

## STANOVENÍ OBSAHU URANU VE VODNÝCH VZORCÍCH ZA POUŽITÍ ANALYZÁTORU Fluorat-02-2M

### Úvod

Následující dokument uvádí aplikaci pro stanovení hmotnostní koncentrace uranu ve vzorcích povrchové, pitné a odpadní vody na luminiscenčním analyzátoru FLUORAT-02-2M. Rozsah měřených koncentrací uranu je 0,0002 do 1,0 mg/l. Vždy je nutno provádět dvě paralelní stanovení. Jedno stanovení trvá cca 10 min.

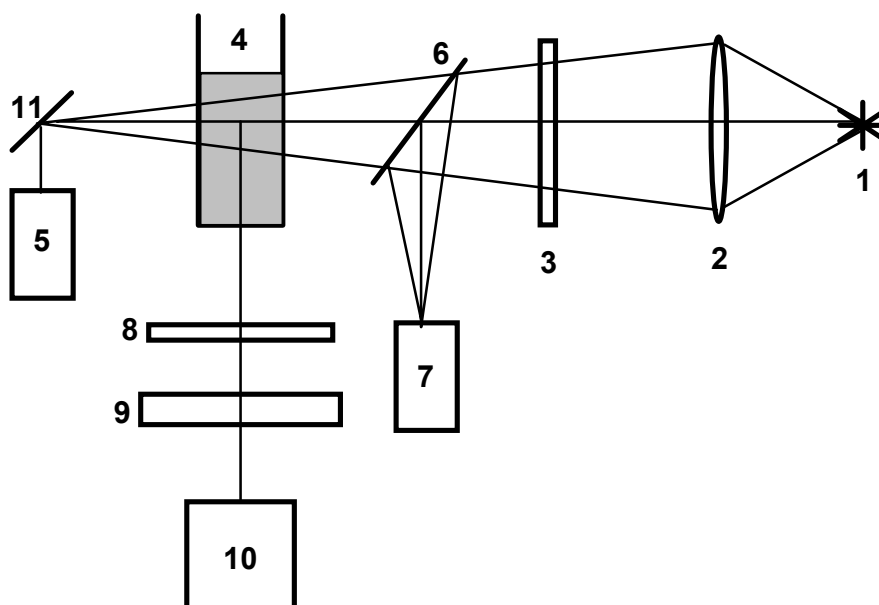


### Princip metody

Metoda stanovení je založena na měření intenzity emitovaného fosforescenčního záření uranových iontů ( $\lambda=530$  nm) při jeho excitaci UV zářením. Pro zesílení fosforescence se do roztoku přidává křemičitan sodný (pH=8-10). Pro odstranění rušivých vlivů způsobených rychlou fluorescencí doprovodných složek matrice se využívá odečet fosforescenčního signálu v přesně definovaném časovém úseku po excitačním pulzu xenonové výbojky (time resolving mode). Případné zhášení fosforescence je možné eliminovat naředěním vzorku. Přestože metoda je velmi odolná proti rušícím vlivům matrice, je v některých případech (komplikované odpadní vody, důlní odpadní vody) možné zaznamenat zbytkový vliv matrice, který je možné eliminovat použitím metody standardního přídatku.

**Použité zařízení:** Luminiscenční analyzátor Fluorat 02-2M (výrobce Lumex Co.Ltd.) . Analyzátor může pracovat v následujících režimech: Měření absorbance, fluorescence, fosforescence a chemiluminiscence.

### Schéma analyzátoru



**Optické schéma:** 1 – zdroj záření – Pulzní Xenonová výbojka, 2 – fokusační optika, 3 – excitační hranový interferenční filtr, 6 – polopropustné zrcadlo, 7 – detektor referenčního kanálu, 4 – měrná kyveta, 11 – modulátor fotometrického kanálu (měření absorbance), 5 – polovodičový fotometrický detektor, 8 – emisní hranový interferenční filtr, 9 – mechanická clona chránící fotonásobič, 10 – tříděný end-window fotonásobič Hamamatsu.

**Optickou dráhu paprsku v zařízení lze schématicky rozdělit do tří kanálů:**

- Transmisní - fotometrický kanál (1)
- Referenční kanál (2)
- Luminiscenční kanál (3)

(1) V **transmisním kanále** prochází záření z xenonové výbojky pracující v pulzním módu (1) skrz fokusační optiku (2), výměnný přesný hranový interferenční filtr (3) vymežující měřenou oblast spektra, dělič paprsku (6), křemennou kyvetu se vzorkem (4). Následně je odraženo rotujícím zrcadlem – modulátorem (11) na polovodičový fotodetektor transmisního kanálu (5).

