

Fotochemie uranu – jak s pomocí světla odstranit uran z odpadních vod?

Miniprojekt pro Týden vědy na Jaderce

Garant: Ing. Alžběta Horynová

Katedra jaderné chemie FJFI // Oddělení radiační a chemické fyziky FZU AV ČR

horynalz@fjfi.cvut.cz // horynova@fzu.cz

Anotace: Ozáření světlem či ionizujícím zářením představuje často výhodný způsob, jak realizovat různé chemické procesy s minimální potřebou přídavku dalších činidel, ohřevu na vysoké teploty a podobných zásahů. Fotochemie a radiační chemie tak dnes nachází využití v mnoha oblastech průmyslu, od sterilizace potravin či lékařských pomůcek po přípravu vysoce čistých chemických sloučenin nebo zpracování odpadů. V rámci miniprojektu se budeme věnovat poslední z těchto oblastí a vyzkoušíme si odstranění uranu ze vzorku “odpadní vody” - mírně kyselého roztoku dusičnanu uranylu. Využijeme fotochemické redukce UV zářením a rozpustnou uranylovou sůl tak převedeme do formy, kterou lze snadno vysrážet a odfiltrovat.

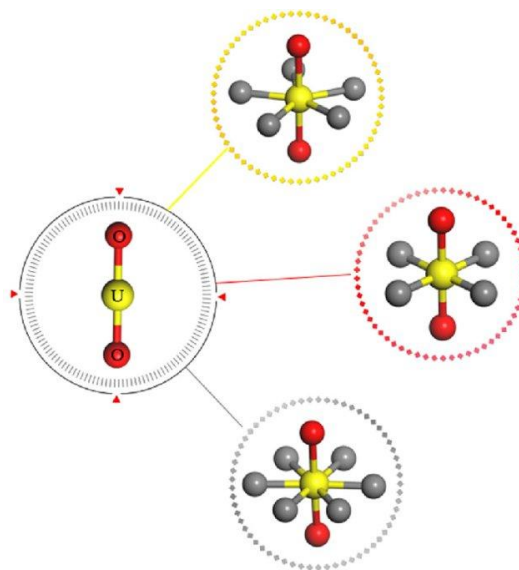
Teoretický základ

Chemie uranu

Uran se ve sloučeninách vyskytuje ve valné většině v oxidačních číslech IV a VI, značně nestálá a zřídka pozorovaná jsou lichá oxidační čísla III (ion U^{3+}) a V (UO_2^+).

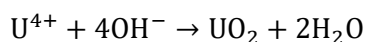
Ve vodné chemii uranu hraje největší roli **uranylový ion UO_2^{2+}** obsahující uran ve stavu VI a dva atomy kyslíku v lineárním uspořádání (Obr. 1). Uranylové soli se vyznačují vysokou rozpustností ve vodě, charakteristickou žlutou barvou (Obr. 2a) a jasně zelenou luminiscencí např. pod UV světlem, kterou můžeme pozorovat také u skla barveného uranovou solí (Obr. 3).

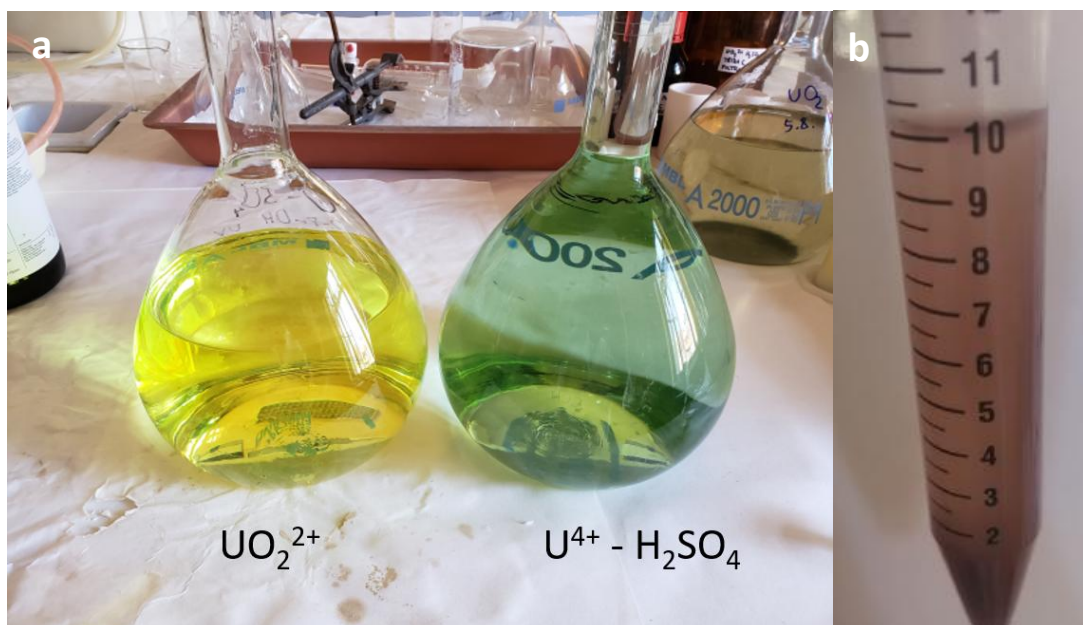
Ve vodném roztoku se uranylový ion vyskytuje pouze koordinovaný – buď s molekulami vody, s ionty OH^- , nebo s jinými ligandy, např. anionty solí. Uspořádání, která může uranyl takto zaujmout, jsou vyobrazena na Obr. 1, kde atomy tvořící s uranem koordinační vazbu jsou znázorněny jako šedé kuličky.



