

SPEKTROFOTOMETRICKÉ STANOVENÍ URANU(VI) V PŘÍTOMNOSTI UHLIČITANŮ A ŠŤAVELANŮ A JEHO VYUŽITÍ PRO SPECIAČNÍ ANALÝZU URANU (VI)

MILENA GERMANIČOVÁ a PŘEMYSL LUBAL

Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno
lupal@chemi.muni.cz

Došlo 25.2.05, přepracováno 8.11.05, přijato 8.12.05.

Klíčová slova: spektrofotometrické stanovení, uran(VI), uhličitany, šťavelany, umělé neuronové sítě, speciální analýza, minerální vody

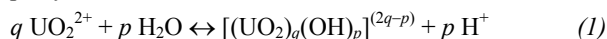
Věnováno prof. RNDr. Josefu Havlovi, DrSc. k jeho 65. narozeninám.

Úvod

Uran je přirozený radionuklid, který se v přírodě vyskytuje v různých formách (např. v mikroorganismech či minerálech uranu). Hlavní význam získal po druhé světové válce rozvojem jaderných technologií¹. Uran patří mezi aktinoidy, které mají poměrně bohaté komplexotvorné vlastnosti², kterých se využívá při jeho těžbě a dalším zpracování. V typickém technologickém postupu se uran koncentruje ve formě sulfátokomplexů $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_n]^{2-2n}$ nebo karbonátokomplexů $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_n]^{2-2n}$ na aniontových měničích iontů, z nichž je eluován HNO_3 , a následně se pak dále zpracovává až na UO_2 používaný jako palivo v jaderných elektrárnách¹. V některých případech, kdy byla ruda o vyšším obsahu uranu obtížně přístupná, se použilo přímé loužení koncentrovanou kyselinou sírovou (převedení nerozpustných uranových minerálů na rozpustné sulfátokomplexy $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_n]^{2-2n}$ s následným vypumpováním koncentrátu na povrch), což podstatně zvýšilo migraci uranu ve vodách a v současnosti představuje vážný ekologický problém^{3,4}. Dalším významným zdrojem uranu v životním prostředí jsou radioaktivní odpady vznikající v jaderných elektrárnách, které se v dnešní době ukládají přímo do vhodného úložiště nebo se přepracovávají s následným využitím uranu a plutonia jako paliva (recyklace) a uložením odpadů vzniklých při jejich zpracování. Úložiště využívá soustavy přírodních i technických bariér, které zajišťují, aby radioaktivní materiály nepronikaly do biosféry (tzv. multibariérová koncepce⁵). Poslední a nejdůležitější bariérou je geologické prostředí hlubinného úložiště.

Uran existuje ve čtyřech oxidačních stupních jako

U(III), U(IV), U(V) a U(VI) (cit.^{1,6,7}). V geochemii je nejdůležitější oxidační stupeň U^{4+} , který se v přírodě často oxiduje na U^{6+} , vytvářející uranylový ion UO_2^{2+} . Hydratovaný ion UO_2^{2+} je přítomen ve vodných roztocích při $\text{pH} \leq 2,5$, kdežto při vyšším pH a koncentracích $\text{UO}_2^{2+} > 1 \mu\text{mol l}^{-1}$ začíná uranyl hydrolyzovat a tvořit polynukleární komplexy⁶⁻⁹:



rovnovážná konstanta této reakce je:

$$\beta_{p,q} = [(\text{UO}_2)_q(\text{OH})_p][\text{H}^+]^p[\text{UO}_2^{2+}]^{-q} \quad (2)$$

kde $(p, q) = (1, 1), (1, 2), (2, 2), (4, 3), (6, 4), (7, 4), (8, 5)$ (cit.⁶⁻⁹).

Ion uranylu(II) reakcí s uhličitánem vytváří komplexy rozpustné ve vodě, které se mohou vyloužit, koncentrovat, případně reagovat s jinými ligandy za vzniku komplexů o různé stabilitě a rozpustnosti^{5-7,9-14}. Těmi jsou v přírodě v první řadě uhličitany^{11,12}, hydroxidy, fosforečnany, sírany a fluoridy^{5-7,9,10} nebo huminové kyseliny^{5,10,15}. Každý ligand vytváří s iontem uranylu(II) komplexy o různém složení a stabilitě v závislosti na experimentálních podmínkách (koncentrace všech iontů tvořících komplexy s iontem uranylu, pH , redoxní potenciál, iontová síla, aj.)^{7,9,10,14}. Z těchto komplexů pak mohou vznikat minerály, např. při odpařování vody ve vyprahlých oblastech se mění pH a v závislosti na alkalitě či aciditě prostředí vznikají různé minerály¹⁴; dále může dojít ke změně redoxního potenciálu E^0 a uranyl(II) je redukován na čtyřmocný uran^{7,10}. Tyto procesy pak ovlivňují celkovou mobilitu uranu v přírodě.

Hydrogenuhličitany vznikají ve vodách při chemickém zvětrávání hlinitokřemičitanů působením CO_2 a H_2O a reakcí mezi uhličitánovými minerály (např. kalcitem) a CO_2 (cit.¹⁶). Kyselina šťavelová se vyskytuje v podzemních a dešťových vodách, v půdách, kde vzniká jako produkt mikroorganismů¹⁷ a při skladování jaderného odpadu rozkladem organických sloučenin^{5,17}.

Umělé neuronové sítě (Artificial Neural Network, ANN) umožňují předpovídat vlastnosti bez znalosti funkčních vztahů (modelů) založených na chemické, termodynamické nebo matematické podstatě vyhodnocovaných dat nebo probíhajících dějů¹⁸⁻²² (tzv. „soft modelování“). ANN spolu s ostatními matematickými a chemometrickými metodami představují jednu z variant vyhodnocení výsledků analytických měření. V současné době se ANN používají v některých oblastech analytické chemie, např. pro kalibrace iontově selektivních elektrod^{23,24}, vyhodnocování rovnovážných²⁴ nebo rychlostních^{25,26} konstant z experimentálních dat, optimalizace analytických metod^{27,28}.

