

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

VLIV PŘÍTOMNOSTI NÍZKOMOLEKULÁRNÍCH ORGANICKÝCH KYSELIN NA STANOVENÍ KADMIA TECHNIKOU DIFUZNÍHO GRADIENTU V TENKÉM FILMU

JANA JAKLOVÁ DYTRTOVÁ^a, MICHAL JAKL^a, DANA KOLÍHOVÁ^b, DANIELA MIHOLOVÁ^b a PAVEL TLUSTOŠ^a

^a Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin,
^b Katedra chemie, Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů, Česká zemědělská univerzita v Praze, Kamýcká 129, 165 21 Praha - Suchbátka
dytrtova@af.czu.cz

Došlo 12.11.07, přepracováno 1.10.08, přijato 6.11.08.

Klíčová slova: DGT, kyselina šťavelová, kyselina octová, kyselina citronová, difuzní tok

Úvod

Technika difuzního gradientu v tenkém filmu (Diffusive Gradient in Thin Films; DGT) je poměrně novou separační technikou, která byla vyvinuta v roce 1993 (cit.¹) pro potřeby sledování obsahu těžkých kovů (TK) ve vodách. Možnosti jejího využití jsou i ve stanovení biopřístupné (labilní) frakce kovů v sedimentech², půdách^{3–5} a v půdním roztoku⁶.

Technika DGT je založena na Fickových zákonech difuze, kdy množství sorbovaného kovu na iontoměničový (sorpční) gel přímo závisí na době expozice (t), ploše (A) a tloušťce vrstvy (δ). Směrnici této závislosti je difuzní koeficient (D), který závisí na teplotě a je charakteristický pro každou látku. Někdy se také pro charakterizaci difuze látek používá veličina difuzní tok (F) (cit.⁷), vyjadřující koncentrační gradient sledovaného elementu.

Difuze kovu gelem a množství TK zachyceného na sorpční gel závisí nejen na celkové koncentraci TK v matrici (vodě, půdě, sedimentech, nebo půdním roztoku), ale také na síle jeho vazby na jednotlivé komponenty matrice⁸. Různě složitá matrice se stejnou celkovou koncentrací TK může tedy obsahovat různá množství labilních forem TK.

Významnou součástí půdní matrice a současně významnými ligandy TK jsou nízkomolekulární organické kyseliny (low molecular weight organic acids, LMWOA)⁹.

LMWOA tvoří s TK více či méně stabilní komplexy, které hrají významnou roli v příjmu TK rostlinou¹⁰. Z nízkomolekulárních organických kyselin se v půdě (a v půdním roztoku) nejčastěji vyskytují kyseliny šťavelová, citronová, jablečná, vinná a octová¹¹.

Tato práce je zaměřena na charakterizaci vlivu vybraných LMWOA (kyseliny octové, šťavelové a citronové) na difuzi kadmia v modelových roztocích s použitím techniky DGT.

Experimentální část

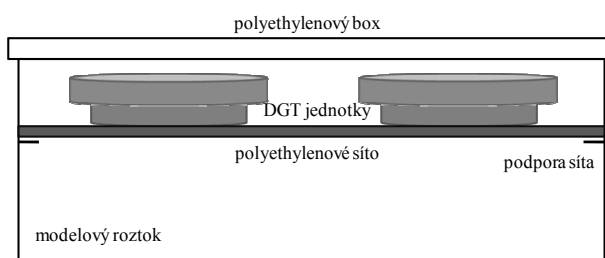
Modelové roztoky kadmia byly připraveny postupným ředěním kalibračního roztoku s certifikovanou koncentrací Cd (Analytika, ČR) a z kalibračních roztoků s certifikovanou koncentrací kyseliny šťavelové, citronové a octové (Merck, ČR) v rozmezí jejich koncentrací běžně se vyskytujících v kontaminovaném půdním roztoku, tj. 1 až 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ (cit.¹², viz tabulka I). Iontová síla modelových roztoků byla upravena 0,1 mmol L^{-1} NaNO_3 (cit.^{13,14}), kyselost modelových roztoků byla určena koncentracemi jednotlivých organických kyselin a pohybovala se okolo hodnoty $\text{pH } 5,6 \pm 0,3$, což je hodnota spadající do oblasti pH , ve které je technika DGT spolehlivě aplikovatelná¹³.

