

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA JADERNÁ A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÁ

KATEDRA JADERNÉ CHEMIE



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Studium degradace organických látek v alkalickém prostředí

Autor: Jan Svoboda

Vedoucí práce: Ing. Barbora Drtinová, PhD.

Praha, 2022

vložit Zadání práce

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci vypracoval samostatně a použil pouze podklady uvedené v příloženém seznamu.

V Praze dne

.....
Podpis

Poděkování

Děkuji zejména Ing. Barboře Drtinové, PhD. za vedení mé bakalářské práce, obrovskou trpělivost a vstřícnost při konzultacích. Rovněž chci poděkovat RNDr. Martinu Vlčkovi, PhD. za výstižné připomínky, doc. RNDr. Jánů Kozempelovi, PhD. a Ing. Janě Kittnerové za cenné rady a pomoc.

Název práce: **Studium degradace organických látek v alkalickém prostředí**
Autor: Jan Svoboda
Obor: Jaderná chemie
Druh práce: Bakalářská práce
Vedoucí práce: Ing. Barbora Drtinová, PhD.
Katedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská,
České vysoké učení technické v Praze

Abstrakt: Nosným tématem práce je popis degradačních procesů radiolýzy a alkalické hydrolyzy polymerních struktur. Konkrétně se jedná o součást radioaktivních odpadů KNiFC PAN (anorganický komplex schopný výměny iontů vázaný v patrici polyakrylonitrilu) a komerční plastifikátor CX Isoplast 531, který je součástí cementových obalů právě radioaktivních odpadů. Vzorky byly připraveny na KJCH, ozařování probíhalo v ozařovně CVŘ. K analýze vzorků byly zvoleny dvě analytické metody infračervená spektrometrie a hmotnostní spektrometrie.

Klíčová slova: radioaktivní odpad, degradace, organický materiál, úložiště, polymery

Výzkum vedoucí k těmto výsledkům byl financován z programu Evropské unie pro výzkum a inovace Horizont 2020 na základě grantové dohody č. 847593 (EURAD-CORI). Výstup byl vytvořen za finanční účasti SÚRAO (SO2020-017).

Okomentoval(a): [BD1]: [Zajímá](#)

Title: **Study of organics degradation in an alkaline environment**

Author: Jan Svoboda

Abstract: The main theme of the thesis is the description of the degradation processes of radiolysis and alkaline hydrolysis of polymer structures. Specifically, it is a part of radioactive waste KNiFC PAN (an inorganic complex capable of ion exchange bound in a polyacrylonitrile matrix) and the commercial plasticizer CX Isoplast 531, which is part of the cement packaging of radioactive waste. The samples were prepared at KJCH, irradiation took place in the CVŘ radiation room. Two analytical methods, infrared spectrometry and mass spectrometry, were chosen to analyze the samples.

Key words: Radioactive waste, degradation, organics, disposal, polymers

Okomentoval(a): [BD2]: Doplnit!

The research leading to these results has received funding from the European Union's Horizon 2020 Innovation Programme under grant agreement n° 847593 (EURAD – CORI). The output was created with financial participation of SÚRAO (Czech Radioactive Waste Repository Authority) (SO2020-017).

Obsah

Úvod.....	1
Teoretická část.....	2
1 Radioaktivní odpad	2
1.1 Nakládání s RAO	2
1.2 Cementové materiály využívané při nakládání s RAO.....	7
1.3 Organické složky RAO	12
2 Vliv hydrolyzy a radiolýzy na organické polymery	15
2.1 Hydrolyza organických látek	15
2.2 Radiolýza organických látek	17
Experimentální část	21
3 Použité analytické metody	21
3.1 Infračervená spektrometrie	21
3.2 Hmotnostní spektrometrie.....	24
4 Vzorky	28
5 Diskuse a výsledky	33
5.1 FT-IR PAN, KNiFC PAN.....	33
5.2 FT-IR Plastifikátor CX Isoplast 531	40
5.3 MS Plastifikátor CX Isoplast 531	42
Závěr.....	47
Zdroje	48
Seznam obrázků	Chyba! Záložka není definována.

Úvod

Bezpečné nakládání s radioaktivním odpadem a vyhořelým jaderným palivem je velké nejen vědecké, ale i celospolečenské téma. Ukazuje se, že z dlouhodobého hlediska je jednou nejlepších cest, jak tento problém zvládnout, využití hlubinných úložišť. Nejbližší realizaci tohoto konceptu je Finsko se svým projektem Onkalo, jehož uvedení do provozu se předpokládá v roce 2023. V České republice je rovněž plánována výstavba podobného komplexu. Stejně jako ve Finsku má být použit švédský koncept úložiště KSB-3.

Katedra jaderné chemie se účastní společného evropského programu EURAD, jehož cílem je sdílení vědeckých, technických a organizačních poznatků jednotlivých účastníků právě na poli bezpečného nakládání s radioaktivními látkami. Úkoly řešené KJCH jsou součástí dílčího WP3 CORI (Cement-Organic-Radionuclide-Interactions). V předkládané bakalářské práci je zkoumána degradace organických látek, které jsou předmětem zájmu v Tasku 2. Studované organické látky lze rozdělit do dvou skupin. Do první se řadí organická aditiva, která jsou obsažena v cementové matrici (betonu). Jako zástupce této skupiny byl vybrán superplastifikátor CX Isoplast 531. Druhou skupinu tvoří látky, které jsou přímo součástí nízké a středněaktivního odpadu. Zde se jedná konkrétně o sorbent KNiFC-PAN.

V teoretické části je přiblížena problematika nakládání s radioaktivními odpady a samotný koncept hlubinného úložiště. Dále je popsána struktura a složení studovaných organických látek, jejich příprava a použití. Poslední kapitola teoretické části se věnuje změnám ve struktuře organických látek vyvolaných ozařováním a hydrolýzou ve vodném prostředí.

V experimentální části je diskutována degradace obou organických látek, tedy plastifikátoru i sorbentu vlivem radiolýzy a hydrolýzy. K analýze byly použity dvě instrumentální metody, konkrétně hmotnostní a infračervená spektrometrie.

Teoretická část

1 Radioaktivní odpad

Zákon 263/2016 Sb. definuje radioaktivní odpad (RAO) jako „věc, která je radioaktivní látkou nebo předmětem nebo zařízením ji obsahujícím nebo jí kontaminovaným, pro kterou se nepředpokládá další využití a která nesplňuje podmínky stanovené zákonem pro uvolňování radioaktivní látky z pracoviště.“ [1] Laicky řečeno se jedná o nebezpečný odpad, který obsahuje radioaktivní materiál. Existuje mnoho rozličných odvětví lidské činnosti, kde dochází ke vzniku RAO. Jedná se např. o zemědělství, výzkum a vývoj, medicínu (diagnostika a radiologie) a energetiku. Pokud je zdrojem odpadu jaderná elektrárna hovoříme o provozním či energetickém odpadu. Odpad ze zbylých zdrojů, tedy přibližně pětina celkového množství, je pak nazýván odpadem institucionálním. Mezi významnými producenty RAO v ČR jsou energetická skupina ČEZ, a. s., majitel a provozovatel jaderných a elektráren, a výzkumná organizace ÚJV Řež, a. s.