Hlavním cílem předkládané práce bylo najít spektrofotometrickou metodu pro stanovení uranu(VI) v složitých maticích (šťavelany^{5,29,30} či uhličitany^{5,7,9-14}, se kterými uran(VI) tvoří stabilní komplexy) a metodu pro současné stanovení uranu(VI) a aniontu v systému uran(VI)-anion (uhličitany, šťavelany). Při znalosti koncentrace uranu(VI) lze použít tuto metodu pro nepřímé stanovení výše uvedených aniontů, např. stanovení hydrogenuhličitánů ve vzorcích

minerálních vod nebo pro stanovení obsahu uranu(VI) a uhličitánů v modelových vzorcích kontaminovaných vod. Uran(VI) v těchto vodách je přítomen ve formě různě rozpustných species (volný ion uranylu(II) a jeho komplexy zejména $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_n]^{2-2n}$ nebo $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_n]^{2-2n}$, $n = 1-3$), které ovlivňují jejich výslednou migraci ve vodách a tím i jejich potenciální toxikologické nebezpečí pro člověka. Navržené spektrofotometrické stanovení uranu(VI) v těchto matricích může být použito i pro stanovení jiných radioaktivních prvků podobných chemických vlastností (např. neptunium(VI), plutonium(VI)).

Experimentální část

Chemikálie a přístroje

Pro přípravu všech roztoků byla použita voda redestilovaná v křemenné aparatuře (Heraeus, Německo). 4-(2-Pyridylazo)resorcinol (PAR), dihydrát kyseliny šťavelové, dihydrát chloridu uranylu, hydrogenuhličitan sodný, dodekahydrát fosforečnanu disodného, uhličitán sodný, kyselina dusičná (všechny čistoty p.a.) a triethanolamin (97%) byly dodány firmou Lachema (Brno). Organické činidlo Arsenazo III (p.a.) bylo zakoupeno od firmy Fluka (Buchs, Švýcarsko). Měření byla provedena při laboratorní teplotě na dvoupaprskovém spektrofotometru UV2 (Pye Unicam, Velká Británie) s rozsahem vlnových délek 190 až 900 nm. pH roztoků bylo kontrolováno kombinovanou skleněnou elektrodou (Monokrystaly, Turnov) na pH metru OP-208 (Radelkis, Maďarsko) s přesností 0,01 pH.

Příprava vzorků

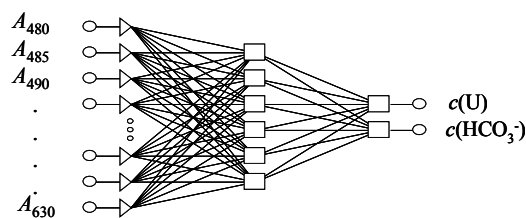
Pro přípravu všech vzorků o různých koncentracích byly použity zásobní roztoky chloridu uranylu UO_2Cl_2 ($c = 0,18909 \text{ mol l}^{-1}$), který byl standardizován podle postupu^{8,15}, a zásobní roztoky organických činidel PAR (0,20%) a Arsenazo III (0,25%). Pro stanovení uranu(VI) organickým činidlem PAR byl postup popsán v literatuře³⁵ modifikován tak, aby se zvýšila citlivost spektrofotometrického stanovení tvorbou jediného barevného produktu³³⁻³⁵ a současným maskováním interferujících iontů kovů triethanolaminovým pufrem (pH 8,0). Do 50 ml odměrné baňky byl odpipetován alikvotní podíl zásobního roztoku uranu(VI) tak, aby jeho maximální koncentrace v roztoku byla 6 mg l^{-1} , pak bylo přidáno 2 ml 0,20% vodného roztoku činidla PAR, 5 ml triethanolaminového pufru (1 mol l^{-1}) a event. i alikvotní přídavek hydrogenuhličitanu, resp. šťavelanu v případě jejich stanovení. Pořadí je nutné dodržet, aby navržená metoda poskytovala reprodukovatelné výsledky. Absorbance byla měřena při 530 nm vzhledem k slepému roztoku, kterým je roztok PAR (cit.³⁵). Stanovení uhličitánů v minerálních vodách bylo prováděno se zředěným vzorkem pro tři různé koncentrace uranu(VI) tak, aby byl využit celý pracovní rozsah kalibrační křivky. Z nalezených hodnot byla vypočtena průměrná hodnota a odhad směrodatné odchylky, které

pak sloužily pro testování výsledků na systematickou chybu.

Pro stanovení uranu(VI) organickým činidlem Arsenazo III byl převzat literární postup³⁶ optimalizovaný také pro vznik jednoho barevného komplexu s vysokou hodnotou absorpčního koeficientu³⁷. Roztok uranu(VI) obsahující 10–75 $\mu\text{g U(VI)}$ v odměrné baňce o objemu 25 ml byl okyselen roztokem HNO_3 tak, aby její výsledná koncentrace po konečném zředění byla 6 mol l^{-1} , pak byly přidány 3 ml činidla (0,25% roztok Arsenazo III) a po doplnění destilovanou vodou po značku byla měřena absorbance při 665 nm. Roztoky byly vždy připravovány čerstvé, aby byla zajištěna reprodukovatelnost měření.