DGT jednotky (DGT Research, Lancaster, UK) jsou složeny z nosné a funkční části. Nosnou část tvoří teflonová podložka (piston) a čepička (cap), které drží vlastní funkční část DGT jednotky (gely a membránu) pohromadě a vymezují tzv. expoziční okno. Funkční část se skládá z difuzního gelu (polyakrylamid hydrogel; Diffusive Gel Strip; 0,8 mm) uchovávaného v 0,1 mol L^{-1} NaCl při teplotě 4 °C, iontoměničového sorpčního gelu (Chelex Gel Strip; 0,4 mm) s funkčními skupinami kyseliny imidoocetové.

Tabulka I
Schéma označení a koncentrace modelových roztoků

Označení roztoku	Cd [nmol L^{-1}]	OA ^a [nmol L^{-1}]	CA ^b [nmol L^{-1}]	AA ^c [nmol L^{-1}]
Cd	8,90	0	0	0
Cd D	8,90	111,00	52,05	156,25
Cd DE	8,90	22,00	10,41	31,25
Cd E	8,90	11,00	5,21	15,63
Cd EF	8,90	2,20	1,04	3,13
Cd F	8,90	1,10	0,52	1,56
Cd G	8,90	0,11	0,05	0,16

^a Kyselina šťavelová, ^b kyselina citronová, ^c kyselina octová



Obr. 1. Schéma pokusu. Umístění DGT jednotek v modelovém roztoku

vé (komerční označení Chelex[®] 100, cit.¹³), skladovaném v demineralizované vodě při teplotě 4 °C a membránového filtru průměru 25 mm a velikosti pórů 0,45 μm (Tuffryn[®] Membrane Filter, Pall Corporation, USA).

DGT jednotky (10 kusů) byly uloženy na PET síto (o velikosti ok 2 × 2 cm) tak, aby expoziční plochy byly ponořeny cca 0,5 cm pod hladinou modelového roztoku (obr. 1). Síta byla umístěna do plastového kontejneru o objemu 2,5 L, objem modelového roztoku byl 2,2 L. Doba expozice jednotek v roztoku byla 24, 48, 72, 120 a 196 hodin a probíhala při konstantní teplotě 4 °C. Roztok nebyl trvale míchaný, neboť předběžný experiment porovnávající nemíchaný a míchaný systém neprokázal statisticky významný rozdíl v naměřeném obsahu iontů v sorpčním gelu (tab. II). Roztok byl míchaný rychlostí 500 min⁻¹, což je hodnota doporučená¹³ pro dobře míchaný roztok. Podle vztahu (1) (cit.³), kde M_t je množství Cd navázané na iontoměnič sorpčního gelu v daném čase, D je difuzní koeficient Cd, C_b je koncentrace iontů Cd v exponovaném roztoku, t je doba expozice, A je expoziční plocha (3,14 cm²), Δg je tloušťka difuzního gelu (0,4; 0,8 a 1,6 mm, cit.¹³), δ_h je tloušťka hraniční difuzní vrstvy:

$$\frac{1}{M_t} = \frac{\Delta g}{DC_b t A} + \frac{\delta_h}{DC_b t A} \quad (1)$$

byla vypočítána hodnota hraniční difuzní vrstvy $\delta_h = 86 \mu\text{m}$ pro nemíchaný roztok, což je teoretická hodnota, která zvětšuje tloušťku difuzní vrstvy dobře míchaného roztoku (danou difuzním gelem) o 8,4 %, což se projeví skutečnou chybou v koncentraci Cd v eluentu v nemíchaném roztoku o 0,18 až 2,32 %.