Obr. 1: Uranylový ion a jeho koordinace.
Zdroj: <https://doi.org/10.1007/s11157-019-09507-y>

V oxidačním stavu IV se uran ve vodném roztoku nachází ve formě **uraničitých iontů U^{4+}** . Uraničitý ion je v roztoku stálý v prostředí kyseliny sírové či chlorovodíkové a roztoku dává zelenou barvu (Obr. 2a). Prostředí však musí být velmi silně kyselé (pH kolem 0,5), jinak podléhá hydrolýze a sráží se jako tmavý **oxid uraničitý UO_2** , který známe jako minerál smolinec (Obr. 2b).





Obr. 2: Roztoky uranylové a uraničité soli v kyselém prostředí (a) a méně kyselý roztok s tmavým zákalem způsobeným sraženinou UO_2 (b).



Obr. 3: Uranové sklo pod běžným osvětlením (nahore) a UV lampou (dole). Autor fotografií: Peter Chow, Shutterstock.com.

Fotochemie

Základem fotochemických reakcí je odlišná reaktivita atomů, iontů a molekul v **excitovaném (vzbuzeném) stavu**, tedy ve stavu o vyšší energii, než přísluší stavu základnímu. Tuto energii navíc může molekula získat nejrůznějšími způsoby – v případě fotochemie jde o **absorpci světla** ve viditelné či UV oblasti, radiačně chemické reakce pak využívají energie předané látce **ionizujícím zářením**. Excitovaný stav molekuly A značíme hvězdičkou – A*.

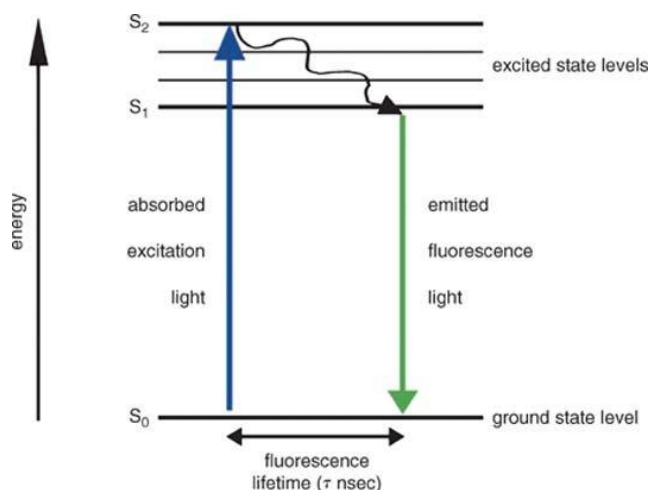
Formulujme si zde dva základní fotochemické zákony:

1. Grotthusův-Draperův zákon (1817/1841): **Pouze světlo, které je látkou absorbováno, může vyvolat fotochemickou reakci.**
2. Einsteinův zákon fotochemické ekvivalence (1912): **Ve fotochemické reakci každá reagující molekula absorbuje jediné kvantum zářivé energie a je tak aktivována pro vznik produktů.**

První zákon je intuitivní – světlo, které není absorbováno, nepředává látce svoji energii, a nemůže tedy překonat aktivační bariéru. Druhý zákon už vyplývá z kvantové teorie.

Absorpcí energie záření je některý z elektronů v molekule vzbuzen na vyšší energetickou hladinu. Protože energetické hladiny molekul jsou kvantovány, mohou být absorbovány pouze základní kvanta záření – fotony – o určitých energiích odpovídajících energetickým rozdílům mezi jednotlivými hladinami, a tento energetický rozdíl musí být (až na vzácné multifotonové jevy) pokryt právě jedním fotonem, nikoli více. Energie fotonu je pak svázána s jeho frekvencí, a tedy vlnovou délkou, známým vztahem $E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$, kde h je Planckova konstanta a c rychlost světla.