Dle aktivity (vyhláška 307/2002 Sb.) je možné RAO rozdělit do tří základních kategorií: nízko, středně a vysoce aktivní. Dále existují i tzv. přechodné odpady, do kterých spadají takové odpady, které mají po určité době skladování (maximálně však 5 let), aktivitu menší, než je uvolňovací úroveň. Nízko a středně aktivní odpad se dělí na dvě podskupiny. Krátkodobé odpady obsahují pouze radionuklidy s poločasem rozpadu kratším než 30 let. Za přítomnosti radionuklidů s poločasem rozpadu delším než 30 let pak hovoříme o odpadech dlouhodobých. Hodnotu 30 let je nutno brát jako orientační. Vysoceaktivní odpady na rozdíl od středněaktivních mají již takovou aktivitu, že během jejich skladování musí být zohledněno teplo, které generují.

Specifickou kategorií je pak vyhořelé palivo z jaderných elektráren (VJP). Je na něj pohlíženo jako na možnou surovinu použitelnou k dalšímu zpracování. A tedy dokud jej jeho vlastník nebo dozorcí orgán neprohlásí za RAO, tak jej za odpad považovat dle legislativy nelze. [1,2]

1.1 Nakládání s RAO

Díky své nebezpečnosti je RAO potenciální hrozbou pro životní prostředí, a proto je k němu třeba přistupovat s velkou opatrností. Historicky se s jaderným odpadem nakládalo různorodě. Jedna z využívaných metoda bylo ukládání nízkoaktivního odpadu do moře. Odpad byl umístěn

do kovových kapslí, které byly následně zality do betonu, případně do asfaltu a celý soubor byl nakonec umístěn na mořské dno. Tento postup byl na různých místech světa praktikován od konce 2. světové války až do 90. let 20. století. Ukládání RAO do moře bylo ukončeno zejména kvůli možným dopadům na ekosystém. V organismech vyskytujících se v blízkosti obalových souborů byla zjištěna zvýšená hodnota radionuklidů, zejména cesia a plutonia. [3]

Manipulace s RAO, se odvíjí zejména od jeho aktivity. Lze uvažovat rozdělení do tří kategorií: přechodný, nízko a středně aktivní a vysoce aktivní odpad.

Přechodné odpady

Přechodné odpady jsou ponechány po potřebnou dobu v tzv. vymíracích komorách, kde se jejich aktivita sníží na uvolňovací úroveň a dále je možné s nimi pracovat obdobně jako s komunálním odpadem.

Nízko a středně aktivní odpady

Nízkoaktivní a středně aktivní odpad zahrnuje většinu RAO. Dosahuje již vyšších úrovní radioaktivity a při jeho skladování je nutné používat opatření jako stínění a obecně dbát vyšší opatrnosti. Díky energii uvolněné z jaderných rozpadů má tento materiál určitý měřitelný tepelný výkon. Ovšem uvolněné teplo je natolik malé, že nemusí být bráno do úvahy při výstavbě skladovacích prostor. Středně aktivní odpad s krátkým poločasem rozpadu může být spolu s nízkoaktivním odpadem uchováván v povrchových úložištích. [2,4]

Vysoce aktivní odpad a vyhořelé jaderné palivo

V případě vysoce aktivního odpadu již vysoká radioaktivita spolu s vyšším tepelným výkonem způsobuje komplikace při manipulaci. Nemůže být umístěn do přípovrchových úložišť, ale je nutné najít jinou metodu likvidace. Předpokládá se, že bude umístěn spolu s VJP do hlubinného úložiště (HÚ). Do budoucna je nutné počítat s nárůstem množství vysoce aktivního odpadu zejména při vyřazování jaderných elektráren na našem území z provozu. Vysoce aktivní odpad rovněž vzniká při přepracování VJP.

V případě VJP byly a stále existují dva přístupy, jak s tímto materiálem nakládat. V prvním případě je snaha vyhořelé palivo přepracovat, tak aby se dalo znovu použít. Příkladem mohou

být paliva MOX a RepU. Výsledkem tohoto snažení je vytvoření tzv. uzavřeného palivového cyklu, kdy je vstupní surovina po použití opakovaně recyklována, což přináší mnohá pozitivita. Technologicky se ovšem jedná o velmi náročný a ekonomicky poměrně nákladný děj. Avšak i během tohoto procesu vzniká určité množství vysoce a středně aktivních odpadů, které není možné dále zpracovat a je nutné je bezpečně uskladnit. Mezi země, které aktivně palivo přepracovávají, nebo recyklované palivo využívají, se řadí Francie, Ruská federace, Velká Británie a Japonsko. [4,5] Druhou cestou je tzv. otevřený palivový cyklus, kdy je vyhořelé palivo považováno za odpad a nepředpokládá se, že bude později znovu použito. Většinově přijímané řešení tohoto problému spočívá v uložení vyhořelého paliva do HÚ. Tímto směrem se krom Finska, Švédska a USA vydala i Česká republika. [1].

V rámci Evropy se již objevila myšlenka vybudování společného HÚ, ale naráží na legislativní i politické problémy. České zákony (zákon 263/2016 Sb.) fakticky nezakazují vývoz RAO a vyhořelého paliva mimo území ČR, ovšem praktická realizace je značně komplikovaná. Protistrana by musela vydat souhlas k dovozu, což by pravděpodobně vyvolalo silný společenský a politický odpor. Z těchto důvodů není možné se spoléhat na okolní státy a je nutné vybudovat zařízení, která v dlouhodobém horizontu zajistí bezpečné uskladnění RAO vzniklých na našem území.

Vyhořelé jaderné palivo je prozatím skladováno v meziskladu v Dukovanech. Pokud ČR v budoucnu nezmění svůj postoj a nerozhodne se palivo nebo jeho část přepracovávat, pak je v plánu vyhořelé palivo uskladnit v HÚ. Je vhodné připomenout, že i kdyby byla zvolena cesta přepracování paliva, nutností výstavby HÚ se nelze vyhnout. [1,2]

Úložiště RAO

Odpovědným orgánem za všechna úložiště RAO na našem území je SÚRAO (Správa úložišť radioaktivních odpadů), jež momentálně provozuje 3 přípovrchová úložiště. Jedná se o ÚRAO Bratrství u Jáchymova, kde se ukládají odpady, které obsahují pouze přírodní radionuklidy, a ÚRAO Richard poblíž Litoměřic, v němž se skladují zbylé institucionální odpady, Oba tyto komplexy jsou bývalými doly. Provozní odpad z jaderných elektráren je přechováván v ÚRAO Dukovany, zabezpečeném skladu umístěném přímo v areálu jaderné elektrárny.

V ČR se v současnosti největší pozornost věnuje projektu HÚ, které má být uvedeno do provozu v roce 2065. Ve světě jsou nejbližší zprovoznění HÚ skandinávské země Finsko a Švédsko. Poslední testy probíhají na finském projektu Onkalo. Předpokládá se, že komerční provoz bude zahájen kolem roku 2023. Toto úložiště vychází technicky ze švédského konceptu KBS-3, jenž má být vzorem i pro projekt HÚ v ČR. [4]

V prosinci 2020 došlo k předvýběru 4 vhodných lokalit pro vybudování HÚ, konkrétně se jedná o Březový potok, Janoch, Hrádek a Horku. Nejpozději v roce 2030 by z těchto lokalit měly být na základě dalších průzkumů vybrány 2 – finální a záložní. Doba vlastní výstavby úložiště je odhadovaná na 15 let, a tedy zahájení stavby je plánováno na rok 2050. Je otázkou, zda budou termíny dodrženy, jelikož značné problémy působí odpor místních obyvatel a rozporuplný postoj vládních institucí a odpovědných úřadů.