DGT jednotky byly postupně (v daný expoziční čas) po dvou kusech vyjímány z nádoby, rozebrány a sorpční gel byl loužen po dobu 7 dní při teplotě 4 °C v 1 mL 2 mol L⁻¹ HNO₃ v 1,5 mL vialkách¹³. Získaný výluh byl demineralizovaný destilovanou vodou naředěn na trojnásobný objem a obsah Cd (koncentrace C_e viz dále) byl stanoven metodou atomové absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací (ET-AAS) na přístroji Varian AA 280Z s grafitovou kyvetou GTA 120 (Austrálie).

Při hodnocení rozdílu v sorbovaném množství těžkého kovu v jednotlivých variantách se vycházelo ze základního vztahu¹³:

$$M_t = C_e \frac{V_g + V_e}{f_e} \quad (2)$$

kde V_g je objem gelu (0,16 mL), V_e je objem loužičího média (1 mL 2 mol L⁻¹ HNO₃), f_e je výtěžnost loužení pro většinu kovů (v 2 mol L⁻¹ HNO₃ se uvádí hodnota $f_e = 0,8$ (cit.¹³), tedy výtěžnost 80 %) a C_e je koncentrace sledovaného kovu v eluentu stanovená metodou ET-AAS.

Dalším parametrem charakterizujícím vliv přítomnosti ligandu na difuzi Cd je difuzní tok (F), daný základním vztahem¹⁵:

$$F = \frac{M_t}{At} \quad (3)$$

Expoziční čas (t) nabýval hodnot 24, 48, 72, 120 a 196 hodin. Hodnotu difuzního toku lze buď vypočítat podle vztahu (3) nebo ji určit z časových závislostí akumulovaného množství Cd (cit.¹⁶), přičemž je výhodné hodnotu M_t vztáhnout ke koncentraci Cd v okolním roztoku v daném čase ($M_{t,\text{bulk}}$)¹⁷ a získat tak relativní poměr sorbovaného množství (Rp):

$$\text{Rp} = \frac{M_t}{M_{t,\text{bulk}}} \quad (4)$$

Ze směrnice přímek časových závislostí lze pak získat reálný difuzní tok (F_r), který je nezávislý na koncentraci Cd v roztoku. Z hodnoty F_r lze vypočítat reálný difuzní koeficient (D) pro daný systém¹⁵:

$$D = \frac{F_r}{C_e} \delta \quad (5)$$

kde δ je tloušťka difuzní vrstvy daná součtem tloušťky difuzního gelu, tloušťky membránového filtru a tloušťky hraniční difuzní vrstvy vzniklé v důsledku nemíchaní roztoku (1,021 mm). V této práci byl využit vztah¹⁴:

$$D = \frac{s\delta}{AC_e 60} \quad (6)$$

kde s je směrnice (sklon, ng min⁻¹).

Tabulka II

Výsledky předběžného experimentu s míchaným (500 min⁻¹) a nemíchaným roztokem. Hodnoty C_e (koncentrace kadmia stanovená metodou ET-AAS) spolu korelují (0,995)

Typ roztoku	C_e [$\mu\text{g L}^{-1}$]		
Expoziční čas	24 h	48 h	72 h
Nemíchaný	3,10 ± 0,10	4,64 ± 0,07	5,55 ± 0,16
Míchaný	3,13 ± 0,03	4,75 ± 0,06	5,56 ± 0,08
Odchylka, %	1,00	2,32	0,18

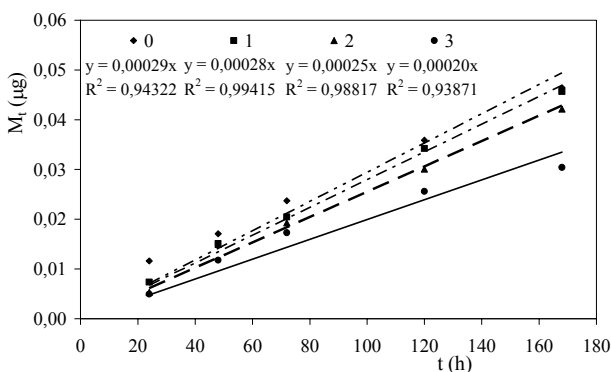
Výsledky a diskuse

Pro potvrzení, že nemíchání roztoku kontinuálně nemělo vliv na linearitu difuze, byly sestrojeny grafy závislosti M_t na čase (obr. 2).

