

SIMULTÁNNÍ SPECIAČNÍ SPEKTROFOTOMETRICKÁ ANALÝZA IONTŮ Fe^{2+} A Fe^{3+}

MICHAELA HOLBOVÁ* a PŘEMYSL LUBAL

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

Došlo 13.9.04, přepracováno 2.1.05, přijato 13.1.05.

Klíčová slova: Speciační analýza, spektrofotometrické stanovení, směsné činidlo, umělé neuronové sítě

Věnováno prof. RNDr. Lumíru Sommerovi, DrSc, k jeho 75. narozeninám.

Úvod

Speciační analýza je analytická činnost identifikace/měření množství jedné nebo více chemických species ve vzorku¹⁻³, kdežto speciace (prvků) je stanovení distribuce prvku ve formě chemické species v daném systému¹⁻³. Chemická species je specifická forma prvku definovaná svým izotopovým složením, elektronovým nebo oxidačním stavem, resp. molekulární strukturou či strukturou komplexu¹⁻³. V současnosti je znalost koncentrací jednotlivých forem chemických prvků a látek přítomných v chemickém systému za daných experimentálních podmínek vyžadována praxí, např. pro studie biogeochemických cyklů chemických sloučenin či stanovení toxicity a ekotoxicity vybraných prvků v životním prostředí (těžké kovy, aktinidy, aj.).

Speciační analýza může být realizována dvěma přístupy¹⁻⁴:

- Aplikace pokročilých separačních technik s následným využitím některé ze spektrálních metod umožňujících jednoznačnou identifikaci chemické species – tzv. „hyphenated“ (kombinované) techniky, které mají uplatnění většinou v analýze inertních komplexů např. (bio)makromolekulárních sloučenin a jejich komplexů nebo toxických organokovových sloučenin¹⁻³. Tento přístup vyžaduje finančně náročné přístroje.
- Analýza systému analytickými technikami (např. spektrofotometrie nebo elektroanalytické techniky)

umožňujícími stanovení celkové koncentrace analytu, resp. celkové koncentrace inertních a labilních komplexů⁴. Stanovené analytické koncentrace všech látek přítomných v chemickém systému slouží jako vstupní data pro výpočet koncentrací jednotlivých forem analytu (chemických species) příslušným programem při znalosti jejich stechiometrie a rovnovážných konstant korigovaných na experimentální podmínky (teplota, iontová síla, aj.)². Tento přístup se hlavně používá pro speciační analýzu ve vzorcích životního prostředí např. vod^{4,5}.

Železo se ve vodách vyskytuje v oxidačním stupni II nebo III. V bezkyslíkatém (anoxickém) prostředí podzemních vod a v povrchových vodách u dna se vyskytuje železo v oxidačním stupni II, kdežto železo v oxidačním stupni III je nejstabilnější formou výskytu ve vodách obsahujících rozpuštěný kyslík⁵. Rychlost oxidace a podíl oxidované formy železa závisí na chemickém složení vod⁵ (zejména na obsahu kationtů – Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , aniontů – síranů, chloridů, hydrogenuhličitanů, organických sloučenin – huminových látek a tříslovin). V minerálních vodách⁵ se celkový obsah železa pohybuje v koncentracích desítek mg.l^{-1} , proto jsou před stáčením zbavovány železa. Ve vodárenských tocích nesmí obsah železa překročit hodnotu $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$, v ostatních tocích $2,0 \text{ mg.l}^{-1}$ a v závlahových vodách $10,0 \text{ mg.l}^{-1}$, ačkoliv v některých průmyslových vodách⁵ bývá zjištěna i koncentrace řádově v g.l^{-1} , proto je nutné mít jednoduchou metodu pro terénní stanovení chemických species železa.

Umělé neuronové sítě (Artificial Neural Network, ANN) se objevily před více než padesáti lety⁶, avšak zájem o jejich aplikaci rychle poklesl, jelikož tehdejší neuronové sítě a způsob jejich použití nevykazovaly uspokojivé výsledky při řešení reálných problémů⁶. Zájem vědců o tuto oblast vzrostl až po několika desetiletích po publikování Hopfieldových prací⁶, který zavedl nový model neuronové sítě s použitím tzv. logistické funkce jako aktivací funkce pro popis nelinearity mezi součtem vstupů přijatých neuronem a výstupem převáděným do dalších vrstev. Hopfield také zavedl výkonný algoritmus zpětného šíření chyb⁶, což vedlo spolu s rozvojem výpočetní techniky k obrovskému nárůstu zájmu o ANN v různých vědních oborech (chemie, biologie, farmacie), kde aplikace ANN umožňuje předpovídat vlastnosti bez znalosti funkčních vztahů (modelů) založených na chemické, termodynamické nebo matematické podstatě vyhodnocovaných dat nebo probíhajících dějů⁷⁻¹⁰ (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^{11,12}, vyhodnocování rovnovážných¹² nebo rychlostních^{13,14} konstant z experi-