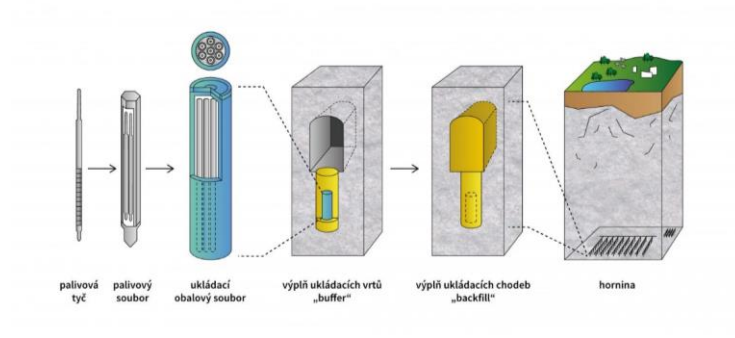
Situace se významně změnila v roce 2022, v němž byla jaderná energie zařazena do taxonomie Evropské unie. V rámci taxonomie má jaderná energetika splnit kritérium maximální bezpečnosti a snížení objemu produkce jaderného odpadu při dosažení co nejvyšší míry recyklace. Výstavba a provozování HÚ je v taxonomii jednou ze zásadních podmínek s termínem zahájení provozu již v roce 2050. Je ovšem otázkou, do jaké míry bude tento požadavek vymáhaný. [6]

Dle plánů SÚRAO by samotné HÚ mělo být velmi odolné. Jedná se o systém tunelů a šachet umístěných 500 m pod zemským povrchem v horninovém žulovém masívu, jehož úkolem bude zamezit úniku radionuklidů do okolního prostředí. Předpokládaná životnost úložiště je odhadována na dobu 100 000 let. Po technické stránce HÚ využívá multibariérového systému, který bude obsahovat 2 základní typy bariér.

Prvním typem bariér jsou umělé, lidmi vybudované bariéry inženýrské. Jedná se o kovové ukládací soubory, cementové matrice, či zvětrané čedičové horniny, zejména bentonit. Jednotlivé bariéry se vzájemně doplňují a jako celek vytvářejí velmi kvalitní izolační vrstvu s životností několika set až tisíců let.

Hlavní motivací pro výstavbu HÚ je uložení vysoceaktivního odpadu a zejména VJP. To představuje pro životní prostředí značné riziko, a to v řádu tisíců let. Tomu odpovídá i vysoká kvalita zabezpečení, která je v HÚ použita. O finální podobě HÚ se nadále diskutuje, ale jeden

z možných scénářů je následovný. Vyhořelý palivový soubor je vložen do kovového ukládacího obalového souboru. Místo pro uložení souboru je připraveno následovně. Do horniny je vyvrtán ukládací vrt, který je vyplněn těsnicí a tlumicí bariérou (tzv. buffer). Do takto připraveného prostoru je vložen ukládací obalový soubor. Po čase je i samotná chodba, kde se ukládací vrty vyskytují, vyplněna další bariérou (tzv. backfill), viz Obr. 1. Vhodným materiálem pro buffer i backfill je bentonit. Jedná se o relativně běžnou přírodní látku, která má dobré těsnicí a sorpční vlastnosti. Má schopnost vázat vodu, a proto se využívá jako výplň chodeb. Jeho úkolem je zabránit proniknutí podzemní vody k samotnému RAO. [7]



Obr. 1 Schéma ukládání VJP do hlubinného úložiště (SÚRAO)

S inženýrskými bariérami se lze setkat nejen v HÚ, ale naopak jsou využívány ve všech provozech, kde je RAO skladován. Například nízko a středně aktivní kapalný institucionální odpad je nejprve zafixován v cementovém materiálu (betonu) a následně umístěn do 100L plechového sudu. Ten je vložen do 200L sudu a prostor mezi nimi je vyplněn betonem. Povrch většího sudu je z obou stran pozinkován a vnější strana je navíc opatřena antikoročním nátěrem. Takto vzniklý soubor je zaevidován a umístěn v závislosti na svém obsahu do ÚRAO Richard, případně do ÚRAO Bratrství. U nízko a středně aktivních kapalných provozních odpadů je situace obdobná. Rozdíl spočívá ve způsobu solidifikace provozních odpadů. V tomto případě se nevyužívá cementace, nýbrž bitumenace, tedy proces fixace kapalin do asfaltové matrice. [8] Soubory s provozním (energetickým) odpadem se ukládají v ÚRAO Dukovany. V budoucnu

po naplnění kapacity současných úložišť budou některé výše zmíněné RAO ukládány do vymezeného prostoru v HÚ.

Další ochranou je bariéra přírodní, tedy samotná hornina, ve které je celá stavba vybudována. Funguje jako samostatná izolační vrstva, která vlastní úložiště od okolního prostředí. Hornina i celá lokalita musí splňovat několik základních požadavků. V celé lokalitě by se neměla objevovat zemětřesení a neměla by zde probíhat sopečná činnost. Případné seismické děje v oblasti by mohly vést až ke zhroucení celého komplexu. Tyto jevy jsou na území ČR nepravděpodobné, nejproblematičtější je tak přítomnost spodní vody i povrchových vodních zdrojů v dané lokalitě. [5]

Klíčovým faktorem pro úspěšné oddělení radionuklidů od životního prostředí je zamezení přístupu vody k obalovým souborům. Jelikož voda může způsobovat korozi jejich kovových povrchů, vymývat radionuklidy a umožňovat jejich migraci. Z tohoto důvodu je snaha budovat úložiště v místech s malým množstvím spodní vody a zároveň vytvářet hydroizolační vrstvy. Pokud však již dojde k narušení palivových souborů a kontaktu vody a radionuklidů, je vhodné vědět k jakým procesům může docházet a do jaké vzdálenosti mohou produkty těchto procesů migrovat. Díky simulování těchto situací je možné odhadnout případné dopady na životní prostředí.

Jednou z možností izolace radionuklidů od okolního prostředí je použití cementových materiálů. Jejich velkou předností je nízká cena a snadná dostupnost, a zároveň jsou jejich vlastnosti relativně dobře prozkoumány.

1.2 Cementové materiály využívané při nakládání s RAO

Cementové materiály budou v HÚ plnit dvě základní funkce. Budou z nich vybudovány konstrukční prvky úložiště a zároveň budou součástí již zmíněných inženýrských bariér. Cement je hydraulický pojivový materiál ve formě jemného prášku, který po smíchání s vodou postupně tvrdne na hydratovanou cementovou pastu (HCP). Jev, který má za následek ztvrdnutí cementové pasty, se nazývá hydratace cementu. Jedná se o velmi komplikovaný proces, který zahrnuje poměrně velké množství reakcí. Dodnes nebyly všechny mechanismy kompletně prozkoumány. Hydratace probíhá nezávisle na okolním prostředí i pod vodou, bez přítomnosti vzduchu. Problematické však může být tuhnutí cementových směsí při nízkých teplotách, kdy

může docházet k popraskání a drobení materiálu. [9,10] Nejhojněji využívaná forma cementu v HÚ se nazývá cementový beton. Beton patří mezi jeden z nejvíce používaných konstrukčních materiálů na světě. Vzniká přidáním kameniva, písku a případně dalších aditiv k ještě vlhké směsi cementu a vody. Beton vykazuje oproti samotné hydratované cementové pastě větší mechanickou odolnost. Jeho vlastnosti jsou do značné míry ovlivněny nejen typem cementu – pojiva, ale i velikostí zrn použitého kameniva – plniva [11].