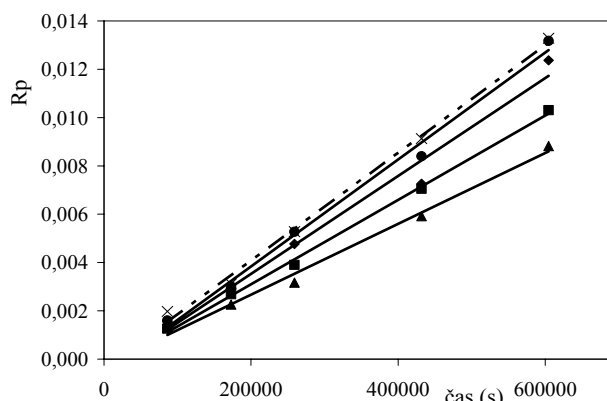
Tyto závislosti jsou lineární, což potvrzuje to, že v roztocích s velmi nízkou koncentrací se vliv nemíchání výrazně neprojeví. Závislosti procházejí nulou^{13,18}, což však není vždy pro potvrzení linearitu sorpce vyžadováno¹⁴.

Ze zjištěných hodnot množství Cd zachyceného na sorpční gel vztaženého na aktuální množství Cd v roztoku (R_p) z roztoků o různých koncentracích kyseliny šťavelové (OA), citronové (CA), nebo octové (AA) byly sestrojeny časové závislosti. Průběh závislosti v roztocích s obsahem kyseliny šťavelové ukazuje obr. 3, závislosti za přítomnosti dalších kyselin jsou obdobné. Přímkami nemíří do počátku souřadnic, protože na ustavení rovnováhy je třeba jistého času (třebaže velmi krátkého), a tedy v blízkosti nuly není závislost sorbovaného množství Cd na čase lineární^{14,19}. Proto nebyly závislosti na nulový obsah Cd extrapolovány a končí posledním experimentálně ověřeným bodem.

Se zvyšující se koncentrací kyseliny šťavelové, citronové i octové v roztoku docházelo ke snižování množství Cd sorbovaného na sorpční gel, množství sorbovaného Cd záviselo také na typu kyseliny (ligandu). Přítomnost ligandu v roztoku se projevila i změnou hodnoty reálného difuzního toku (tabulka II), kdy hodnota F_r se z hodnoty $3,41 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, charakteristické pro samotné Cd v roztoku bez ligandu, zmenšovala s rostoucí koncentrací daného ligandu (obr. 4). Závislost reálného toku na koncentraci použitých kyselin bylo možné popsat exponenciální rovnicí 1. řádu. Směrnice této závislosti (A1) byla charakteristická pro danou organickou kyselinu a její velikost závisela lineárně ($y = 2,224 \cdot 10^{-9} \cdot x + 2,223 \cdot 10^{-9}$) na



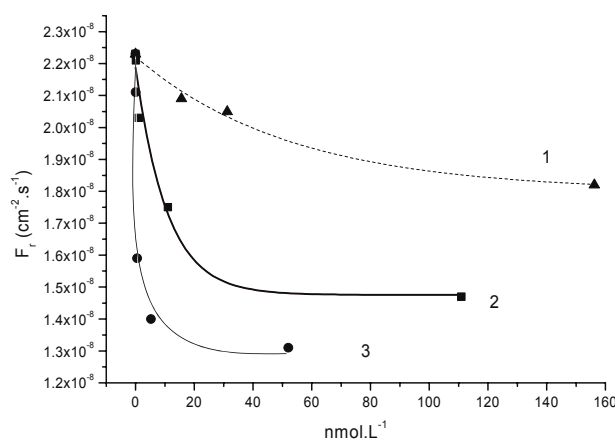
Obr. 2. Závislost sorbovaného množství Cd (M_t) na čase z roztoku čistého Cd (0) a z roztoků Cd s kyselinou octovou o koncentraci $15,63 \text{ nmol L}^{-1}$ (1), šťavelovou o koncentraci 11 nmol L^{-1} (2) a citronovou o koncentraci $10,41 \text{ nmol L}^{-1}$ (3)