* Tato práce byla přednesena v soutěži o cenu firmy Merck 2004 o nejlepší studentskou vědeckou práci v oboru analytické chemie.

mentálních dat¹² a pro optimalizace analytických metod^{15,16}. Úkolem předkládané práce bylo ověřit praktickou použitelnost ANN spolu s metodou plánování pokusů¹⁷ pro simultánní spektrofotometrické stanovení dvojmocného a trojmocného železa v reálných vzorcích vod.

Experimentální část

Chemikálie a přístroje

Pro přípravu všech roztoků byla použita voda redestilovaná v křemenné aparatuře (Heraeus, Německo), chemikálie (síran amonno-železnatý, dusičnan železitý, dusičnan měďnatý, dusičnan kobaltnatý, dusičnan nikelnatý, dusičnan zinečnatý, dusičnan manganatý, kyselina 5-sulfosalicylová, 1,10-fenanthrolin, kyselina gallová, všechny čistoty p.a.) byly dodány firmou Lachema (Brno, Česká republika). Hydrogenftalát draselný (p.a., Merk, Německo) byl použit pro přípravu roztoku pufru (pH 4,00), kdežto kyselina octová a octan sodný (p.a., Lachema, Brno, Česká republika) pro roztok pufru (pH 5,00). Měření byla provedena při laboratorní teplotě na dvoupraskovém spektrofotometru UV2 (Pye Unicam, Velká Británie) s rozsahem vlnových délek 190–900 nm. pH roztoků bylo kontrolováno kombinovanou skleněnou elek-

trodou (Monokrystaly, Turnov, Česká republika) 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 síranu amonno-železnatého ($c = 500 \text{ mg.l}^{-1}$) a dusičnanu železitého ($c = 500 \text{ mg.l}^{-1}$). Simultánní stanovení iontů Fe^{2+} a Fe^{3+} reakcí s kyselinou gallovou bylo prováděno podle postupu popsaného v literatuře¹⁸, kdežto pro stanovení se směsným činidlem (1,10-fenanthrolin a kyselina 5-sulfosalicylová)¹² byl popsaný postup¹⁹ modifikován. Kyselina salicylová byla kvůli možným problémům s její rozpustností v reálných vzorcích přírodních vod nahrazena kyselinou 5-sulfosalicylovou.

Pro stanovení pomocí kyseliny gallové byl použit zásobní roztok o koncentraci $c = 0,01 \text{ mol.l}^{-1}$. Vzorky byly připraveny pipetováním 5,00 ml roztoku octanového pufru (pH 5,00), 2,00 ml zásobního roztoku kyseliny gallové a příslušných množství roztoků iontů Fe^{2+} a Fe^{3+} tak, aby se koncentrace obou iontů pohybovaly v rozmezí 0,5–4,0 mg.l^{-1} (koncentrace byly měněny podle experimentálního plánu 3² (viz tabulka I, cit. 17)), a poté doplněny redestilovanou vodou na celkový objem 10,00 ml. Spektrum roztoků bylo měřeno 15 min po smíchání vzorků, aby reakce proběhla kvantitativně. Zásobní roztok směsného činidla byl připraven z navážky 0,998 g 1,10-fenanthrolinu a 0,575 g kyseliny 5-sulfosalicylové rozpuštěním ve 100,00 ml redestilované vody; koncentrace 1,10-fenanthrolinu byla 0,0554 mol.l^{-1} a koncentrace kyseliny 5-sulfosalicylové 0,0264 mol.l^{-1} . Vzorky byly připraveny pipetováním 3,00 ml roztoku směsného činidla, 0,50 ml roztoku hydrogenftalátového pufru (pH 4,00) a příslušných množství roztoků iontů Fe^{2+} a Fe^{3+} tak, aby se koncentrace obou iontů pohybovaly v rozmezí 5,0–30,0 mg.l^{-1} (koncentrace byly měněny podle plánu pokusů 3² (viz tabulka I, cit. 17)), a poté doplněny redestilovanou vodou na celkový objem 5,00 ml. Spektrum roztoků bylo měřeno 5 min po smíchání vzorků. Kromě tohoto základního měření byla také zkoumána možnost speciální analýzy iontů Fe^{2+} a Fe^{3+} v minerálních vodách a vliv nadbytku Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} a Cu^{2+} na výsledky jejich stanovení pro možné stanovení v metalurgických vzorcích, kdy po jejich úpravě na mokré cestě nemusí být oxidace železa dokonalá.