Při výrobě cementu je základní surovinou vápenc (uhličitan vápenatý). Při jeho termickém rozkladu – kalcinaci dochází ke vzniku oxidu vápenatého a oxidu uhličitého. Během vypalování se k vápenci přidávají jílové a břidlicové horniny, které se samy rozkládají na oxidy křemíku, hliníku, železa atp. Takto vzniklá směs je rozemleta a následně vypálena v peci při 1400 °C. Jednotlivá zrna se spékají dohromady a postupně vytvářejí tzv. slínkové minerály (alit, belit a další). Po vychladnutí je slínek spolu se sádrovcem (dihydrát síranu vápenatého) a dalšími látkami rozmělněn na prach. [12] Principem tvrdnutí cementové pasty je pak v podstatě navázání molekul vody na přítomné oxidy za vzniku hydratovaných produktů. Jednotlivé hydratované molekuly postupem času krystalizují a spojují se v jednodlitou masu. Proces hydratace je časově náročný. Největší nárůst pevnosti probíhá v prvních 4 týdnech, poté se tempo růstu zpomaluje. Době pomalého nárůstu pevnosti se říká dozrávání.

Jak již bylo naznačeno, pojivová složka cementu, a tedy i betonu – slínek je složen z mnoha minerálů. Mezi nejvýznamnější z nich řadíme následující čtveřici:

- trikalciumpsilikát $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (minerál alit)
- dikalciumpsilikát $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (minerál belit)
- tetrakalciumaluminátferit $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (minerál celit)
- trikalciumaluminát $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$

Vyjma slínku a sádrovce jsou do cementu přidávány další látky – příměsi. Mezi ně patří mimo jiné hutnická struska, pucolán či křemičitý a vápenatý popílek. Výsledné vlastnosti cementu jsou pak dány zejména poměrem všech výše zmíněných surovin.

Složení a kvalitu cementu definuje evropská směrnice ČSN P ENV 197-1. Ta rozděluje cement do 5 základních kategorií právě dle poměru jednotlivých složek v cementu obsažených:

- CEM I Portlandský cement
- CEM II Portlandský směsný cement
- CEM III Vysokopecní cement
- CEM IV Pucolánový cement
- CEM V Směsný cement

Velké množství cementového materiálu má být v HÚ využito zejména k utěsnění prostor obklopujících ochranné soubory se středně aktivním odpadem. Stejně tak je pomocí cementového materiálu fixován právě nízko a středně aktivní odpad. V případě narušení vnějších bariér dojde ke kontaktu podzemních vod s cementovou maticí. Výsledný roztok vzniklý vylouhováním zásadotvorných látek obsažených v cementu (vápenaté ionty atp.) bude mít silně alkalické pH až 13,5. Takto silně alkalické prostředí významně ovlivňuje procesy v něm probíhající. Dochází ke zpomalení koroze kovových souborů, změně rychlosti migrace radionuklidů atd. Negativním efektem je zvýšení pórovitosti cementu usnadňující difúzi radionuklidů. Vysoké pH v okolí cementových materiálů navíc zhoršuje vlastnosti bentonitové tlumící vrstvy. Právě kvůli této kontraindikaci se nepředpokládá použití cementových bariér poblíž bentonitu. [13]

V technické praxi jsou do cementu, případně betonu, přidávány chemické látky tzv. aditiva, která mají vliv jak na jejich finální vlastnosti, tak i na samotnou přípravu. Jedná se o minoritní komponenty obvykle dohromady tvořící méně než 5 % celkové hmotnosti materiálu, přesto jejich vliv je zcela zásadní. Dle funkce je dělíme na látky stabilizační, plastifikační, měnící rychlost tuhnutí a tvrdnutí, provzdušňující, zpeňující, biocidní, expanzní, hydrofobizační atp. [9]

Plastifikátory a superplastifikátory

Plastifikátory a superplastifikátory do betonu (P, SP) jsou chemická aditiva, jejichž hlavním úkolem je snížení spotřeby vody při míchání cementových materiálů. V češtině jsou tyto látky někdy označovány jako změkčovadla. [9]

Mechanismus fungování P a SP je následující. Za běžných okolností působí mezi dispergovanými cementovými částicemi v roztoku přitažlivé síly. Díky tomu dochází k jejich

Okomentoval(a): [BD3]: Ověřit termin. Pokud se podíváte na aktuální vizualizace HÚ, je tam oblast označená VAO, tedy vysokoaktivní odpad. Na SÚRAO používáme VAO/SAO, ale o nízkoaktivním odpadu se v souvislosti s HÚ nikdo nebaví!

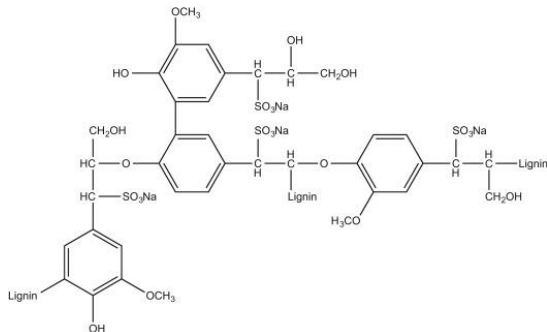
shlukování a tvorbě aglomerátů, které jsou odpovědné za zvyšování viskozity betonu již během jeho míchání. Tento proces je nežádoucí, jelikož limituje samotnou manipulaci s betonem. Na jeho vyvážení je nutné do směsi přidávat více vody. Přídavkem P a SP jsme schopni předčasné tuhnutí omezit. Starší generace plastifikátorů fungovala na principu elektrostatického odpuzování mezi částicemi. Nabité části P a SP se adsorbovaly na opačně nabitým povrchu cementu. Stejně nabité povrchy cementových zrn se pak působením elektrostatických sil odpuzovaly. Nejnovější generace P a SP fungují odlišně. Specifická struktura molekul plastifikačních látek zajistí, že záporně nabitě atomy hlavního řetězce interagují s kladně nabitým povrchem cementových zrn a postupně se něj navazují. Nenabitě vedlejší řetězce fungují jako fyzická bariéra mezi jednotlivými zrny. Poté v obou případech začnou zrna chemicky interagovat s vodou – hydratovat se a v prostoru mezi nimi dojde k tvorbě krystalů a spustí se reakce vedoucí k tvrdnutí cementu. [14,15]

Rozdíl mezi plastifikátory a superplastifikátory je v podstatě technického rázu. Plastifikátory jsou schopny snížit množství použité vody v betonové směsi o 5 až 15 %. Superplastifikátory o 15 až 30 %, některé až o 40 %. Toto dělení je pouze přibližné. Užití plastifikačních aditiv není jen ekonomické a ekologické řešení – úspora vody, ale plastifikátory rovněž ovlivňují poměr voda/pojivo, který má poměrně značný vliv na výsledné vlastnosti betonu. [9]

Zkoumaný plastifikátor CX Isoplast 531 je ve formě vodného roztoku a v něm rozpuštěné aktivní složky jsou polykarboxylový ether (PCE) a lignosulfonát (LS).