Molekula v excitovaném stavu se může dostat zpět do stavu základního (tzv. **relaxace**) různými způsoby. Jedním z nich je fluorescence – vyzáření fotonu o vlnové délce zpravidla delší (tj. menší energii), než byla vlnová délka budícího záření. Jak bylo zmíněno výše, u uranylového iontu tento jev pozorovat lze: po absorpci UV záření je vyzářeno zelené světlo.



Obr. 4: Jablonského diagram znázorňující excitaci elektronu světlem a následnou fluorescenci. Zdroj: doi:10.1002/0471142956.cy1210s42.

Fluorescenci ovšem konkurují jiné procesy, mezi něž se řadí také **fotochemické reakce** – místo vyzáření fotonu se excitovaná molekula rozpadne či zreaguje s jinou molekulou. (Pro úplnost: k relaxaci může docházet také jinými nezářivými způsoby, např. srážkami či rezonančním přenosem energie, což je podstatou tzv. zhášení fluorescence. Těmito jevy se však zabývat příliš nebudeme.)

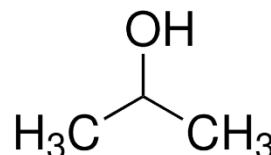
Protože fotochemická reakce není jediný proces, skrz který může dojít k relaxaci vzbuzeného stavu, a protože reakční mechanismus může být složitější, obvykle neplatí, že při absorpci jednoho kvanta záření se přemění právě jedna molekula. Počet přeměněných molekul na absorbovaný foton, tedy účinnost přeměny zářivé energie, představuje veličina **kvantový výtěžek**:

$$\Phi = \frac{N}{N_{\text{fot}}},$$

kde N je počet zreagovaných molekul a N_{fot} je počet absorbovaných fotonů za dobu ozařování.

Absorpci světla uranylovými ionty využijeme v rámci projektu hned dvakrát, a to při dvou různých vlnových délkách. Pro fotochemickou reakci poslouží UV záření nízkotlaké rtuťové výbojky, které mají emisní maximum v UV oblasti u 253,7 nm; viditelné světlo o vlnové délce okolo 400 nm pak použijeme k analýze a zhodnocení účinnosti procesu pomocí absorpční spektrofotometrie.

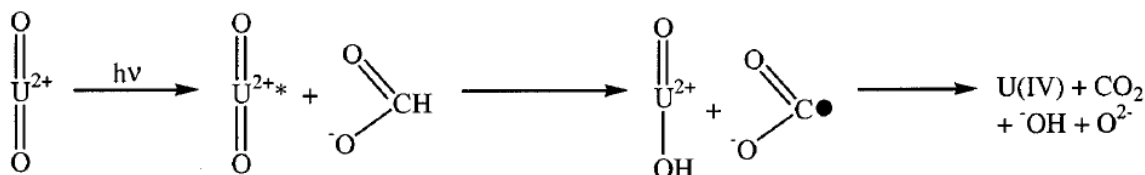
Co se tedy stane, když rtuťovou výbojkou ozáříme roztok uranylové soli? Bude-li v roztoku pouze samotný dusičnan uranýlu, budeme moci pozorovat zelenou fluorescence. Přidáme-li však jinou látku, například isopropanol (Duerksen, 1993) či jiný alkohol, zjistíme, že fluorescence pohasla a začneme pozorovat změny našeho roztoku. Uranylový ion ve svém excitovaném stavu je silným oxidačním činidlem, a tak kromě toho, že vyzáří foton či předá energii srážkami, může vytrhnout z molekuly isopropanolu elektron z C–H vazby a sám se redukovat na UO_2^+ . Jde tedy zjevně o nestabilní oxidační stav V, který ihned podlehně disproporcionaci na UO_2^{2+} a U^{4+} .



- $\text{UO}_2^{2+} + h\nu \rightarrow (\text{UO}_2^{2+})^*$
- $(\text{UO}_2^{2+})^* + (\text{CH}_3)_2\text{CHOH} \rightarrow \text{UO}_2^+ + (\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH} + \text{H}^+$
- $2\text{UO}_2^+ + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{UO}_2^{2+} + \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$

Uraničité ionty pak podle pH buď zůstávají v roztoku, nebo hydrolyzují za vzniku jemné sraženiny až koloidní disperze UO_2 .