Vyhodnocení výsledků

Naměřená spektrální data byla exportována do programu ExcelTM, po jejich následném zpracování byla vyhodnocena programem TrajanTM (StatSoft, Velká Británie) s použitím ANN. Jako vstupní hodnoty sítě byly použity hodnoty absorpance v rozsahu vlnových délek 480–630 nm po 5 nm (celkem 31 vstupních neuronů) pro všechna stanovení a jako výstupní hodnoty (2 neurony) byly koncentrace uranu(VI) a koncentrace hydrogenuhličitanu nebo šťavelanu ($c(\text{U})$, $c(\text{HCO}_3^-)$ resp. $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ – viz obr. 1) nebo jako výstupní hodnota (1 neuron) pro koncentraci hydrogenuhličitanu nebo šťavelanu ($c(\text{HCO}_3^-)$ resp. $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$). Optimální architektura ANN (počet skrytých neuronů) byla hledána programem TrajanTM pro systém uran(VI)-PAR-šťavelan: 34 roztoků (trénovací soubor), 15 roztoků (ověřovací-verifikační soubor), aktivační funkce lineární, počet učicích epoch 50 000, rychlost učení 0,7, „momentum“ 0,2, kdežto pro systém uran(VI)-PAR-hydrogenuhličitan byly použity jiné parametry: 40 roztoků (trénovací soubor), 20 roztoků (ověřovací-verifikační soubor), aktivační funkce lineární, počet učicích epoch 50 000, rychlost učení 0,6, „momentum“ 0,3 (stanovení koncentrace hydrogenuhličitanu), počet učicích epoch 100 000, rychlost učení 0,6, „momentum“ 0,1 (simultánní stanovení koncentrace uranu(VI) a hydrogenuhličitanu). Optimální architektura ANN pak byla použita pro předpověď koncentrací uranu(VI) a hydrogenuhličitanu nebo



Obr. 1. Příklad optimální architektury (113:6:2) umělé neuronové sítě (ANN) použité v práci

šťavelanu v neznámém vzorku z naměřených hodnot absorbancí (spektr).

Stanovení počtu species absorbujících světlo v roztoku bylo provedeno analýzou hlavních komponent^{8,9,30,31} s použitím programu FA608 (cit.³¹) a OPIUM (cit.³²). Byla analyzována spektra v rozsahu vlnových délek 500–600 nm (interval 5 nm) pro 3 koncentrace uranu (VI) (1, 3 a 6 mg l⁻¹) a koncentrace hydrogenuhličitanu nebo šťavelanu 0–0,1 mol l⁻¹.

Výsledky a diskuse

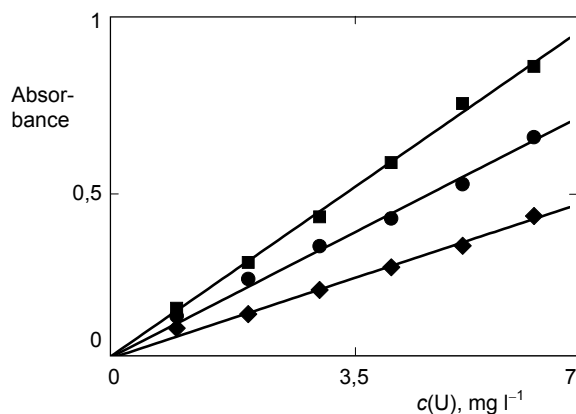
Hledání vhodného detekčního systému

Spektrofotometrické stanovení uranu(VI) se nejčastěji provádí s použitím organických činidel PAR³⁵ a Arsenazo III (cit.³⁶). Při nadbytku činidla PAR vzhledem k uranu(VI) se tvoří komplexy ML při pH < 8,5: UO₂HL (pH > 3) a UO₂L (pH > 5,5) rozpustné ve vodě³⁵. O existenci komplexu ML₂ jsou v literatuře rozporuplné informace^{33–35}. Také podle posledních výsledků studia rovnováh uranu(VI) s Arsenazo III byla potvrzena existence různě protonizovaných komplexů a hydroxokomplexů ML (cit.^{36,37}), za jistých podmínek i komplexů ML₂ (cit.³⁶).

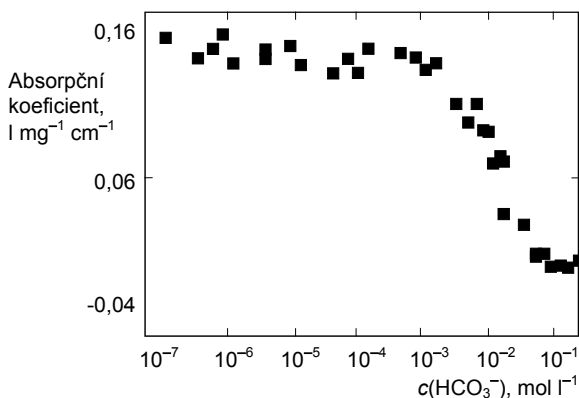
Byly proměřeny kalibrační křivky pro stanovení uranu(VI) oběma organickými činidly za optimálních experimentálních podmínek, jak je uvedeno v Experimentální části. Při stanovení uranu(VI) s činidlem PAR v koncentračním rozmezí 1–10 mg l⁻¹ U(VI), tj. (0,42–4,20)·10⁻⁵ mol l⁻¹ (23 bodů), byly získány následující analytické parametry: citlivost 42100 ± 500 l mol⁻¹ cm⁻¹, mez detekce 1,37·10⁻⁶ mol l⁻¹, kdežto pro stanovení pomocí Arsenazo III v koncentračním rozmezí 1–3 mg l⁻¹ U(VI), tj. (0,21 až 1,26)·10⁻⁵ mol l⁻¹ (9 bodů), je citlivost 17 100 ± 1200 l mol⁻¹ cm⁻¹ a mez detekce 2,24·10⁻⁶ mol l⁻¹. Pro PAR byla získána kvalitativní shoda s literárními hodnotami 37 600 až 39 500 l mol⁻¹ cm⁻¹ (cit.^{33–35}), kdežto pro Arsenazo III literární hodnota 60 000 l mol⁻¹ cm⁻¹ výrazně nesouhlasí s hodnotou naměřenou, což lze vysvětlit sníženou chromatografickou čistotou použitého činidla³⁶. Navíc i analytické parametry spektrofotometrického stanovení pro Arsenazo III jsou horší než pro PAR. Testovala se též časová stabilita systému uranu(VI) s použitým činidlem PAR ve vodném roztoku po dobu 5 dní. Ta byla lepší pro systém uranu(VI)-PAR, proto se v další práci pokračovalo s tímto systémem.