LS patří k nejdéle používaným plastifikátorům vůbec, jelikož jeho první použití se datuje do 30. let 20. století. LS se získává jako vedlejší produkt při zpracování dřeva a výrobě celulózy. Kromě celulózy dřevní hmota obsahuje i další látky jako je hemicelulóza a zejména lignin. Pro separaci celulózy a ligninu se používá postup zvaný delignifikace. K dřevní kaši se přidávají sířičitanové a hydrogensířičitanové soli a celá směs se zahřeje na teplotu cca 150 °C. Za těchto podmínek dojde k fragmentaci ligninového řetězce a jeho sulfonaci. Vzniklý lignosulfonát je na rozdíl od celulózy rozpustný ve vodě a může být oddělen filtrací. Takto získaný LS musí být dále upravován, aby byly zlepšeny jeho plastifikační vlastnosti např. dodatečnou sulfonací.

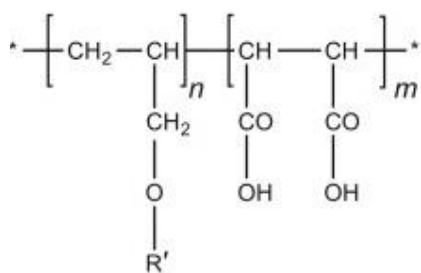
Molekula LS obsahuje značné množství funkční skupin. Karboxylové, sulfonové, hydroxylové a mnoho dalších. Ukázkový vzorec LS je uveden na Obr.2.



Obr. 2 Lignosulfonát

Velkou předností LS je jeho nízká pořizovací cena ve srovnání s moderními plastifikátory. Na druhou stranu pomocí LS je schopen snížit spotřebu vody při míchání cementu pouze o 8–10 %.
[16]

Druhou aktivní složkou zkoumaného produktu je PCE (z angl. poly(carboxylate-ether)). Jedná se o nejmodernější typ plastifikačního činidla, které je dnes běžnou součástí komerčních produktů. Spadá sem velké množství látek, které sdílí podobnou strukturu. Na základní řetězec (akrylát, metakrylát) jsou vázány karboxylové skupiny, případně různě dlouhé vedlejší řetězce. Složení i délka vedlejšího řetězce výrazně ovlivňuje strukturu a tím i vlastnosti polymeru. Vzorec PCE je znázorněn na Obr.3.



Obr. 3 Polykarboxylátový ether

Průmyslově nejhojněji využívaná syntéza tohoto typu plastifikátoru je radikálová kopolymerace. Dochází k přímému spojování monomeru nesoucím karboxylovou skupinu

s monomerem nesoucím vedlejší řetězec. Takto připravené PCE mají funkční skupiny gradientově rozmístěné podél základního řetězce.

Použití PCE i v relativně malém množství snižuje spotřebu vody při míchání betonu až o 25 %. Dále je PCE kompatibilní prakticky se všemi typy cementů a jeho vlastnosti lze poměrně jednoduše přizpůsobit konkrétním požadavkům změnou složení monomerů. [17,18]

1.3 Organické složky RAO

Organický radioaktivní odpad je součástí institucionálních odpadů i provozního odpadu jaderných elektráren. Vzniká například při úpravě radioaktivních vod, dekontaminaci povrchů nebo při zpracování vyhořelého jaderného paliva. Konkrétními složkami organických RAO jsou např. organická rozpouštědla, či gumové izolace. Podstatnou složku institucionálního i energetického RAO tvoří i ionexy.

Polymery nebo jejich směsi mohou tvořit majoritní složku materiálu (buničina, sorbenty), případně mohou být použity ve formě aditiv. V Tab.1 jsou uvedeny vybrané polymery, které se běžně vyskytují v nízké a středně aktivním RAO. [19]

Tab. 1 Polymery přítomné v RAO

Skupina látek	
Chlorpolymery	Polyvinylchlorid, polychlorpren, chlorosulfonovaný polyethylen
Fluorpolymery	Polytetrafluorethylen, polyvinylidenfluorid
Polyakryláty	Polymethylmethakrylát, polyakrylonitril
Ionexy	Styrendivynylbenzenový kopolymer, polyakrylonitrilové ionexy
Polyolefiny	Polyethylen, polypropylen, ethylen-propylenová pryž
Ostatní	Polykarbonát, superplastifikátory, silikony, epoxidová pryskyřice, celulóza

Sorbenty

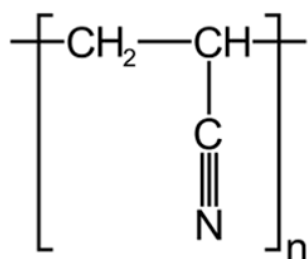
Polymery, jež mají schopnost na sebe vázat jiné látky (atomy, molekuly), se nazývají sorbenty. Existují dva základní mechanismy sorpce. Prvním je absorpce a druhým adsorpce. Při absorpci dochází k asimilaci sorbovaných částic dovnitř sorbentu. Sorbované částice mohou do látky difundovat, případně se v ní mohou úplně rozpustit. Naopak při adsorpci je adsorbát akumulován na povrchu adsorbentu (obecně na rozhraní dvou prostředí) a do vnitřní struktury

sorbentu neproniká. Dle charakteru interakce rozdělujeme adsorpci na fyzikální a chemickou. Fyzikální sorpce je zprostředkována afinitními Van der Wallsovskými silami (coulombickou, disperzní a indukční). Pokud je adsorbát vázán klasickými chemickými vazbami (kovaletními, iontovými, koordinačními), pak hovoříme o chemisorpci. Chemická adsorpce vykazuje oproti fyzikální adsorpci větší pevnost. Vazebné síly jsou silnější než Van der Wallsové síly. Opačným procesem k sorpci je desorpce, při níž dochází k uvolnění navázaných látek.

V jaderném průmyslu se sorbenty hojně využívají např. k separaci radionuklidů, demineralizování vod atp. Jednou z nejvhodnějších metod pro zpracování tohoto typu odpadu (středně aktivní kapalný odpad) je solidifikace. Vhodným postupem se ukazuje být cementace, zatuhnutí sorbentu v cementové matrici. [20]

Zde zkoumaný sorbent je KNiFC (zkr. Potassium Nickel Ferro-Cyanate), hexakynoželezitan draselno-nikelnatý dispergovaný v organické matrici polyakrylonitrilu (PAN).

Samotný PAN je inertní organický polymer. Vzniká radikálovou polymerizací akrylonitrilu. Využití nachází v letectví, v textilním průmyslu. Často se používá jako skelet pro sorbenty. Vzorec PAN je uveden na Obr.4.