Vyhodnocení výsledků

Naměřená spektrální data byla exportována do programu ExcelTM, po jejich následném zpracování byla vyhodnocena programy AnnWizzard¹⁰ a TrajanTM (StatSoft, Velká Británie) s použitím ANN. Jako vstupní hodnoty sítě byly použity hodnoty absorbancí v rozsahu vlnových délek 420–626 nm po 2 nm (celkem 114 vstupních neuronů) pro směsné činidlo nebo 420–890 nm po 5 nm (celkem 95 vstupních neuronů) pro kyselinu gallovou. Výstupní hodnoty (2 neurony) byly v obou případech koncentrace jednotlivých forem železa ($c_{\text{Fe(II)}}$ a $c_{\text{Fe(III)}}$). Optimální architektura ANN (počet skrytých neuronů) byla hledána programem TrajanTM při použití 9 roztoků (trénovací soubor)

Tabulka I

3² experimentální plán koncentrací iontů Fe^{2+} a Fe^{3+} použitý pro spektrofotometrické stanovení s použitím kyseliny gallové nebo směsného činidla (1,10-fenanthrolin a kyselina 5-sulfosalicylová)

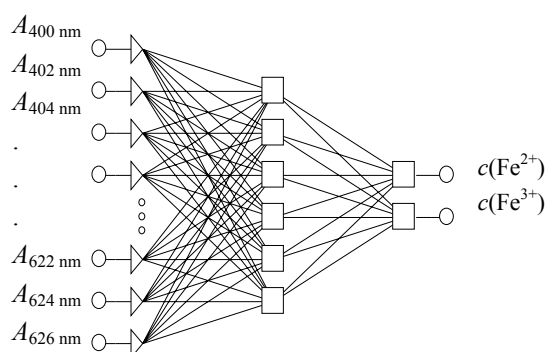
Množina dat	Kyselina gallová		Směsné činidlo	
	$c(\text{Fe}^{2+})$ [mg.l^{-1}]	$c(\text{Fe}^{3+})$ [mg.l^{-1}]	$c(\text{Fe}^{2+})$ [mg.l^{-1}]	$c(\text{Fe}^{3+})$ [mg.l^{-1}]
Trénovací 1	0,5	1,0	5,0	5,0
Trénovací 2	0,5	2,5	5,0	16,5
Trénovací 3	0,5	4,0	30,0	5,0
Trénovací 4	2,0	4,0	30,0	30,0
Trénovací 5	4,0	4,0	5,0	30,0
Trénovací 6	4,0	2,5	16,5	16,5
Trénovací 7	4,0	1,0	16,5	30,0
Trénovací 8	2,0	1,0	16,5	5,0
Trénovací 9	2,0	2,5	30,0	16,5
Verifikační 1	1,0	3,0	6,0	6,0
Verifikační 2	3,0	1,5	28,5	28,5
Verifikační 3	1,5	1,0	14,5	21,5
Verifikační 4	1,5	1,5	10,0	10,0
Testovací 1	3,5	3,5	10,0	23,5
Testovací 2	2,5	2,0	27,5	15,0
Testovací 3	2,5	1,0	16,5	10,0
Testovací 4	1,0	1,0	6,0	28,5

Tabulka II

Výsledky simultánní analýzy iontů Fe^{2+} a Fe^{3+} v neznámém vzorku reakcí s kyselinou gallovou. Výsledky byly vypočteny s použitím ANN (95:5:2, program AnnWizzard, ANNW – logistická funkce a Trajan™ – lineární funkce)