Nepřímé stanovení aniontů

Při stanovení uranu(VI) v přítomnosti aniontů, které s ním tvoří stabilní komplexy (fosforečnan, uhličit, šťavelan), bylo pozorováno, že směrnice kalibrační přímky výrazně závisí na přítomnosti hydrogenuhličitanu (viz obr. 2) nebo šťavelanu, které při pH 8,0 v roztoku převládají. Jak je patrné z obr. 3, citlivost se prakticky nemění v koncentračním rozmezí 10⁻⁷–10⁻⁴ mol l⁻¹ v důsledku tvorby ternárního komplexu, kdežto v rozmezí 10⁻⁴–10⁻¹ mol l⁻¹ se ternární komplex uranu(VI)-PAR-(hydrogen)uhličit, rozkládá a vzniká stabilnější komplex [UO₂(CO₃)₃]⁴⁻

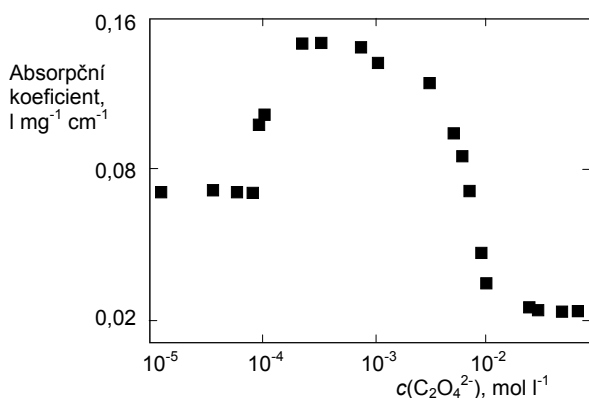


Obr. 2. Kalibrační závislosti pro spektrofotometrické stanovení uranu(VI) s použitím PAR v přítomnosti hydrogenuhličitanu o různé koncentraci: 1·10⁻⁴ mol l⁻¹ (■), 2·10⁻³ mol l⁻¹ (●), 1·10⁻² mol l⁻¹ (◆)



Obr. 3. Závislost hmotnostního absorpčního koeficientu uranu(VI) jako funkce koncentrace hydrogenuhličitanu pro systém uranyl-PAR-hydrogenuhličit

(log β₃ (I = 0 mol l⁻¹) = 21,6, cit.^{7,11}), což je doprovázeno výraznou spektrální změnou (obr. 3). Analogická situace nastává i u šťavelanu (log β₃ pro [UO₂(C₂O₄)₃]⁴⁻ při I = 0 mol l⁻¹ je 14,0³⁰, obr. 4), pouze se liší koncentračním rozsahem. V rozmezí 10⁻⁵–10⁻⁴ mol l⁻¹ existuje binární komplex uranu(VI)-PAR, který přechází na ternární komplex uranu(VI)-PAR-šťavelan (10⁻⁴–10⁻³ mol l⁻¹) a ten se pak rozkládá za vzniku stabilnějšího komplexu [UO₂(C₂O₄)₃]⁴⁻ pro vyšší koncentrace šťavelanu (10⁻³–10⁻² mol l⁻¹). Je zajímavé, že tento efekt nebyl pozorován pro hydrogenfosforečnan, kde směrnice kalibrační křivky je prakticky konstantní v rámci chyby měření v celém koncentračním roz-



Obr. 4. Závislost hmotnostního absorpčního koeficientu uranu (VI) jako funkce koncentrace šťavelanu pro systém uranyl-PAR-šťavelan

sahu 10^{-7} – 10^{-1} mol l^{-1} .

Pro objasnění procesu, který probíhá v roztoku po přidání hydrogenuhličitanu, resp. šťavelanu, byla použita metoda analýzy hlavních komponent (PCA) pro naměřená absorpční spektra roztoků. Pro systém uran(VI)-PAR výsledky analýzy ukazují na přítomnost dvou species absorbujících světlo v roztoku, kdežto v systému uran(VI)-PAR-hydrogenuhličitan, resp. uran(VI)-PAR-šťavelan se zvýšil počet species absorbujících světlo na tři. Jestliže pro systém uran(VI)-PAR za daných experimentálních podmínek uvažujeme komplex ML a organické činidlo HL (je v nadbytku vzhledem k uranu(VI)) jako species absorbující světlo, pak v přítomnosti hydrogenuhličitanu, resp. šťavelanu vzniká ternární komplex pravděpodobné stechiometrie MLX nebo MLX_2 jako další species absorbující světlo za předpokladu, že $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ a $[UO_2(C_2O_4)_3]^{4-}$ species neabsorbují v daném rozsahu vlnových délek, což je ve shodě s pozorováním jiných autorů^{9,12,13,30}. To je podpořeno také faktem, že kalibrační přímky jsou lineární