Obr. 3. Časové závislosti poměrného množství Cd sorbovaného na sorpční gel v roztocích s různou výchozí koncentrací kyseliny šťavelové (viz tab. I) a stejnou výchozí koncentrací Cd (tj. $1 \mu\text{g L}^{-1}$), \times Cd, \bullet CdG, \blacklozenge CdF, \blacksquare CdE, \blacktriangle CdD

počtu karboxylových skupin v kyselině, a to s pravděpodobností $P = 0,073$ a spolehlivostí $R = 0,985$. Z hodnot směrnic exponenciálních závislosti (tabulka III) lze usuzovat na míru zpomalení difuze, a to v řadě od kyseliny octové přes kyselinu šťavelovou ke kyselině citronové: $AA < OA < CA$.

Vliv přítomnosti ligandu na difuzi Cd lze z odezvy DGT hodnotit podle velikosti difuzních koeficientů vypočtených z hodnoty reálného difuzního toku F_r (tabulka IV) podle vztahu (5) a zároveň podle vztahu (6). Experimentálně zjištěná hodnota difuzního koeficientu pro Cd bez ligandu byla $3,41 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, což je ve shodě s tabelovanou hodnotou difuzního koeficientu pro Cd při teplotě $4 \text{ }^\circ\text{C}$ $3,44 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (cit.²⁰). Hodnota reálného



Obr. 4. Závislost difuzních toků Cd na koncentraci kyseliny octové (1), šťavelové (2) a citronové (3)

Tabulka III

Směrnice A1 exponenciálních závislostí ($y = A1 \cdot \exp(-x/t1) + y0$) reálného difuzního toku na koncentraci kyseliny citronové (CA), šťavelové (OA) a octové (AA)

	CA	OA	AA
A1 (nmol L ⁻¹ cm ⁻² s ⁻¹)	8,67·10 ⁻⁹	7,12·10 ⁻⁹	4,22·10 ⁻⁹
R ^a	0,994	0,974	0,990

^a Spolehlivost

difuzního koeficientu se s přidáním ligandu snižovala, přičemž záleželo na typu i množství přidaného ligandu.

V současné době existují dvě představy, jak přítomnost ligandů v roztoku ovlivňuje difuzi a sorpci TK na sorpční gel. První představa^{14,19} předpokládá difuzi difuzním gelem a následnou sorpci na sorpční gel pouze u volných iontových forem TK. Touto difuzí dochází k neustálému odebrání volných iontů TK a k termodynamicky vynucenému rozpadu komplexu TK s LMWOA na rozhraní roztoku a difuzního gelu. Množství TK zachycené na sorpční gel za určitý čas je ovlivňováno poločasem rozpadu komplexů TK v roztoku a jeho pomalejší difuzí

z roztoku k fázovému rozhraní s gelem. Tento vliv se projevuje pouze v případě komplexů stabilnějších, u těch, které se rozpadají rychle (labilní komplexy), není rozpadová reakce pro difuzi limitujícím faktorem. V případě stabilnějších komplexů^{14,21} je hlavním mechanismem termodynamická rovnováha popsaná Guldbergovým-Waagovým zákonem, která je dána rovnovážnou konstantou reakce (K). To znamená, že změna v koncentraci (množství) jednoho z produktů nebo reaktantů má za následek změnu v koncentraci ostatních komponent reakce (K se za dané teploty nemění). Bude-li tedy jeden z reaktantů (kov) odebírán (například Cd²⁺ difuzí a následnou sorpcí), bude docházet k opětovnému ustavování rovnováhy tak, že bude docházet k rozpadu produktů (komplexu Cd-LMWOA). Nižší sorpci Cd na sorpční gel lze tedy vysvětlit jeho nižší volnou (iontovou) okamžitou koncentrací v roztoku, která se navíc, jak vyplývá z Guldbergova-Waagova zákona, snižuje rychleji než v roztoku, ve kterém Cd komplexy netvoří.