(2) V referenčním (**srovnávacím**) **kanále** prochází záření z xenonové výbojky (1) skrz fokusační optiku (2) a výměnný přesný hranový interferenční filtr (3). Malá část záření je následně odražen polopropustným zrcadlem - děličem paprsků (6) do detektoru referenčního kanálu (7). Elektrický signál z tohoto detektoru je nazýván srovnávacím signálem a slouží ke korekci nestability pulzů výbojky a spouští pulzní elektronický obvod, který zaznamenává a zpracovává signály.

(3) **Luminiscenční kanál** je až po měrnou kyvetu (4) shodný s fotometrickým kanálem. Záření z xenonové výbojky dopadající na vzorek v kyvetě excituje luminiscenční záření roztoku. V luminiscenčním kanále dále prochází záření skrz výměnný přesný hranový interferenční filtr (8), který vymezuje měřenou oblast emisního spektra a skrz, mechanickou blokovací jednotku (9). Následně vstupuje do detektoru (10) zaznamenávajícího luminiscenci. Jako detektor je použit velmi kvalitní fotonásobič firmy Hamamatsu. Mechanická blokovací jednotka sestává z clony uložené na pružině, která se dotýká světelného filtru v registračním kanále. V případě, že je světelný filtr nadzvednutý, clona zablokuje registrační kanál. Tímto způsobem je chráněn fotonásobič při výměně filtrů během měření.

**Odběr a příprava vzorku**

Odběr vzorků vody se provádí do vzorkovnic z PE nebo fluoroplastu, které jsou nejprve propláchnuty odebíranou vodou. Objem odebraného vzorku vody by měl být minimálně 25 ml. Odebraný vzorek je nutno zakonzervovat přidávkem koncentrované kyseliny dusičné v množství 7 ml na 1 l vzorku vody. Zakonzervovaný vzorek je nutno zpracovat do 1 měsíce. Alikvotní podíl odebraného vzorku vody se v případě potřeby (přítomnost částic) přefiltruje přes filtrační papír s modrou páskou nebo se částice odstraní centrifugováním. Vzorek vody se následně okyselí koncentrovanou kyselinou dusičnou do koncentrace 0,1 mol/l (tj. 7 ml kyseliny na 1 l vzorku vody).

**Použité chemikálie**

- 65 % kyselina dusičná HNO<sub>3</sub>, p. p. (Lachema)
- Destilovaná voda (Milli Q)
- Amorfní oxid křemičitý SiO<sub>2</sub> (Lumex)
- Hydroxid sodný NaOH, p. a. (Lachema)
- standard U, 1g/l (SCP SCIENCE, Kanada)

**Podmínky měření**

Režim měření: FOSFORESCENCE

Strobe delay: 300 μs

Strobe duration: 400 μs

Sensitivity: možno měnit mezi HIGH, MEDIUM a LOW (viz. dále)

Ref. Chan: ON

Abs. Chan: ON

Excitační kanál: interferenční filtr č. 1

Emisní (záznamový) kanál: interferenční filtr č. 8

Kalibrace analyzátoru. Byly sestrojeny kalibrační křivky pro všechny tři stupně citlivosti a vyhodnoceny jejich charakteristiky. Detekční limit (DL) byl určen jako 3s odezvy nejnižšího standardu v kalibraci. Mez stanovení pak jako 10s.

**Citlivost: HIGH**

#### Kalibrační křivka

Koncentrace [ $\mu\text{g/l}$ ]	Odezva	RSD (%) n=5
0	0,0130	1,37
2	0,0411	1,48
10	0,0897	2,00
100	0,6953	2,09
1000	6,796	1,39
2000	příliš koncentrovaný roztok-zředit	-