Tabulka I
Ukázka výsledků vypočtených ANN

Obsah $c(U)$ [mol l^{-1}]			Obsah $c(HCO_3^-)$ [mol l^{-1}]			Obsah $c(HCO_3^-)$ [mol l^{-1}]		
dáno	vypočteno	Rel. chyba [%]	dáno	vypočteno	Rel. chyba [%]	dáno	vypočteno	Rel. chyba [%]
<i>Simultánní stanovení koncentrace uranu(VI) a hydrogenuhličitanu^a</i>						<i>Stanovení koncentrace hydrogenuhličitanu^b</i>		
$4,20 \cdot 10^{-6}$	$4,24 \cdot 10^{-6}$	0,95	$4,00 \cdot 10^{-3}$	$4,01 \cdot 10^{-3}$	0,25	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$2,03 \cdot 10^{-3}$	1,30
$1,26 \cdot 10^{-5}$	$1,29 \cdot 10^{-5}$	2,38	$4,00 \cdot 10^{-3}$	$4,14 \cdot 10^{-3}$	3,50	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$2,04 \cdot 10^{-3}$	2,02
$2,52 \cdot 10^{-5}$	$2,52 \cdot 10^{-5}$	–0,02	$4,00 \cdot 10^{-3}$	$4,14 \cdot 10^{-3}$	3,50	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$2,02 \cdot 10^{-3}$	1,01
$4,20 \cdot 10^{-6}$	$4,29 \cdot 10^{-6}$	2,14	$9,00 \cdot 10^{-3}$	$9,13 \cdot 10^{-3}$	1,44	$6,00 \cdot 10^{-3}$	$6,04 \cdot 10^{-3}$	0,68
$1,26 \cdot 10^{-5}$	$1,28 \cdot 10^{-5}$	1,59	$9,00 \cdot 10^{-3}$	$8,97 \cdot 10^{-3}$	–0,33	$6,00 \cdot 10^{-3}$	$6,04 \cdot 10^{-3}$	0,72
$2,52 \cdot 10^{-5}$	$2,52 \cdot 10^{-5}$	0,03	$9,00 \cdot 10^{-3}$	$8,77 \cdot 10^{-3}$	–2,56	$6,00 \cdot 10^{-3}$	$6,05 \cdot 10^{-3}$	0,81
$4,20 \cdot 10^{-6}$	$4,24 \cdot 10^{-6}$	0,95	$3,00 \cdot 10^{-2}$	$3,10 \cdot 10^{-2}$	3,33	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$1,02 \cdot 10^{-2}$	0,21
$1,26 \cdot 10^{-5}$	$1,29 \cdot 10^{-5}$	2,38	$3,00 \cdot 10^{-2}$	$3,12 \cdot 10^{-2}$	4,00	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$1,01 \cdot 10^{-2}$	0,12
$2,52 \cdot 10^{-5}$	$2,48 \cdot 10^{-5}$	–1,58	$3,00 \cdot 10^{-2}$	$3,06 \cdot 10^{-2}$	2,00	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$1,01 \cdot 10^{-2}$	0,11
$4,20 \cdot 10^{-6}$	$4,22 \cdot 10^{-6}$	0,48	$7,00 \cdot 10^{-2}$	$7,33 \cdot 10^{-2}$	4,71			
$1,26 \cdot 10^{-5}$	$1,28 \cdot 10^{-5}$	1,59	$7,00 \cdot 10^{-2}$	$7,32 \cdot 10^{-2}$	4,57			
$2,52 \cdot 10^{-5}$	$2,49 \cdot 10^{-5}$	–1,19	$7,00 \cdot 10^{-2}$	$7,13 \cdot 10^{-2}$	1,86			

^a Optimální architektura ANN pro výpočet je 31:6:2, ^b optimální architektura ANN pro výpočet je 31:4:1

v celém rozsahu koncentrací uranu(VI) pro různé koncentrace hydrogenuhličitanu, resp. šťavelanu (obr. 2, komplexy o poměru M:L = 1:1). Navíc byla tvorba ternárních komplexů také pozorována pro systém uran(VI)-PAR-huminová kyselina¹⁵.

Naměřená spektra po rozdělení do tréninkové a ověřovací množiny pak byla použita pro optimalizaci architektury ANN (stanovení počtu neuronů ve skryté vrstvě). ANN o optimální architektuře pak sloužila k výpočtu koncentrace hydrogenuhličitanů v modelových směsích

(tabulka I), kdy relativní chyba stanovení nepřesáhla 2 %. Jestliže jsou také koncentrace uranu(VI) vedle koncentrace hydrogenuhličitanu použity jako výstupní hodnoty vypočtené ANN, pak lze současně stanovit obě koncentrace s relativní chybou nepřevyšující hodnotu 5 % (tabulka I). To bylo ověřeno i analýzou reálných vzorků minerálních vod, které byly dopovány známým množstvím zásobního roztoku uranu(VI) (rozmezí $(0,42$ – $2,52) \cdot 10^{-5}$ mol l^{-1}). Výsledky pro simultánní stanovení obou analytů taktéž nepřekročily relativní chybu 5 %. Výsledky stanovení

Tabulka II

Souhrnné výsledky stanovení obsahu hydrogenuhlíčitanu v minerálních vodách. Složení minerálních vod je uvedeno pod tabulkou

Minerální voda	Obsah $c(\text{HCO}_3^-)$ [mol l^{-1}]		Relativní směrodatná odchylka [%]	Studentův t -test
	deklarovaný obsah	nalezený obsah ^{a,b}		
Magnesia ¹	$2,30 \cdot 10^{-2}$	$(2,38 \pm 0,09) \cdot 10^{-2}$	3,78	1,53
Korunní ²	$9,60 \cdot 10^{-3}$	$(9,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	2,15	2,59
Rudolfův pramen ³	$2,60 \cdot 10^{-2}$	$(2,67 \pm 0,07) \cdot 10^{-2}$	2,62	1,73
Excelsior ⁴	$1,63 \cdot 10^{-3}$	$(1,64 \pm 0,08) \cdot 10^{-3}$	4,88	0,22
Bilinská kyselka ⁵	$7,33 \cdot 10^{-2}$	$(7,34 \pm 0,32) \cdot 10^{-2}$	4,36	0,05
Vincentka ⁶	$7,91 \cdot 10^{-2}$	$(8,27 \pm 0,18) \cdot 10^{-2}$	2,18	3,46
Ondrášovka ⁷	$1,16 \cdot 10^{-2}$	$1,17 \cdot 10^{-2}$	neurčeno	neurčeno ^c
Hanácká kyselka ⁸	$2,70 \cdot 10^{-2}$	$(2,75 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$	1,09	2,89
Šaratice ⁹	$9,18 \cdot 10^{-3}$	$(9,12 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$	0,33	3,46
Zaječická hořká ¹⁰	$1,41 \cdot 10^{-2}$	$(1,50 \pm 0,06) \cdot 10^{-2}$	4,00	2,60