Obr. 4 Polyakrylonitril

KNiFC je anorganická komplexní sloučenina, která patří mezi látky schopné iontové výměny – ionexy. Aby mohl být KNiFC využit v sorpčních a separačních kolonách je dispergován na matrici inertního polyakrylonitrilu. Jedná se o čistě technické řešení. Pokud by byl KNiFC umístěn do kolony v práškové podobě, byla by snížena rychlost průtoku kapaliny a celý proces sorpce by byl velmi zpomalen. Stručný popis výměny iontů je následující. Ve vodném prostředí disociuje funkční skupina ionexu (KNiFC) a za určitých okolností může dojít k výměně

kationtu (draselného) za jiný kation z roztoku, tzv. protiont. Takto popsaný mechanismus je platný pro katexy. To, zda k této výměně dojde, závisí na selektivitě ionexu, kterou ovlivňuje několik faktorů: typ protiontu, náboj iontu, pórovitost ionexu a mnohé další. KNiFC vázaný na PAN vykazuje velkou selektivitu vůči cesiu, čehož se využívá například při separaci radionuklidů.

KNiFC lze syntetizovat následujícím způsobem. Ve vodném prostředí je smíchán hexakvano-železnatan draselný s dusičnanem nikelnatým. Poté je KNiFC oddělen od roztoku a vysušen. Dispergace KNiFC do matrice PAN může proběhnout například takto: KNiFC v podobě jemného prášku je přesypán do organického rozpouštědla a celý objem je zahřát na 50 °C. Poté je přidán PAN a směs je míchána několik hodin. Výsledný produkt je zfiltrován. [21, 22]

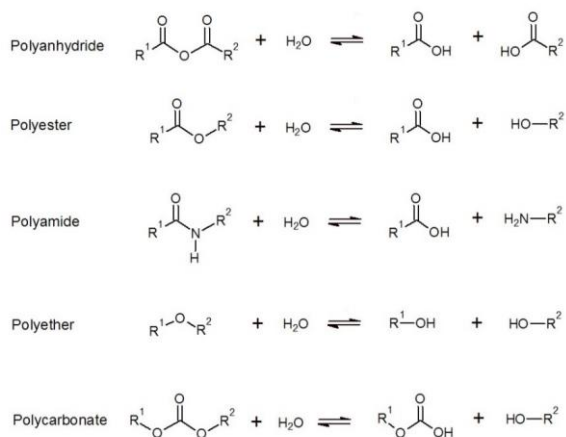
2 Vliv hydrolyzy a radiolýzy na organické polymery

Organické látky včetně polymerů vstupují do různých reakcí, při kterých mohou měnit své složení a strukturu. V této části práce jsou uvedena základní reakční schémata námi studovaných procesů radiolýzy a hydrolyzy a dále jsou uvedeny dopady těchto procesů na polymery obsažené ve zkoumaném sorbentu (PCE, LS) a superplastifikátoru (PAN).

2.1 Hydrolyza organických látek

Hydrolyza je reakcí chemických látek s vodou, kdy dochází k narušení vazeb v molekule a nahrazení vázaného atomu molekulou vody. Častým jevem je rozštěpení sloučeniny na dva nebo více fragmentů. Rychlost a rozsah hydrolyzy je závislý na několika vnějších podmínkách jako je teplota a pH, stejně tak jako na charakteru hydrolyzované molekuly. [23] V prostředí HÚ je vzhledem k cementové matici předpokládáno zásadité prostředí, a proto je další část zaměřena na hydrolyzu alkalickou, viz Cementové materiály používané při nakládání s RAO.

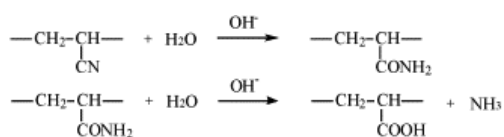
Obecné rovnice hydrolyzy vybraných polymerů jsou uvedeny níže (Obr. 5).



Obr. 5 Obecné rovnice hydrolyzy (upraveno)
<https://polymerdatabase.com/polymer%20chemistry/Hydrolysis.html>

Hydrolyza polyakrylonitrilu

Při hydrolýze PAN dochází k postupné adici vody za přítomnosti hydroxylových iontů na nitrilovou skupinu. V prvním kroku vzniklé iminy jsou značně nestabilní a během relativně krátké doby v řádu několika hodin jejich zastoupení klesá ve prospěch stabilnějších produktů hydrolýzy jako jsou amidy a karboxylové sloučeniny. [24,25] Část reakčního schéma je znázorněna na Obr.6.



Obr. 6 Hydrolýza PAN

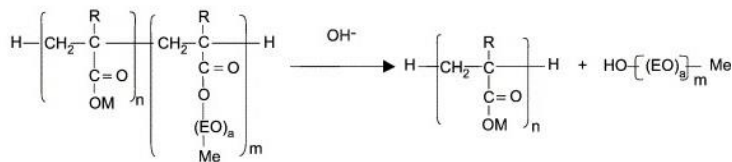
<https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S1383586607001086-fx1.gif>

Obdobné výsledky hydrolýzy PAN jsou uvedeny i v dalších zdrojích [26]. Ve výše zmíněných případech byla hydrolýza provedena v roztoku hydroxidu sodného o různých koncentracích a při rozdílných teplotách. Přesto jsou závěry z jednotlivých zdrojů prakticky totožné. Část nitrilových skupin je hydrolyzována na amidy a další dusíkaté sloučeniny a za konečný produkt reakcí jsou považovány karboxylové kyseliny, případně jejich soli.

Hydrolýza polykarboxylátového etheru a lignosulfanu

Dle [27] je způsob, jakým probíhá hydrolýza PCE v roztoku hydroxidu sodného, značně závislý na pH reakční směsi. Pakliže se pH pohybuje v silně alkalickém prostředí (pH ≈ 13,0 a vyšší), dochází v molekule PCE ke značným strukturálním změnám. Etherový řetězec vázaný na polykarboxylátový skelet esterovou vazbou je odštěpen za vzniku etheru a příslušné soli karboxylové kyseliny. Další hydrolýza těchto produktů není předpokládána. Schematicky je tento proces zachycen na Obr. 7. Stejný zdroj [27] uvádí, že při pH reakční směsi nižší než 12 nejsou pozorovány strukturální změny.

Okomentoval(a): [BD4]: Pokud se týká citace pouze této věty, měla by být před tečkou! Mám pocit, že to máte na více místech, zkuste to opravit.



R = H, Me
 M= Metal
 EO = Oxyethylene
 Me= Methyl

Obr. 7 Hydrolyza PCE (upraveno
<https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S000888460400451X-gr6.jpg>

Vzhledem ke složitosti a velikosti molekuly LS je přesná charakterizace její hydrolyzy poměrně složitá. V alkalickém prostředí je pozorován nárůst hydroxylových skupin v molekule a souběžně s tím pokles molekulové hmotnosti. [28] To je možné vysvětlit štěpením řetězce (esterové, etherové vazby) a adicí/substitucí právě hydroxylové skupiny. Rovněž je zaznamenán pokles, tedy odštěpování sulfonových skupin. [29]

2.2 Radiolýza organických látek

Při interakci ionizujícího záření s látkou dochází k významnému přenosu energie. Mezi primární procesy, které deponovaná energie v ozářené látce vyvolává, patří excitace a ionizace atomů a molekul, případně vznik volných radikálů. Tyto meziprodukty jsou poměrně reaktivní a velmi rychle reagují s okolními molekulami. Může docházet jak k rekombinaci radikálů mezi sebou, tak k reakcím s molekulami matrice, rozpouštědla např. reakce s vodou, se vzdušným kyslíkem atp. [30]

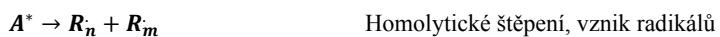
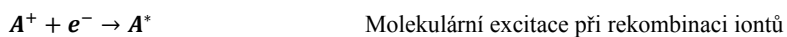
Pro polymery je typické homolytické štěpení, kdy dojde k rovnoměrnému rozdělení kovalentní vazby mezi obě části řetězce (oběma částem případně jeden elektron). Kde konkrétně ke štěpení dojde závisí na struktuře a složení polymeru. Vzniklé radikály se následně účastní celé řady chemických reakcí. Základní schéma radiolýzy polymerů je následující, kdy A je molekula polymeru a R symbol pro radikál.