$c(\text{Fe}^{2+})$ [mg.l^{-1}]			Rel. chyba [%]		$c(\text{Fe}^{3+})$ [mg.l^{-1}]			Rel. chyba [%]	
hodnoty dané	hodnoty vypočtené		Trajan	AnnW	hodnoty dané	hodnoty vypočtené		Trajan	AnnW
	Trajan	AnnW				Trajan	AnnW		
1,0	1,0	1,0	0,12	0,01	3,0	3,0	3,0	0,07	0,07
3,0	3,0	3,0	0,66	0,03	1,5	1,5	1,5	0,20	0,01
1,5	1,5	1,5	0,63	0,03	1,0	1,0	1,0	0,84	0,01
1,5	1,5	1,5	0,06	0,06	1,5	1,5	1,5	0,46	0,40
3,5	3,5	3,5	0,67	0,11	0,5	0,5	0,5	0,20	0,20
3,0	3,0	3,0	0,66	0,70	3,0	3,0	3,0	0,66	0,40

a 4 roztoků (ověřovací-verifikační soubor) (viz tabulka I) a následujících parametrů: aktivační funkce lineární, počet učicích epoch 50 000 (stejně pro obě stanovení), rychlost učení 0,8; „momentum“ 0,5 (stanovení směsným činidlem); rychlost učení 0,6; „momentum“ 0,3 (stanovení kyselinou gallovou). Optimální architektura ANN byla nalezena pro 6 skrytých neuronů (viz obr. 1) pro směsné činidlo nebo 5 skrytých neuronů pro kyselinu gallovou a byla pak použita pro předpověď koncentrací iontů Fe^{2+} a Fe^{3+} v neznámém vzorku z naměřených hodnot absorbancí. Pro ověření výpočtů byl použit také software AnnWizzard¹⁰ se stejnými parametry pro optimalizaci ANN, kdy místo aktivační lineární funkce byla použita funkce logistická.



Obr.1. Příklad optimální architektury (114:6:2) umělé neuronové sítě (ANN) použité v práci

Výsledky a diskuse

Kyselina gallová je citlivé organické činidlo pro stanovení iontů Fe^{3+} , které je rušeno přítomností iontů Fe^{2+} . Tuto interferenci je možné zahrnout do procesu kalibrace a stanovit ionty Fe^{2+} a Fe^{3+} vedle sebe. Jak bylo ukázáno v literatuře, reakce má kinetický charakter¹⁸ a produkt reakce Fe^{2+} s kyselinou gallovou vznikne až po 15 min. Je nutné proto dodržet tento časový interval a také jiné experimentální podmínky (pH, nadbytek kyseliny gallové), abychom eliminovali vedlejší chemické reakce, které mohou rušit vlastní stanovení. Naměřená absorbanční data byla použita pro hledání optimální architektury ANN, která pak byla použita pro předpověď koncentrace iontů železnatých a železitých ve vzorku (viz tabulka II). Jak je patrné z výsledků, použití obou druhů software s oběma aktivačními funkcemi přineslo takřka shodné výsledky nezávislé na metodě výpočtu. Jelikož program Trajan™ je pro potenciální uživatele komerčně dostupný, používali jsme ho pro další výpočty. Navíc aplikace lineární aktivační funkce odpovídá více fyzikálnímu významu Bougerova-

Tabulka III

Výsledky simultánní analýzy iontů Fe^{2+} a Fe^{3+} v neznámém vzorku reakcí se směsným činidlem. Výsledky byly vypočteny s použitím ANN (114:6:2, program Trajan™ – lineární funkce)

$c(\text{Fe}^{2+})$ [mg.l^{-1}]		Rel. chyba [%]	$c(\text{Fe}^{3+})$ [mg.l^{-1}]		Rel. chyba [%]
dáno	vypočteno		dáno	vypočteno	
28,5	28,5	0,07	29,0	29,1	0,37
10,0	10,0	0,00	6,0	6,0	0,17
23,5	23,5	0,03	23,5	23,5	0,04
28,5	28,5	0,04	6,0	6,0	0,13
5,5	5,5	0,18	29,0	29,2	0,69

Tabulka IV

Výsledky spektrofotometrického stanovení obsahu iontů Fe^{2+} a Fe^{3+} v minerálních vodách reakcí se směsným činidlem. Výsledky byly vypočteny s použitím ANN (101:5:2, 380–580 nm, program Trajan™ – lineární funkce)