Druhá představa^{22,23} předpokládá, že difuzním gelem procházejí spolu s volnými ionty TK i některé komplexy TK. Tuto představu lze uplatnit v experimentech, ve kterých byl použit difuzní gel s vysokou pórovitostí nebo komplexy s velmi malými ligandy. Snižování zachyceného množství TK na sorpční gel z takového roztoku oproti

Tabulka IV

Reálné difuzní toky kadmia (F_r), reálné difuzní koeficienty kadmia (D) a zpomalení difuzního toku vlivem přítomnosti LMWOA (F_{kin}) v prostředí různých koncentrací kyseliny šťavelové (OA), citronové (CA) a octové (AA). Hodnoty pH jednotlivých modelových roztoků se pohybovaly okolo $5,6 \pm 0,3$

LMWOA _{bulk} ^a [nmol L ⁻¹]	F_r [cm ⁻² s ⁻¹]	D [cm ² s ⁻¹]	F_{kin} [cm ⁻² s ⁻¹]
<i>Cd</i>			
0,00	2,23·10 ⁻⁸	3,41·10 ⁻⁶	0,0
<i>Cd+OA</i> ^b			
0,11	2,21·10 ⁻⁸	3,32·10 ⁻⁶	-0,20·10 ⁻⁹
1,10	2,03·10 ⁻⁸	3,27·10 ⁻⁶	-2,00·10 ⁻⁹
11,00	1,75·10 ⁻⁸	3,12·10 ⁻⁶	-4,80·10 ⁻⁹
111,00	1,47·10 ⁻⁸	2,85·10 ⁻⁶	-7,60·10 ⁻⁹
<i>Cd+CA</i> ^c			
0,05	2,11·10 ⁻⁸	2,86·10 ⁻⁶	-1,20·10 ⁻⁹
0,52	1,59·10 ⁻⁸	2,45·10 ⁻⁶	-6,40·10 ⁻⁹
5,21	1,40·10 ⁻⁸	2,11·10 ⁻⁶	-8,30·10 ⁻⁹
52,05	1,31·10 ⁻⁸	1,83·10 ⁻⁶	-9,20·10 ⁻⁹
<i>Cd+AA</i> ^d			
15,63	2,09·10 ⁻⁸	3,41·10 ⁻⁶	-1,40·10 ⁻⁹
31,25	2,05·10 ⁻⁸	3,38·10 ⁻⁶	-1,80·10 ⁻⁹
156,25	1,82·10 ⁻⁸	3,17·10 ⁻⁶	-4,10·10 ⁻⁹

^a Počáteční koncentrace Cd byla 8,90 nmol L⁻¹, viz tab. I, ^b Cd v přítomnosti různých koncentrací kyseliny šťavelové, ^c Cd v přítomnosti různých koncentrací kyseliny citronové, ^d Cd v přítomnosti různých koncentrací kyseliny octové

roztoku, kde se komplexy nevyskytují, je pak způsobeno nižšími difuzními koeficienty komplexů TK, než jaké mají volné ionty TK.

Ve skutečnosti zřejmě dochází ke kombinaci obou představených mechanismů, a to v závislosti na stabilitě daných komplexů a jejich velikosti²⁴. To, který z daných procesů se bude více uplatňovat, závisí na kritériích lability systému¹⁵, kterých bylo v literatuře charakterizováno opravdu mnoho^{17,25,26}. Tato kritéria vycházejí z aproximace reakční vrstvy^{27,28}, podle níž je možné posoudit míru lability daného systému z hodnoty difuzního toku F_{kin} (cit.⁷). F_{kin} (tabulka IV) je parametrem charakterizujícím záporný příspěvek k difuzi TK. Zpomalení difuze může být způsobeno disociací komplexu v souvislosti s odebráním iontů sledovaného kovu. Hodnota F_{kin} závisí jak na schopnosti komplexu disociovat, tak na transportu uvolněných iontů i komplexů k fázovému rozhraní, což je dáno podmínkami stacionárního stavu a maximálního toku komplexu roztokem. Podle této představy je reálný difuzní tok TK (F_r) tvořen z několika příspěvků⁷:

$$F_r = F_{metal} + F_{kin} + F_{dif} \quad (7)$$

kde F_{metal} je difuzní tok samotného TK (tabulka IV), F_{dif} je záporný příspěvek (zpomalení difuze) způsobený pomalejší difuzí komplexu TK v porovnání se samotným TK, který lze v labilních systémech (Cd + některé LMWOA) zanedbat¹⁴, a F_{kin} je zpomalení difuze v důsledku rychlosti vynuceného rozpadu komplexů na fázovém rozhraní, vyplývající z Guldbergova-Waagova zákona. F_{kin} má tedy zápornou hodnotu a jeho velikost (tabulka II) závisí na množství a charakteru přítomného ligandu, tedy na množství komplexovaného Cd a na stabilitě daného komplexu. Počáteční celkové koncentrace kadmia v jednotlivých nádobách stanovené pomocí ET-AAS se od předpokládané hodnoty liší, což je způsobeno jak náhodnou chybou ředění, tak i chybou měření na mezi detekce metody ET-AAS. Tato rozdílnost vstupních koncentrací je však ve výpočtu difuzních koeficientů i toků zohledněna (přepočtem podle vztahu (4)), stejně jako nestejně ubývající koncentrace kadmia v experimentech způsobená různě rychlou difuzí.

Závěr

Z předložených dat získaných technikou DGT (metodou používanou ke stanovení labilní frakce těžkých kovů v biologické matici) vyplývá, že nízkomolekulární organické kyseliny, běžně se vyskytující v půdním roztoku (šřavelová, citronová a octová), svou přítomností snižují míru zachycení kadmia na sorpčním gelu ve srovnání s roztokem Cd bez přítomnosti těchto ligandů. Velikost sorpce je charakterizována příslušnými difuzními koeficienty nebo difuzními toky Cd v roztocích s různou koncentrací sledovaných kyselin. S vyšší koncentrací kyseliny v roztoku dochází ke snižování množství kadmia zachyceného na sorpčním gelu. Uvedený děj lze popsat exponenciální

funkcí prvního stupně s dobrou spolehlivostí. Důvodem snižování množství Cd zachyceného na sorpčním gelu je tvorba komplexů testovaných kyselin s Cd. V důsledku jejich rozpadání během sorpce Cd dochází ke zpomalení difuzních toků daných systémů (F) o příspěvek kinetického toku (F_{kin}).

Práce byla provedena za přispění grantů GA ČR č. 521/06/0496 a MŠMT č. MSM 6046070901.