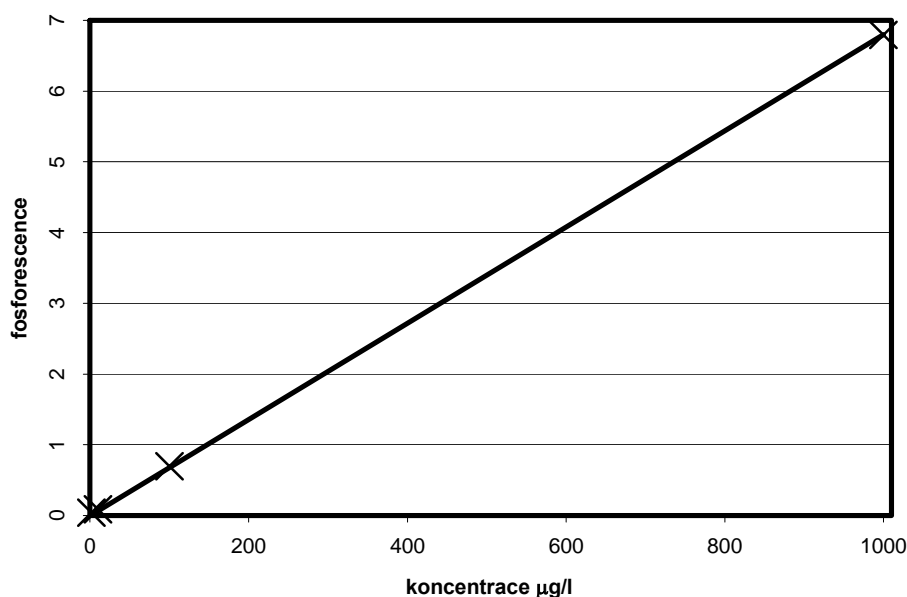
Citlivost: 1,37  $\mu\text{g/l}$

DL: 0,027  $\mu\text{g/l}$

Mez stanovení: 0,089  $\mu\text{g/l}$

#### Kalibrační závislost

Kalibrační křivka uranu (Sensitivity: HIGH)



Tento režim je velmi citlivý a hlavním problémem je variabilita slepého pokusu. Během testování se prokázalo, že je nezbytné používat jednak kvalitní reagentie, ale zejména důsledně dbát na vícenásobný proplach veškerého použitého nádobí a důslednou separaci nádobí používaného pro různé koncentrační úrovně. V případě, že se použije nádobí (ale například i měrná kyveta) pro měření koncentrací na úrovni jednotek  $\text{mg.l}^{-1}$ , je pak velmi obtížné a zdlouhavé vymytí na úroveň umožňující reprodukovatelné stanovení koncentrací na hladině pod  $0.001 \text{ mg.l}^{-1}$ .

Cítlivost: MEDIUM

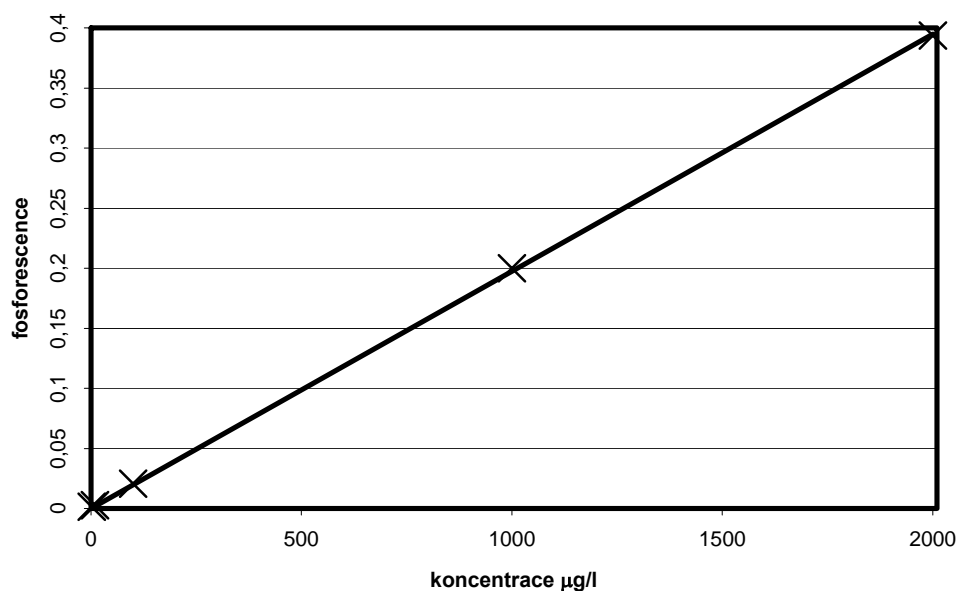
**Kalibrační křivka**

Koncentrace [ $\mu\text{g/l}$ ]	Odezva	RSD (%) n=5
0	0,0005	< 1,5 *
2	0,0014	< 1,5 *
10	0,0027	1,67
100	0,0208	0,71
1000	0,1999	0,72
2000	0,3935	0,32

&lt; 1,5 \* naměřené hodnoty se na čtvrtém desetinném místě nemění

**Kalibrační závislost**

Kalibrační křivka uranu (Sensitivity: MEDIUM)

Cítlivost: 1,29  $\mu\text{g/l}$ DL: < 0,5  $\mu\text{g/l}$ Mez stanovení: 0,089  $\mu\text{g/l}$ 

**Návratnost** - měření vzorků s definovaným přídatkem. Byl měřen vzorek se signálem odpovídajícím slepému pokusu, ke kterému byly přidány přesně definované přídatky standardu.