^a Analýzy prováděny v měsících duben–květen 2003, ^b optimální architektura ANN použitá pro výpočet 31:6:2, ^c Studentův t -test nebylo možné provést, protože hodnota směrodatné odchylky byla rovna nule

Složení minerálních vod (v mg l^{-1}):

- 1) analýza 2004: Na^+ 6,8; Mg^{2+} 200; Ca^{2+} 38,6; Cl^- 18,2; SO_4^{2-} 245; HCO_3^- 1020 (celková mineralizace 1375)
- 2) Na^+ 97,56; K^+ 24,30; Mg^{2+} 29,72; Ca^{2+} 78,55; Mn^{2+} 0,61; Fe^{2+} 0,02; F^- 0,87; Cl^- 14,05; SO_4^{2-} 66,54; HCO_3^- 583,4; H_2SiO_3 55,60
- 3) Na^+ 84,17; K^+ 11,13; Mg^{2+} 136,2; Ca^{2+} 276,7; Sr^{2+} 0,497; Fe^{2+} 12,32; Mn^{2+} 0,548; F^- 0,103; Cl^- 45,32; I^- 0,006; SO_4^{2-} 122,7; HCO_3^- 1581; H_2SiO_3 117,8 (celková mineralizace 2392)
- 4) Na^+ 22,16; K^+ 2,827; Mg^{2+} 15,64; Ca^{2+} 25,49; Mn^{2+} 1,364; F^- 0,115; Cl^- 36,8; SO_4^{2-} 49,72; HCO_3^- 99,42; H_2SiO_3 34,5 (celková mineralizace 289,849)
- 5) Li^+ 3,67; Na^+ 1743,00; K^+ 90,76; Mg^{2+} 45,14; Ca^{2+} 133,80; F^- 4,48; Cl^- 230,10; SO_4^{2-} 574,00; HCO_3^- 4471,00; volný CO_2 2067,0
- 6) Li^+ 9,81; Na^+ 2440,00; K^+ 133,50; Mg^{2+} 15,28; Ca^{2+} 239,20; Sr^{2+} 4,23; Ba^{2+} 8,68; Rb^+ 0,59; Cs^+ 0,16; Fe^{2+} 3,81; Mn^{2+} 0,55; NH_4^+ 10,57; F^- 2,54; Cl^- 1617,00; Br^- 7,03; I^- 6,77; SO_4^{2-} 8,43; HCO_3^- 4825,00; HBO_2 318,50; H_2SiO_3 15,56; volný CO_2 3030,00 (celková mineralizace 963,4) – UO_2^{2+} 3,2 mg l^{-1} , tj. $1,18 \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$
- 7) analýza 2003: Na^+ 29,60; K^+ 1,582; Mg^{2+} 19,56; Ca^{2+} 184,0; F^- 1,17; Cl^- 5,46; SO_4^{2-} 15,38; HCO_3^- 706,2; NO_3^- 0,41; volný CO_2 3973
- 7) analýza 2004: Na^+ 30,95; K^+ 1,402; Mg^{2+} 19,38; Ca^{2+} 190,4; F^- 1,76; Cl^- 5,11; SO_4^{2-} 10,28; HCO_3^- 772,9; NO_3^- nedetegován; UO_2^{2+} 1,6 mg l^{-1} , tj. $5,92 \cdot 10^{-9} \text{ mol l}^{-1}$
- 8) zdroj Horní Moštěnice: Na^+ 277,8; K^+ 16,67; Mg^{2+} 71,4; Ca^{2+} 270; Fe^{2+} 3,87; F^- 1,91; Cl^- 185,4; I^- 0,211; SO_4^{2-} 0,25; HCO_3^- 1645; volný CO_2 1435
- 9) Na^+ 2060; K^+ 26,94; Mg^{2+} 1036; Ca^{2+} 200,1; F^- 0,033; Cl^- 77,7; SO_4^{2-} 8365; HCO_3^- 559,9; NO_3^- 4,20; UO_2^{2+} 0,214 mg l^{-1} , tj. $0,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ (chem. analýza), UO_2^{2+} 0,189 mg l^{-1} , tj. $0,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ (radiační analýza)
- 10) Na^+ 1755,00; K^+ 696,20; Mg^{2+} 5033,00; Ca^{2+} 301,00; Zn^{2+} 0,2326; F^- 2,25; Cl^- 405,20; I^- 0,39; SO_4^{2-} 22540; HCO_3^- 859,80

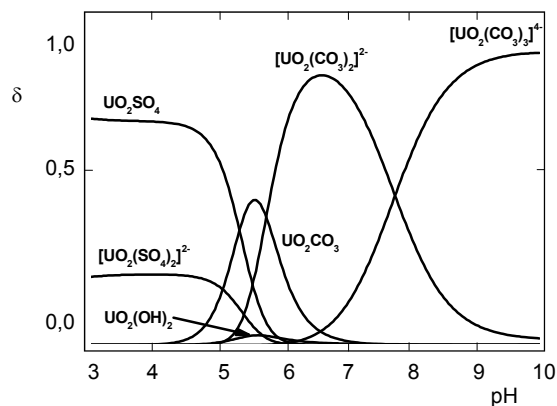
koncentrace hydrogenuhlíčitanu (tabulka II) byly testovány statisticky Studentovým t -testem na systematickou chybu (kritická hodnota pro 95% interval spolehlivosti a dva stupně volnosti je 4,303, cit.³⁸). Jak je z výsledků patrné, nebyla systematická chyba prokázána pro žádné stanovení ani v případě vzorků silně minerálních vod (Šaratice a Zaječická hořká), ačkoliv v nich přítomné hořečnaté ionty tvoří stabilní karbonáto-komplexy $[\text{MgHCO}_3]^+$ a MgCO_3 , jejichž zastoupení může být poměrně značné¹⁶. V některých případech se v přírodních minerálních vodách nachází uran(VI) ve formě uranylu(II) (Vincentka, Ondrášovka), avšak výrazně pod mezí detekce navržené me-

tody, což je ve shodě s výsledky stanovení pro jiné vzorky pitných vod v Olomouckém kraji³⁹. Pouze v případě Šaratice je koncentrace uranu(VI) (0,214 mg l^{-1} resp. 0,189 mg l^{-1} podle výsledků analýzy) vyšší, což patrně koreluje s vyšším obsahem síranů (obr. 5). Speciační diagram pro tento vzorek o daném chemickém složení ukazuje, že dominantní formou uranu(VI) je komplex $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$.