Primární reakce

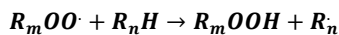
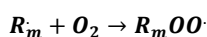


pozn. Dojde-li k excitaci nebo ionizaci molekuly záleží na energii dopadajícího záření a struktuře a složení ozařovaného polymeru.

Následné reakce



Na vzduchu za přítomnosti kyslíku může docházet k oxidaci řetězce, viz následující rovnice:



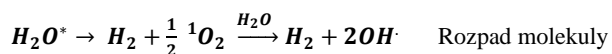
Významným aspektem při ozařování je přítomnost kapalné vody. Zejména v případě, kdy je organická fáze ve vodě rozpuštěná, mohou produkty radiolýzy vody interagovat s molekulami polymerů a ovlivňovat jejich vlastnosti. Základní rovnice radiolýzy vody jsou uvedeny níže [31].

Varianta A

Primární reakce



Následné reakce

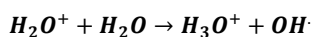


Varianta B

Primární reakce



Následné reakce



Výsledkem radiolýzy polymerů jsou následující jevy:

- rozvětvení a síťování řetězců – výsledek rekombinace polymerních radikálů, vzájemné propojování polymerních řetězců, které může vést až k vytvoření robustní 3D struktury,
- oxidace řetězců – může probíhat díky přítomnosti atmosférického kyslíku, oxidační vlastnosti mají i některé produkty radiolýzy vody,
- zkracování řetězců – tento jev nastává, pokud degradace řetězce převyšuje nad efektem síťování.

Vlivem ozáření dochází ke změně struktury polymerů, což může vést ke změně jejich fyzikálních vlastností. Příkladem jsou změna viskozity roztoku vlivem síťování (gelovatění), případně změna křehkosti nebo poréznosti materiálů. [22, 32]

Radiolýza PAN

Studium radiační stability PAN jako matrice pro různé absorbenty KNiFC, AMP (z angl. Ammonium Molybdophosphate) má na KJCH dlouhou tradici [22, 33]. PAN může být použit jako polymerní matrice i pro jiné sorbenty, např. pro oxid manganičitý [34].

Důsledkem ozařování (gama záření, ^{60}Co zdroj, 50 a 100 kGy) PAN v roztoku je dle [35] snížení počtu nitrilových $\text{C}\equiv\text{N}$ a CH_2 skupin a zároveň navýšení „iminových“ $\text{C}=\text{N}$ skupin, karbonylových $\text{C}=\text{O}$ skupin a rovněž dvojných vazeb mezi uhlíky $\text{C}=\text{C}$, kdy celkový efekt radiolýzy roste s obdrženou dávkou. Tyto výsledky lze vysvětlit oxidací řetězce (radikálová adice rozpuštěného kyslíku za vzniku $\text{C}=\text{O}$) a dehydrogenací nasycených uhlovodíků za vzniku násobných vazeb. Dále se ukazuje, že výše uvedené reakce v kombinaci s ionizujícím zářením (dodanou energií) vedou k zacyklení řetězce za vzniku úseků konjugovaných vazeb $\text{CR}=\text{N}-\text{C}=\text{N}$. Je zajímavé, že cyklické struktury jsou pozorovány i při ozařování svazkem iontů, jak je uvedeno zde. [36]

Radiolýza PCE a LS

Podle [37] je při ozařování (gama záření, ^{60}Co zdroj, 237 kGy) Ca LS (Calcium Lignosulfonate) v roztoku značná část, zdroj uvádí až 90 % molekuly, mineralizována na oxid uhličitý, vodu a příslušné sírany. Dochází k rozštěpení etherových vazeb a odštěpení hydroxylových skupin. Zbývá organická část jsou alifatické a aromatické fragmenty původního řetězce. [38]

Radiolýza PCE není zatím příliš probádané téma a zdrojů, které by popisovali reakční schéma mnoho není. Při ozařování (gama záření, ^{60}Co) nejsou pozorovány žádné signifikantní změny v zastoupení jednotlivých funkčních skupin polymeru v závislosti na obdržené dávce. Na druhou stranu skrze změny molekulové hmotnosti řetězců v souvislosti s obdrženou dávkou je možné usuzovat, že dochází k rozvětvení řetězců a případně až ke crosslinkingu (síťování polymerů). [39]

Experimentální část

3 Použité analytické metody

3.1 Infračervená spektrometrie

Infračervená (IR) spektrometrie patří mezi instrumentální metody chemické analýzy. Spadá do takzvaných nedestruktivních metod, což znamená, že během měření nedochází k poškození vzorku. IR spektrometrii je možné využívat jak ke kvalitativní, tak kvantitativní analýze, ale i k určení chemických vlastností molekul, struktury vzorku, charakteru vazby apod. Pomocí této metody je možné sledovat i průběh reakce. [40] Primární roli ovšem hraje v identifikaci organických molekul.

IR spektra byla měřena na FT-IR spektrometru NICOLET iS50. Měření probíhalo ve střední infračervené oblasti, rozsah spektra činil 4000 až 400 cm^{-1} technikou úplného zeslabeného odrazu, též označovanou zkratkou anglického názvu „Attenuated Total Reflection“ jako ATR, na diamantovém krystalu. Spektra byla zpracována v programu OMNIC 9.

Princip IR spektrometrie

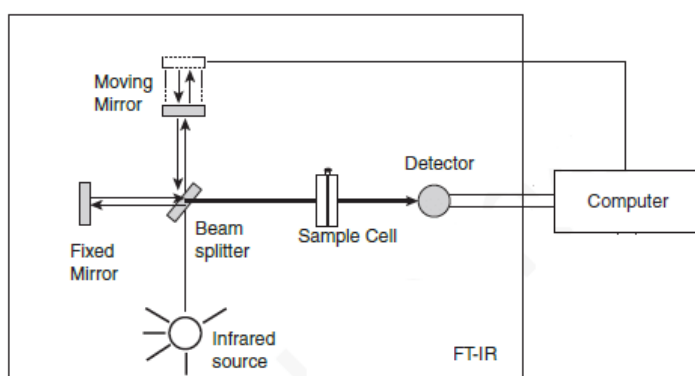
Princip metody spočívá v interakci mezi IR zářením a studovaným vzorkem. Pokud se hovoří o infračerveném záření, jedná se o fotonové záření o vlnové délce 800 nm až 1 mm (tento rozsah je nutné brát jako přibližný, jednotlivé zdroje se mohou částečně odlišovat), kdy se pro analýzu organických látek využívá zejména střední oblast, tedy interval od 2 do 20 μm . V praxi se lze většinou setkat s odlišnou veličinou a to vlnočtem ν . Vztah mezi ním a vlnovou délkou λ je $\nu = 1/\lambda$ [cm^{-1}], kde jako jednotka vystupují reciproké centimetry. Při samotné interakci mezi zářením a látkou nedochází k ionizaci molekuly, jelikož energie záření není dostatečná, ale ke změně rotačních a vibračních stavů. Při interakci tyto změny podléhají pravidlům kvantové mechaniky (kvantové oscilátory), ovšem pro zjednodušení lze využít analogie z klasické mechaniky. Změnu vibračního stavu je možné přiblížit ke zvětšení amplitudy vibrace molekul a změnu rotačního stavu k zrychlení rotace molekuly. Vibrační stavy je možné rozdělit na valenční a deformační. Při deformační vibraci dochází ke změně úhlu mezi atomy. Do této skupiny spadají rovinné deformační vibrace – nůžkové a kyvadlové a mimo rovinné deformační vibrace – vějířové a kroutivé. Valenční vibrace je pak možné rozdělit na symetrické