Skutečná koncentrace [ $\mu\text{g/l}$ ]	Změřená koncentrace [ $\mu\text{g/l}$ ]
2	2,188
200	195,8
2000	2014,2

Citlivost: LOW

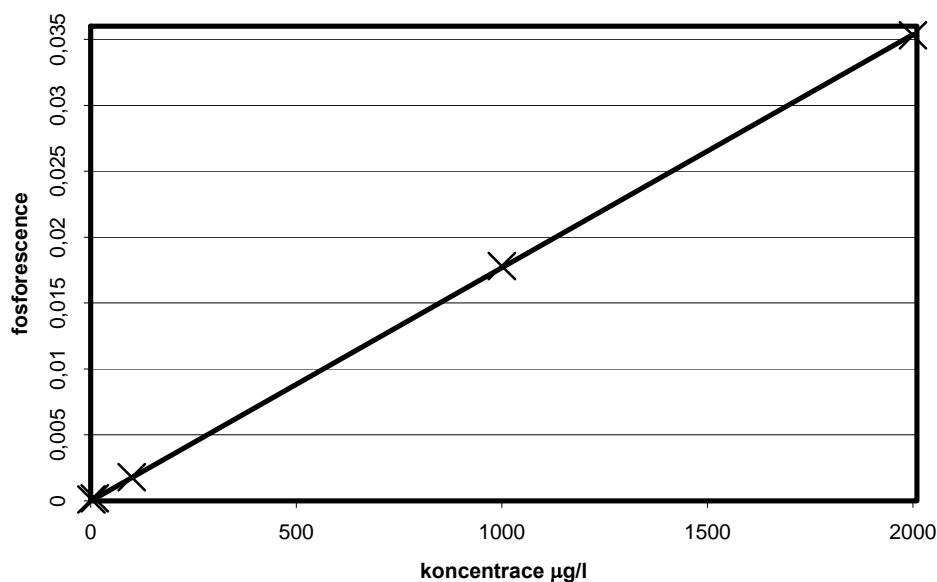
## Kalibrační křivka

Koncentrace [ $\mu\text{g/l}$ ]	Odezva	RSD (%) n=5
0	0	< 1,5 *
2	0,0001	< 1,5 *
10	0,0002	< 1,5 *
100	0,0018	< 1,5 *
1000	0,0178	0,025
2000	0,0353	0,43

&lt; 1,5 \* naměřené hodnoty se na čtvrtém desetinném místě nemění

## Kalibrační závislost

Kalibrační křivka uranu (Sensitivity: LOW)

Citlivost: 2  $\mu\text{g/l}$ DL: < 2  $\mu\text{g/l}$ Mez stanovení: 0,089  $\mu\text{g/l}$ 

**Návratnost** - měření vzorků s definovaným přídatkem. Byl měřen vzorek se signálem odpovídajícím slepému pokusu, ke kterému byly přidány přesně definované přídatky standardu.

Skutečná koncentrace [ $\mu\text{g/l}$ ]	Změřená koncentrace [ $\mu\text{g/l}$ ]
2	1,72
200	199,6
2000	1989,4

**Charakteristika nejistoty měření.** Uvedená nejistota měření zahrnuje kombinovanou nejistotu měření, kde jsou použity „měkká“ kriteria, beroucí v potaz běžnou úroveň rutinní provozní laboratoře a běžně dostupnou čistotu nádobí. Při použití kvalitních reagensů a zejména při vysoké úrovni čistoty použitého nádobí a při důsledné separaci měrných květ podle koncentračního rozsahu je možné dosáhnout významného zlepšení nejistoty měření u nízkých koncentrací.

**Tabulka 1: Kombinovaná nejistota metody při důvěryhodné pravděpodobnosti P=0,95**

Rozsah měření v mg/l	Charakteristika nejistoty měření $\pm \delta$ v %
od 0,002 do 0,005	60
od 0,005 do 0,2	40
od 0,2 do 1,0	20

### Závěr

*Předložená metoda poskytuje výrazné zlepšení v oblasti rutinního stanovení celkové koncentrace uranu ve vodách. Oproti běžně používané fotometrické metodě se dosahuje významného zjednodušení analýzy a zkrácení času. Zároveň se dosahuje podstatně lepších detekčních limitů a výrazně vyšší odolnosti proti rušivým vlivům, zejména v oblasti měření nízkých koncentrací, kde je běžně používaná fotometrická metoda málo robustní.*

*Analyzátor Fluorat 02-2M je možné použít i pro stanovení celé řady dalších parametrů ve vodách (viz. [www.rmi.cz](http://www.rmi.cz)). V řadě případů je stanovení opět podstatně jednodušší a selektivnější než běžně používané metody (stanovení tenzidů, fluoridů, ...), nebo umožňuje použití doposud nevyužívaných metod (rychlý a velmi citlivý screening ropného znečištění bez nutnosti použití freonů). Uplatnění nachází také při analýze půd, sedimentů, potravin nebo ovzduší.*