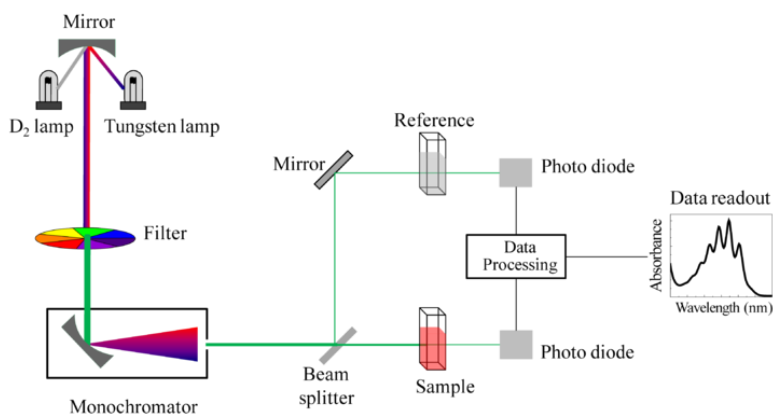
Fotochemická redukce uranu probíhá také s **mravenčanovým iontem** HCOO^- . (McCleskey et al., 2001) Zde odtržení vodíku z mravenčanu vede na komplex pětimocného uranu $\text{UO}(\text{OH})^{2+}$, který opět podléhá disproporcionaci, a radikál $\dot{\text{C}}\text{OO}^-$. Konečnými produkty jsou uran v oxidačním stavu IV, v závislosti na pH hydrolyzující a srážející se na UO_2 , a oxid uhličitý.



Spektrofotometrické stanovení koncentrace

Absorpci světla vzorkem lze využít ke stanovení koncentrace s použitím UV-Vis spektrofotometrie, která porovnává intenzitu světelného paprsku před (I_0) a po průchodu vzorkem (I). Výstupem je absorbance A :

$$A = -\log \frac{I}{I_0}$$



Obr. 5: Schéma UV-Vis spektrofotometru. Zdroj:

https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Schematic_of_UV-visible_spectrophotometer.png

Pro stanovení koncentrace použijeme **Lambertův-Beerův zákon**, podle něhož je koncentrace přímo úměrná absorbanci při určité vlnové délce:

$$c = \frac{1}{\varepsilon \cdot l} \cdot A,$$

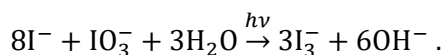
kde l je optická dráha (šířka kyvety) a molární absorpční koeficient ε je empirická konstanta charakterizující konkrétní sloučeninu při dané vlnové délce. Protože jde o experimentálně určenou vlastnost, je třeba při použití konkrétní hodnoty uvádět zdroj, ze kterého je převzata, případně podmínky, za kterých byla stanovena.

Pro rozumnou přesnost kvantitativního stanovení by absorbance neměla být příliš velká, ideálně by neměla překročit hodnotu ~ 2 . Při vyšších hodnotách přístroj nemusí měřit správně a navíc přestává platit Lambertův-Beerův zákon v lineární formě.

Aktinometrie

Chemická aktinometrie je jedním ze způsobů, jak stanovit tok fotonů procházející ozařovaným objemem. Využívá se zde nějaké dobře definované a kvantifikovatelné fotochemické reakce, jejíž kvantový výtěžek pro danou vlnovou délku je znám, během experimentu se významně nemění a příliš nezávisí na samotném toku fotonů (odezva je lineární). Aby byl co nejvíce potlačen vliv např. výchozí koncentrace roztoků, prostředí, pH, způsobu stanovení koncentrace apod., přesné postupy pro přípravu roztoků a vyhodnocení aktinometrů jsou dány předpisy, jako je např. technická zpráva IUPAC „Chemical Actinometry“. (Kuhn et al., 2004)

Jodid-jodičnanový aktinometr pro UV záření je typicky 0,6M roztok jodidu draselného, 0,1M jodičnanu draselného a 0,01M boraxu v roli pufru udržujícího stálé pH, kde při ozáření probíhá reakce s kv. výtěžkem $0,71 \pm 0,02$ při 253,7 nm (Goldstein & Rabani, 2008):



Množství vzniklých trijodidových aniontů I_3^- lze stanovit přímo spektrofotometricky bez další úpravy roztoku (kromě případného ředění), a to přes absorbanci při vlnové délce 352 nm.

Experimentální plán a postup práce

V rámci miniprojektu využijeme reakce s **mravenčanem amonným** a budeme pozorovat vznik tmavé sraženiny – postupné srážení UO_2 v průběhu vzniku U^{4+} a jeho hydrolýzy, a zároveň tedy úbytek uranylových iontů ablednutí žluté barvy roztoku.