$c(\text{Fe}^{2+}) [\text{mg.l}^{-1}]$		Rel. chyba [%]	$c(\text{Fe}^{3+}) [\text{mg.l}^{-1}]$		Rel. chyba [%]
hodnoty teoretické	hodnoty vypočtené		hodnoty teoretické	hodnoty vypočtené	
<i>Korunní^a</i>					
23,5	23,6	0,28	10,0	10,2	1,54
28,5	28,6	0,21	6,0	6,1	1,64
6,0	6,0	0,61	29,0	29,3	1,04
6,0	5,9	-1,43	6,0	6,0	0,42
<i>Rudolfův pramen^b</i>					
23,5	23,4	-0,55	10,0	9,9	-1,33
28,5	28,6	0,23	6,0	6,0	0,22
6,0	6,0	0,70	29,0	29,3	0,89
6,0	6,1	1,48	6,0	6,1	1,48
<i>Vincentka^c</i>					
23,5	23,6	0,42	10,0	10,2	1,53
28,5	28,2	-1,06	6,0	6,1	1,15
6,0	5,9	-1,15	29,0	29,1	0,32
6,0	6,1	1,32	6,0	6,0	0,45
<i>Poděbradka^d</i>					
23,5	23,6	0,38	10,0	10,1	0,51
28,5	28,6	0,19	6,0	6,0	0,06
6,0	5,9	-1,69	29,0	28,7	-1,05
6,0	6,0	0,50	6,0	6,0	0,20
<i>Ondrášovka^e</i>					
23,5	23,2	-1,29	10,0	9,9	-1,46
28,5	28,8	1,04	6,0	6,0	0,58
6,0	6,0	0,17	29,0	29,1	0,32
6,0	6,0	0,66	6,0	6,0	0,10

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

- ^a 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
- ^b 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)
- ^c 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)
- ^d Na^+ 483,9; K^+ 61,6; Mg^{2+} 69,6; Ca^{2+} 167,9; F^- 1,5; Cl^- 439,6; I^- 0,08; SO_4^{2-} 82,4; HCO_3^- 1431,0 (celková mineralizace 2741)
- ^e 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 (celková mineralizace 963,4)

Lambertova-Beerova zákona.

Použití směsného činidla (1,10-fenantrolin + 5-sulfo-salicylová kyselina) pro analýzu je výhodné²⁰, jelikož využívá selektivity obou činidel pro stanovení iontů Fe^{2+} a Fe^{3+} (cit.¹⁹). Experimentální podmínky (nadbytek chelačních činidel, pH 4,00) jsou nastaveny tak, abychom

využili co nejvyšší citlivosti stanovení a eliminovali možnost vedlejších chemických reakcí (např. hydrolyzy iontů Fe^{3+}). Stanovení však může být rušeno ostatními ionty a nemusí tak být zajištěna linearita měřeného analytického signálu jako funkce koncentrace v rámci Bougerova-Lambertova-Beerova zákona. Tento problém lze odstranit

použitím metody ANN.

Spektrofotometrická data naměřená podle experimentálního plánu (tabulka I) byla použita k optimalizaci architektury ANN (obr. 1). Optimalizovaná natrénovaná ANN pak byla použita pro předpověď výsledků simultánního stanovení koncentrace obou forem železa. Výsledky jsou uvedeny v tabulce III. Relativní chyba stanovení je ve všech případech menší než 0,70 %.

Dále bylo testováno, zda přítomnost ostatních iontů přechodných kovů (Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) v přebytku ruší stanovení Fe^{2+} a Fe^{3+} navrženým postupem. Optimalizací architektury ANN (101:6:2) a následnou předpovědí koncentrací iontů Fe^{2+} a Fe^{3+} ve vzorcích bylo zjištěno, že koncentrace 100 mg.ml^{-1} (Co^{2+} a Ni^{2+}), 70 mg.ml^{-1} (Zn^{2+}), 20 mg.ml^{-1} (Mn^{2+}) a 60 mg.ml^{-1} (Cu^{2+}) stanovení neruší a tyto hodnoty koncentrací iontů doprovodných prvků lze považovat za limitní pro stanovení obou chemických species železa v roztoku. Relativní chyba stanovení Fe^{2+} a Fe^{3+} v přítomnosti výše uvedených iontů přechodných kovů vzrostla, ale nepřesáhla 2 %, což je přijatelné pro většinu běžných analytických postupů. To je zlepšení vzhledem k původní práci¹⁹, kde bylo konstatováno, že ionty Co^{2+} a V^{4+} ruší stanovení v přítomnosti 1,10-fenanthrolinu pravděpodobně v důsledku vzájemných redoxních reakcí.

