo nezbytné pro následné ověření funkce techniky DGT s novým sorpčním gelem. Eluční faktor nabývá hodnot pro Ni 0,86; Cd 0,98; Pb 0,93 a Cu 0,65.

Sorpční kapacita má spíše informační charakter pro analytickou praxi. Slouží k odhadu přípustného zatížení a doby expozice. Sorpční kapacita disků Spheron-Oxinu pro měď činila 3,2  $\mu\text{mol/disk}$ . Tato hodnota je nižší oproti teoretické hodnotě 8  $\mu\text{mol/disk}$ . Kapacita je však dostatečně vysoká pro několikátý denní až několikaměsíční vystavení sorpčního gelu do přírodních vodních systémů.

Vliv kyselosti vnějšího roztoku na záchyt Cd, Ni a Cu byl sledován v rozsahu hodnot pH 3-8. Z výsledků vyplývá, že sorpční gel se Spheron-Oxinem váže silně sledované kovy, což může být při srovnání s tradičním sorpčním gelem Chelex 100 s výhodou využito k charakterizaci labilních a méně labilních komplexů kovů v přírodních vodních systémech.

Po nalezení všech pomocných parametrů jako jsou tloušťka sorpčního gelu, eluční faktor, sorpční kapacita a vliv pH mohla být ověřena funkce nového sorpčního gelu pro techniku DGT výpočtem koncentrace vnějšího roztoku z množství kovů získaných elucí sorpčního gelu. Nalezené hodnoty technikou DGT odpovídaly pro Ni  $92 \pm 4 \%$  a pro Cd  $96 \pm 4 \%$  očekávaných hodnot. Z toho lze usoudit, že technika DGT s využitím sorpčního gelu na bázi sorbentu Spheron-Oxin může poskytovat spolehlivé výsledky.

## Literatura

1. Davison W., Zhang H., Nature 367, 546 (1994)
2. Zhang H., Davison W., Gadi R., Kobayashi T., Anal. Chim. Acta, 370, 29-38 (1998)
3. Teasdale, Hayward S., Davison W., Anal. Chem. 71, 2186-2191 (1999)
4. Slovák Z., Bulletin n.p. Lachema Brno, 30-34 (1979)