Analogický postup stanovení pomocí ANN byl využit i v případě simultánní analýzy uranu(VI) a šťavelanu (tabulka III), kdy relativní chyba stanovení stejně jako u hydrogenuhlíčitanu nepřekročila hodnotu 5 %.

Závěr

Bylo vybráno vhodné chromogenní činidlo (PAR) pro stanovení uranu(VI) v složitých matricích (hydrogenuhlíčan, šťavelan, fosforečnan). Pro hydrogenuhlíčan a šťavelan jako významné interferenty bylo prokázáno, že



Obr. 5. Speciační diagram uranu(VI) jako funkce pH pro vzorek minerální vody Šaratica (pH 6,98); analytické koncentrace majoritních iontů jsou uvedeny v tabulce II a pro výpočet byly vzaty následující hodnoty (v mmol l⁻¹): UO₂²⁺ 0,8·10⁻³; Ca²⁺ 5,00; Mg²⁺ 42,60; K⁺ 0,69; Na⁺ 89,60; HCO₃⁻ 9,20; SO₄²⁻ 87,10; Cl⁻ 2,20. Výpočet byl proveden s konstantami stability pro jednotlivé species pro I = 0 mol l⁻¹ převzaté z literatury⁷

s nimi tvoří ternární komplex, který se v jejich nadbytku rozkládá a vzniká stabilnější binární komplex [UO₂L₃]⁴⁻. Těto substituční reakce s následným vyhodnocením experimentálních dat za použití umělých neuronových sítí bylo použito k nepřímému stanovení těchto aniontů, resp. k současnému stanovení uranu(VI) a hydrogenuhlíčnanu či šťavelanu ve směsích. Toto stanovení má velký význam pro speciální analýzu uranu(VI) v různých vzorcích vod, zejména minerálních. Metoda byla chemometricky testována na přesnost (relativní směrodatná odchylka < 5 %) a správnost dosažených výsledků analýzou reálných vzorků minerálních vod.

Autoři by rádi poděkovali prof. RNDr. Lumíru Sommerovi, DrSc. za konzultace spojené s touto prací. Tato práce byla podporována grantem GA ČR (grant 203/02/1103).

LITERATURA

1. Greenwood N. N., Earnshaw A.: *Chemie prvků*. Informatorium, Praha 1993.
2. Březina F., Pastorek R.: *Koordinační chemie*. Univerzita Palackého, Olomouc 1991.
3. Meinrath G., Volke P., Helling C., Dudel E. G., Merkel B.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 364, 191 (1999).
4. Hurst S., Schneider P., Meinrath G.: *Mine Water Environ.* 21, 3 (2002).
5. Monpean F. (ed.): *The Use of Thermodynamic Data-*

Tabulka III

Ukázka výsledků vypočtených ANN

Obsah $c(\text{U})$ [mol l^{-1}]		Rel. chyba [%]	Obsah $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ [mol l^{-1}]		Rel. chyba [%]
dáno	vypočteno		dáno	vypočteno	
<i>Simultánní stanovení koncentrace uranu(VI) a šťavelanu (testovací množina) ^a</i>					
$4,20 \cdot 10^{-6}$	$4,20 \cdot 10^{-6}$	0,02	$3,00 \cdot 10^{-3}$	$3,01 \cdot 10^{-3}$	0,33
$1,26 \cdot 10^{-5}$	$1,30 \cdot 10^{-5}$	3,17	$3,00 \cdot 10^{-3}$	$2,99 \cdot 10^{-3}$	-0,33
$2,52 \cdot 10^{-5}$	$2,52 \cdot 10^{-5}$	0,06	$3,00 \cdot 10^{-3}$	$3,01 \cdot 10^{-3}$	0,33
$4,20 \cdot 10^{-6}$	$4,20 \cdot 10^{-6}$	-0,05	$9,00 \cdot 10^{-3}$	$8,91 \cdot 10^{-3}$	-1,00
$1,26 \cdot 10^{-5}$	$1,32 \cdot 10^{-5}$	4,76	$9,00 \cdot 10^{-3}$	$9,20 \cdot 10^{-3}$	2,22
$2,52 \cdot 10^{-5}$	$2,52 \cdot 10^{-5}$	0,08	$9,00 \cdot 10^{-3}$	$9,12 \cdot 10^{-3}$	1,33
<i>Simultánní stanovení koncentrace uranu(VI) a šťavelanu (modelový vzorek) ^a</i>					
$4,20 \cdot 10^{-6}$	$4,19 \cdot 10^{-6}$	-0,14	$6,40 \cdot 10^{-3}$	$6,50 \cdot 10^{-3}$	1,56
$1,26 \cdot 10^{-5}$	$1,28 \cdot 10^{-5}$	1,73	$6,40 \cdot 10^{-3}$	$6,30 \cdot 10^{-3}$	-1,56
$2,52 \cdot 10^{-5}$	$2,53 \cdot 10^{-5}$	0,23	$6,40 \cdot 10^{-3}$	$6,30 \cdot 10^{-3}$	-1,56
$4,20 \cdot 10^{-6}$	$4,24 \cdot 10^{-6}$	0,98	$1,80 \cdot 10^{-2}$	$1,80 \cdot 10^{-2}$	0,02
$1,26 \cdot 10^{-5}$	$1,28 \cdot 10^{-5}$	1,62	$1,80 \cdot 10^{-2}$	$1,74 \cdot 10^{-2}$	-3,33
$2,52 \cdot 10^{-5}$	$2,52 \cdot 10^{-5}$	0,01	$1,80 \cdot 10^{-2}$	$1,80 \cdot 10^{-2}$	0,03