Dále bylo zkoušeno, zda je navržená metoda vhodná pro stanovení forem železa v minerálních vodách⁵. Jako vzorky bylo vybráno 5 druhů minerálních vod lišících se výrazně svým chemickým složením (tabulka IV), které byly obohaceny známým přídatkem Fe^{2+} a Fe^{3+} . Ačkoliv je z minerálních vod před stáčením odstraněno železo, výsledky jejich chemických analýz deklarují přítomnost iontů Fe^{2+} (např. Rudolfův pramen $12,32 \text{ mg.l}^{-1}$, Vincentka $3,81 \text{ mg.l}^{-1}$). Výsledky stanovení i s obsahem ostatních interferujících iontů jsou uvedeny v tab. IV. Stanovení byla provedena opakovaně (4×) a relativní směrodatná odchylka stanovení nepřekročila 4 % pro oba ionty. Byly provedeny testy na systematickou chybu (Grubsův test, Studentův *t*-test) a testování hypotéz potvrdilo, že navržená analytická metoda není zatížena systematickou chybou. Stanovení není možné provést pouze v minerálních vodách s extrémně vysokým obsahem hořčnatých iontů (Šaratica $2943,8 \text{ mg.l}^{-1}$, Zaječická hořká $5105,1 \text{ mg.l}^{-1}$), kdy se po přidavku činidla tvoří sraženiny.

Závěr

V předložené práci byly navrženy dvě spektrofotometrické metody pro simultánní stanovení iontů Fe^{2+} a Fe^{3+} s následným vyhodnocením experimentálních dat s použitím ANN. Metody jsou vhodné pro stanovení chemických species železa v různých vzorcích (slitiny, podzemní vody a jiné vzorky životního prostředí) v přítomnosti iontů jiných přechodných kovů (Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}). Rychlé a jednoduché spektrofotometrické stanovení poskytuje přesné výsledky (relativní směro-

datná odchylka do 4 %), které nejsou zatíženy systematickou chybou. Metoda může být použita např. pro terénní stanovení obou forem železa ve vzorcích vod.

Tato práce byla podporována granty GA ČR (grant 203/02/1103) a FRVŠ 522/2003/F6a.

LITERATURA

1. Templeton D. M., Ariese F., Cornelis R., Danielsson L.-G., Muntau H., van Leeuwen H. P., Lobinski R.: *Pure Appl. Chem.* 72, 1453 (2000).
2. Ure A. M., Davidson C. M. (Eds.): *Chemical Speciation in the Environment*. Blackwell Science, Oxford 2002.
3. Cornelis R. (Ed.): *Handbook of Elemental Speciation: Techniques and Methodology*. Wiley, Chichester 2003.
4. Buffle J.: *Complexation Reactions in Aquatic Systems. An Analytical Approach*. Ellis Horwood, Chichester 1990.
5. Pitter P.: *Hydrochemie*, str. 102. Vydavatelství VŠCHT, Praha 1999.
6. Kvasnička V., Beňušová L., Pospíchal J., Farka I., Tiňo P., Král A.: *Úvod do teorie neuronových sítí*. IRIS, Bratislava 1997.
7. Zupan J., Gasteiger J.: *Anal. Chim. Acta* 248, 1 (1991).
8. Gasteiger J., Zupan J.: *Angew. Chem., Int. Engl. Ed.* 32, 503 (1993).
9. Zupan J., Gasteiger J.: *Neural Networks in Chemistry and Drug Design*. Wiley-VCH, New York 1999.
10. Zezula L.: *Diplomová práce*. Masarykova univerzita, Brno 1999.
11. Bos M., Bos A., van der Linden W. E.: *Analyst* 118, 323 (1993).
12. Havel J., Lubal P., Farková M.: *Polyhedron* 21, 1375 (2002).
13. Ventura S., Silva M., Perez-Bendito D., Hervas C.: *Anal. Chem.* 67, 1521 (1995).
14. Ventura S., Silva M., Perez-Bendito D., Hervas C.: *Anal. Chem.* 67, 4458 (1995).
15. Havel J., Peña-Mendéz E. M., Rojas-Hernández A., Doucet J.-P., Panaye A.: *J. Chromatogr.* 793, 117 (1998).
16. Dohnal V.: *Chem. Listy* 92, 669 (1998).
17. Massart D.L. (Ed.): *Chemometrics: A Textbook*. Elsevier, Amsterdam 1988.
18. Zolgharnein J., Abdollahi H., Jalfarifar D., Azimi G. H.: *Talanta* 57, 1067 (2002).
19. Safavi A., Abdollahi H.: *Microchem. J.* 63, 211 (1999).
20. Perůtka J., Havel J., Jančář L.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 59, 1951 (1994).