LITERATURA

1. Davison W., Zhang H.: *Nature* 367, 546 (1994).
2. Diviš P., Dočekalová H., Smetková V.: *Chem. Listy* 97, 1184 (2003).
3. Harper M. P., Davison W., Tych W.: *Aquatic Geochemistry* 5, 337 (1999).
4. Diviš P., Dočekalová H., Řezáčová V.: *Chem. Listy* 99, 640 (2005).
5. Řezáčová-Smetková V., Dočekal B., Dočekalová H.: *Chem. Listy* 99, 594 (2005).
6. Dyrtrtová J., Jakl M., Šestáková I., Tlustoš P., Balík J.: *The Book of Abstracts. The Seventh European Meeting on Environmental Chemistry (EMEC7), 6.-9.12.2006, Brno 2006*, p. 50. Brno 2006.
7. Salvador J., Puy J., Cecilia J., Galceran J.: *J. Electroanal. Chem.* 588, 303 (2006).
8. Gimpel J., Zhang H., Hutchinson W., Davison W.: *Anal. Chim. Acta* 448, 93 (2001).
9. van Hees P. A. W., Jones D. L., Jentschke G., Godbold D. L.: *Soil Biol. Biochem.* 37, 771 (2005).
10. Jones D. L.: *Plant Soil* 205, 25 (1998).
11. Jones D. L., Dennis P. G., Owen A. G., van Hees P. A. W.: *Plant Soil* 248, 31 (2003).
12. Jaklová Dyrtrtová J., Šestáková I., Jakl M., Száková J., Miholová D., Tlustoš P.: *Cent. Eur. J. Chem.* 6, 71 (2008).
13. Zhang H., Davison W.: *Anal. Chem.* 67, 3391 (1995).
14. Scally S., Davison W., Zhang H.: *Anal. Chim. Acta* 558, 222 (2006).
15. Denney S., Sherwood J., Leyden J.: *Sci. Total Environ.* 239, 71 (1999).
16. Salvador J., Puy J., Galceran J., Cecilia J., Town T. M., van Leeuwen H. P.: *J. Phys. Chem., B* 110, 891 (2006).
17. van Leeuwen H. P.: *Electroanalysis* 13, 826 (2001).
18. Zhang H., Davison W.: *Anal. Chim. Acta* 398, 329 (1999).
19. Scally S., Davison W., Zhang H.: *Environ. Sci. Technol.* 37, 1379 (2003).
20. <http://www.dgtresearch.com>, staženo 9. listopadu 2007.
21. Esteban M., Ariño C., Díaz-Cruz J. M.: *Contrib. Sci.* 2, 359 (2003).
22. Zhang H., Davison W.: *Anal. Chem.* 72, 4447 (2000).
23. Tusseau-Vuillemin M. H., Gilbin R., Taillefert M.: *Environ. Sci. Technol.* 37, 1645 (2003).
24. van Leeuwen H. P., Town R. M., Buffle J., Clevén R.

- F. M. J., Davison W., Puy J., van Riemsdijk W. H., Sigg L.: *Environ. Sci. Technol.* 39, 8545 (2005).
25. Davison W.: *J. Electroanal. Chem.* 87, 395 (1978).
26. Galceran J., Puy J., Salvador J., Cecilia J., van Leeuwen H. P.: *J. Electroanal. Chem.* 505, 85 (2001).
27. Brdička R., Wiesner K.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 12, 39 (1947).
28. Brdička R., Wiesner K.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 12, 138 (1947).

J. Jaklová Dyrťtová^a, M. Jakl^a, D. Koliňová^b, D. Míhlová^b, and P. Tlustoš^a (^a *Department of Agro-environmental Chemistry and Plant Nutrition*, ^b *Department of Chemistry, Czech University of Life Sciences, Prague, Czech Republic*): **The Effect of Low-Molecular-Weight Organic Acids on Cadmium Assay Using Diffusive Gradient in Thin Film Technique**

Low-molecular-weight organic acids (citric, acetic and oxalic), which are common in soil solutions, decrease accumulation and diffusion flow of cadmium. The flows depend on the amount and type of organic acid in solution. The order of focused acids according to the degree of diffusion retardation is: acetic < oxalic < citric acid. The relative diffusion flow (F_r) was obtained as the gradient of the time dependences of real amounts of accumulated Cd. From F_r and real flow of free Cd, the kinetic flow was calculated, which characterizes the retardation impact of the acids on cadmium diffusion.



In the context of an *Advanced Grant of the European Research Council* entitled

New Horizons in Mass Spectrometry (HORIZOMS)

the research group of Dr. Detlef Schröder at the Institute of Organic Chemistry and Biochemistry (more: <http://www.uochb.cz/web/structure/198.html>) searches an

electrochemist (postdoctoral level or higher)

for the development of new coupling schemes between electrochemical and mass spectrometric methods. We are looking for a well-experienced and innovative candidate with excellent knowledge in theory and practice of electrochemistry; while particular mass spectrometric expertise is not required, willingness to tackle new frontiers is essential. We offer a stimulating research environment in an internationally recognized and very productive research group in conjunction with a competitive salary.

Applications (CV, key publications etc.) via email to: detlef.schroeder@uochb.cas.cz