^a Optimální architektura ANN použitá pro výpočet je (31:5:2)

- bases in Performance Assessment. NEA OECD, Paříž 2002.
6. Havel J., Sommer L.: *Chromogenic Reactions of Uranium*. Folia, Brno 1973.
 7. Grenthe I. (ed.): *Chemical Thermodynamics of Uranium*. Elsevier Amsterdam 1992.
 8. Lubal P., Havel J.: Chem. Pap. 51, 213 (1997).
 9. Meinrath G.: *Speciation of Uranium(VI) by Advanced Spectroscopic and Data Treatment Techniques*. Technische Universität Bergakademie, Freiberg 2000.
 10. Grenthe I., Puigdomenech I. (ed.): *Modelling in Aquatic Chemistry*. OECD NEA, Paříž 1997.
 11. Clark D. L., Hobart D. E., Neu M. P.: Chem. Rev. 95, 25 (1995).
 12. Meinrath G.: J. Radioanal. Nucl. Chem. 211, 349 (1996).
 13. Meinrath G., Klenze R., Kim J. I.: Radiochim. Acta 74, 81 (1996).
 14. Chernayev I. I.: *Kompleksnye soedineniya urana*. Nauka, Moskva 1964.
 15. Lubal P., Fetsch D., Šíroky D., Lubalová M., Šenkýř J., Havel J.: Talanta 51, 977 (2000).
 16. Pitter P.: *Hydrochemie*, str. 102–112. Vydavatelství VŠCHT, Praha 1999.
 17. Prapaipong P., Shock E. L., Koretsky C. M.: Geochim. Cosmochim. Acta 63, 2547 (1999).
 18. Kvasnička V., Beňušová L., Pospíchal J., Farka I., Tiňo P., Král A.: *Úvod do teórie neuronových sietí*. Iris, Bratislava 1997.
 19. Zupan J., Gasteiger J.: Anal. Chim. Acta 248, 1 (1991).
 20. Gasteiger J., Zupan J.: Angew. Chem., Int. Engl. Ed. 32, 503 (1993).
 21. Zupan J., Gasteiger J.: *Neural Networks in Chemistry and Drug Design*. Wiley-VCH, New York 1999.
 22. Zezula L.: *Diplomová práce*. Masarykova univerzita, Brno 1999.
 23. Bos M., Bos A., van der Linden W. E.: Analyst 118, 323 (1993).
 24. Havel J., Lubal P., Farková M.: Polyhedron 21, 1375 (2002).
 25. Ventura S., Silva M., Perez-Bendito D., Hervas C.: Anal. Chem. 67, 1521 (1995).
 26. Ventura S., Silva M., Perez-Bendito D., Hervas C.: Anal. Chem. 67, 4458 (1995).
 27. Havel J., Peña-Mendéz E. M., Rojas-Hernández A., Doucet J.-P., Panaye A.: J. Chromatogr. 793, 117 (1998).
 28. Dohnal V.: Chem. Listy 92, 669 (1998).
 29. Havel J.: Collect. Czech. Chem. Commun. 34, 2348 (1969).
 30. Havel J., Soto-Guerrero J., Lubal P.: Polyhedron 21, 1411 (2002).
 31. Meloun M., Havel J., Högföldt E.: *Computation of Solution Equilibria*. Ellis Horwood, Chichester 1988.
 32. Kývala M., Lubal P., Lukeš I.: *9th Spanish-Italian Mediterranean Congress on Thermodynamics of Complexes SIMEC'98, Girona, Španělsko 1998*. Kniha abstraktů, str. 98. Girona 1998.
 33. Geary W. J., Nickless G., Pollard F. H.: Anal. Chim. Acta 27, 71 (1962).
 34. Florence T. M., Tartar Y.: Anal. Chem. 35, 1613 (1963).
 35. Sommer L., Ivanov V. M., Novotná H.: Talanta 14, 329 (1967).
 36. Jančář L., Jančářová I., Černocká H., Kubáň V.: Scripta Fac. Sci. Nat. Univ. Masaryk Brun. 27–28, 153 (1997–98).
 37. Hosten E., Rohwer H. E.: Anal. Chim. Acta 355, 95 (1997).
 38. Massart D. L., Vandeginste B. G. M., Deming S. N., Michotte Y., Kaufman L.: *Chemometrics: A Textbook*. Elsevier, Amsterdam 1988.
 39. Halata M., Milde D., Svozilová D.: Chem. Listy 98, 930 (2004).

M. Germaničová and P. Lubal (*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science, Masaryk University, Brno*): **Spectrophotometric Determination of Uranium (VI) in the Presence of Carbonates and Oxalates and Its Application to Uranium(VI) Speciation Analysis**

A spectrophotometric determination of uranium(VI) in the presence of some ligands (hydrogencarbonate, oxalate, hydrogenphosphate) is proposed. Analyzing the spectrophotometric data by the principal component analysis, the formation of ternary complexes was proved at low concentrations of hydrogencarbonate and oxalate; however, they decompose and more stable binary complexes $[\text{UO}_2\text{L}_3]^{4-}$ are formed in the presence of ligand excess. This substitution reaction followed by analysis of experimental data applying ANN (Artificial Neural Network) method was utilized for indirect determination of those anions and/or simultaneous analysis of uranium(VI) and hydrogencarbonate/oxalate in their mixtures. This procedure was validated by analysis of mineral waters. The proposed method is precise (rsd < 5 %) and accurate and can be applied in speciation analysis of uranium(VI) in mineral waters.