M. Holbová and P. Lubal (*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science, Masaryk University, Brno*): **Simultaneous Spectrophotometric Analysis of Fe²⁺ and Fe³⁺ Ions**

Two new procedures for simultaneous spectrophotometric analysis of ferrous and ferric ions utilizing their different reactivities to a selective reagent (gallic acid) and/or reagent mixture (5-sulfo-salicylic acid and 1,10-phenanthroline) were developed. The measured ex-

perimental data are treated by Artificial Neural Network. The concentration ranges used were 0.5–4.0 mg.l⁻¹ (Fe²⁺) and 1.0–4.0 mg.l⁻¹ (Fe³⁺) for the determination with gallic acid and 5.0–30.0 mg.l⁻¹ (both ions) for the determination with the reagent mixture. It was demonstrated for the latter method that transition metal cations (Co²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺) do not interfere and the method can be used for iron speciation analysis of Czech mineral waters. The proposed methods give precise (RSD < 4 %) and accurate results.

ZPRÁVY

Soutěž o cenu firmy Merck 2005

Ve dnech 14. a 15. února 2005 proběhl na katedře analytické chemie Přírodovědecké fakulty Masarykovy Univerzity v Brně již 8. ročník soutěže o nejlepší studentkou vědeckou práci v oboru analytické chemie o cenu firmy Merck organizované ve spolupráci s odbornou skupinou analytické chemie České společnosti chemické. Rekordní počet účastníků (19 studentů z pěti vysokých škol: Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze, Přírodovědecké fakulty Masarykovy Univerzity v Brně, Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice, Vysoké školy chemicko-technologické v Praze a Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci) svědčí o rostoucím zájmu o tuto soutěž. Odborná porota měla nelehký úkol vybrat z těchto velmi kvalitních prací ty nejlepší. První místo získala Markéta Ryvolová z katedry analytické chemie Přírodovědecké fakulty Masarykovy Univerzity v Brně za práci „Derivatizace peptidů a proteinů fluorescenčními barvivy“. Druhé místo obsadila Petra Vyskočilová z katedry analytické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého za práci „Studium buněčných modelů pomocí analytických metod a diagnostika metabolických defektů“ a na třetím místě se umístil Václav Ranc, rovněž z katedry analytické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého, s prací „Analýza chirálních látek metodou FIA-EIS-MS/MS“. Vzhledem k vysoké úrovni soutěžních prací se porota rozhodla udělit zvláštních cenu poroty Michaele Galiové, Veronice Možné a Alici Staňkové z katedry analytické chemie Přírodovědecké fakulty Masarykovy Univerzity v Brně za soubor prací z oblasti spektroskopie s laserem indukovaným mikroplasmatem.

Soutěžící na prvním až třetím místě získali rovněž celoroční předplatné časopisu Chemické listy a všem účastníkům soutěže bylo díky vysoké kvalitě jejich prací nabídnuto jejich publikování v tomto časopise. Prezento-



zleva: Markéta Ryvolová, Mgr. Zdeněk Haváč – zástupce fy Merck, spol. s r.o., Petra Vyskočilová a Václav Ranc

vané příspěvky, výsledky a fotodokumentace ze soutěže jsou umístěny na adrese <http://www.chemi.muni.cz/~analytika/cm0.htm>. Za dokonalou organizaci soutěže i vytvoření příjemné atmosféry si zaslouží poděkování celý tým organizátorů v čele s prof. RNDr. Viktorom Kanickým, CSc.

V roce 2006 se bude v pořadí již devátá soutěž o cenu firmy Merck konat na Přírodovědecké fakultě Univerzity Palackého v Olomouci. Uzávěrka přihlášek do soutěže bude 30.11.2005, abstrakta prací bude třeba zaslat elektronickou poštou organizátorům soutěže do 20. prosince 2005. Další informace lze získat na adrese Barrek@natur.cuni.cz.

Jiří Barek