- Ze zásobního roztoku uranuly v kyselině dusičné připravíme 10 ml roztoku o známé koncentraci uranu a odpovídající koncentraci mravenčanu (čtyřnásobný molární nadbytek) a převedeme do plastové ozařovací ampulky.
- Roztok budeme ozařovat třemi nízkotlakými rtuťovými výbojkami v radiálním uspořádání kolem ampulky.

Rychlost reakce vyhodnotíme **spektrofotometricky**:

- Během ozařování každých 15 minut zcentrifugujeme roztok pro usazení sraženiny na dně a odebereme vzorek k měření.
- Změříme absorpční spektrum (závislost absorbance na vlnové délce) v určitém rozsahu vlnových délek viditelného světla.
- Vybereme vlnovou délku, při níž je absorbance největší (mělo by to být asi 418 nm).
- Absorbanci přepočteme na koncentraci UO_2^{2+} pomocí Lambertova-Beerova zákona.
- Vyneseme do grafu závislost koncentrace UO_2^{2+} na čase a zhodnotíme průběh.

Pro zhodnocení účinnosti reakce, tj. určení kvantového výtěžku, potřebujeme nejen informaci o zreagovaném množství uranu, ale také o **počtu absorbovaných fotonů**. Budeme pro jednoduchost předpokládat, že absorbovány budou všechny fotony o správné energii, které do reakčního objemu přijdou. Zbývá tedy zjistit tok fotonů v daném uspořádání. K tomu použijeme jodid-jodičnanový **aktinometr**.

- Připravíme 100 ml roztoku jodid-jodičnanového aktinometru a odpipetujeme po 10 ml do pěti ozařovacích ampulek.
- Ampulky s aktinometrem ozáříme po různou dobu.
- Spektrofotometricky stanovíme koncentraci trijodidového aniontu z absorbance při vlnové délce 352 nm.
- Z časové závislosti koncentrace I_3^- na čase a kvantového výtěžku zjistíme počet fotonů vstupujících za jednotku času do reakčního objemu v daném uspořádání – tok fotonů.

Nakonec z fotonového toku stanovíme celkový počet fotonů absorbovaných roztokem uranu a vypočteme **kvantový výtěžek** reakce. Vzniklou sraženinu UO_2 se pak pokusíme odstranit filtrací.

Pokud bychom měli času nazbyt a chuť si hrát s uranem dál, mohli bychom zkusit reakci provést také s **alkoholem** a výsledky porovnat. Pravděpodobně v tomto systému bude vznikat jemnější disperze UO_2 , tedy bude asi složitější sraženinu odstranit (koloid projde filtry a odolává centrifugaci), ale zkusit to také můžeme. Případně bychom mohli roztok hodně okyselit a jen tak si připravit zelený roztok U^{4+} .

Tab. 1: Hodnoty pro výpočty.

$\epsilon \text{UO}_2^{2+}$ (418 nm)	$8,68 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	(Colletti et al., 2017)
ϵI_3^- (352 nm)	$27600 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	(Kuhn et al., 2004)
Φ pro vznik I_3^- (253,7 nm)	$0,71 \pm 0,02$	(Goldstein & Rabani, 2008)
Šířka kyvety l	1 cm	–

Literatura (zájemci o nahlédnutí necht' píší mail):

- Colletti, L. M., Copping, R., Garduno, K., Lujan, E. J. W., Mauser, A. K., Mechler-Hickson, A., May, I., Reilly, S. D., Rios, D., Rowley, J., Schroeder, A. B., Mauser, A. K., Schroeder, A. B., & Copping, R. (2017). The application of visible absorption spectroscopy to the analysis of uranium in aqueous solutions. *Talanta*, 175, 390–405. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.07.051>
- Duerksen, W. K. (1993). *Photochemical Reduction of Uranyl Nitrate*.
- Goldstein, S., & Rabani, J. (2008). The ferrioxalate and iodide-iodate actinometers in the UV region. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 193(1), 50–55. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2007.06.006>
- Kuhn, H. J., Braslavsky, S. E., & Schmidt, R. (2004). Chemical actinometry (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 76(12), 2105–2146. <https://doi.org/10.1351/pac200476122105>
- McCleskey, T. M., Foreman, T. M., Hallman, E. E., Burns, C. J., & Sauer, N. N. (2001). Approaching zero discharge in uranium reprocessing: Photochemical reduction of uranyl. *Environmental Science and Technology*, 35(3), 547–551. <https://doi.org/10.1021/es001078i>