a antisymetrické. Výsledné vibrace molekul jsou kombinací všech výše uvedených stavů. Jejich jednotlivé příspěvky se ovšem v závislosti na okolnostech různí. [41]

Instrumentace IR spektrometru

Zařízení, které snímá IR spektrum, se nazývá IR spektrometr. V tomto experimentu byl použit interferometrický spektrometr s Fourierovou transformací, tzv. FTIR spektrometr. Skládá se ze zdroje IR záření – keramické tyčinky. Další částí je Michelsonův interferometr, který postupně propouští jednotlivé monoenergetické vlny. Z interferometru směřuje záření přes vzorek do detektoru. Schéma FTIR spektrometru je uvedeno níže (Obr. 8).

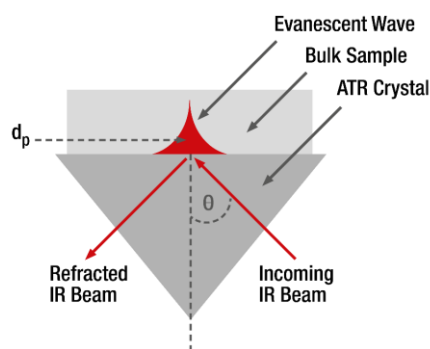
Okomentoval(a): [BD5]: Doplnit nebo vymazat!



Obr. 8 FTIR spektrometr

Infračervený spektrometr nabízí několik rozdílných realizací měření. Jedna z nejrozšířenějších se nazývá technika úplného zeslabeného odrazu, ATR. Je založena na principu úplného odrazu záření na fázovém rozhraní měřeného vzorku a měřícího krystalu, to znamená, že měřící krystal musí být z materiálu s dostatečně vysokým indexem lomu. Měření probíhá následovně. Vzorek je nanesen na krystal. Musí být zajištěno, aby obě prostředí byla v opravdu těsném kontaktu. Poté je na tuto soustavu přiveden paprsek pod takovým úhlem, aby došlo k úplnému odrazu. Přesto, že je paprsek úplně odražen, část záření pronikne lehce pod povrch vzorku (tzv. evanescentní vlna) do hloubky několika mikrometrů, viz Obr. 9. Část tohoto záření je poté vzorkem absorbována. Je zřejmé, že metoda se hodí k měření vlastností povrchů nebo

homogenních materiálů. Její výhodou je možnost měření vodných roztoků, případně vlhkých vzorků, jelikož krystal diamantu se nerozpustí. [42]



Obr. 9 Evanescentní vlna

Výstup IR spektroskopie

Výstupem IR spektrometrie je absorpční, resp. transmisní spektrum. Jedná se o závislost intenzity absorbovaného, resp. propuštěného záření vzorkem na jeho energii (vlnočtu, vlnové délce...). Ve spektru se pak rozeznávají pásy, které reprezentují vibrace jednotlivých fragmentů molekul. IR spektrometrie umožňuje měřit kapalné, pevné a za určitých podmínek i plynné vzorky. Při vyhodnocování je nutné brát zřetel na matici, ve které se analyt nachází. Ta by měla být pro použití IR záření transparentní ideálně v celém měřicím rozsahu. V případě kapalných roztoků analytu je rovněž nutné zvolit optimální rozpouštědlo.

Vyhodnocením IR spektra je možné získat přehled o funkčních skupinách molekuly a o její struktuře. Identifikaci látky lze provést v podstatě dvojím způsobem. Za prvé lze srovnat naměřené IR spektrum se spektry, která jsou k dispozici v online knihovnách. Tato metoda spoléhá jak na kvalitu naměřeného spektra, tak i kvalitu knihovny. Mnohdy nemusí program přiřadit spektra správně a je nutné takto získaný výsledek ověřit.

Druhou variantou je manuální vyhodnocení. To se obvykle provádí za pomoci spektrometrických tabulek, kde jsou uvedeny přibližné hodnoty pásů jednotlivých funkčních skupin v závislosti na poloze v molekule. Zde platí důležité pravidlo. Pokud má být přítomnost dané funkční skupiny bezpečně prokázána, musí být ve spektru nalezeny veškeré jí odpovídající pásy. Naopak pokud některé pásy chybí, předpokládá se absence dané skupiny ve vzorku. Pro organické molekuly je možné rozdělit spektrum na 2 části. Konkrétně na oblast charakteristických vibrací zhruba $1500-4000\text{ cm}^{-1}$ a na oblast tzv. fingerprintu (skeletální vibrace atp.) $500-1500\text{ cm}^{-1}$. Právě oblast „otisku prstu“ je pro každou jednotlivou molekulu unikátní a není možné, aby se dvě látky v této oblasti shodovaly. Naopak oblast charakteristických vibrací bude podobná pro molekuly se stejnými funkčními skupinami. [41,43]

3.2 Hmotnostní spektrometrie

Další metodou využitou k analýze vzorků byla hmotnostní spektrometrie (MS). Při této metodě dochází při detekci ke zničení vzorku a spadá tedy mezi destruktivní metody. MS je možné použít ke kvalitativní i kvantitativní analýze. Pomocí HRMS (z angl. High Resolution Mass Spectrometry) se provádí určení struktury organických látek. Výhodou metody je nízká mez detekce, nevýhodou relativně vyšší pořizovací náklady a komplikovaná instrumentace. [44]

Hmotnostní spektrum bylo změřeno na Exactive Plus Orbitrap hmotnostním spektrometru. Ionizační technika ESI (napětí 4,5 kV, rozlišení 100,000 @ 1 Hz, teplota kapiláry 300 °C, teplota sondy 30-40 °C). K vyhodnocení byl použit program Xcalibur™ 2.1 SW.

Princip MS

Metoda spočívá v převedení molekul na ionty – ionizaci, a jejich následnému rozlišení dle poměru jejich hmotnosti a získaného náboje, tzv. poměr m/z . Energie, která je molekule dodána, aby mohlo dojít k ionizaci, se nazývá ionizační a je udávána v eV. Jinými slovy poté, co dojde k ionizaci vzorku, je takto vzniklá směs iontů (molekulové fragmenty, molekulové ionty, aduktové ionty atp.) vedena dále do hmotnostního analyzátoru, ve kterém dojde k separaci právě podle poměru m/z . Na silovém působení magnetického pole na nabitě částice je založena separace iontů v hmotnostním analyzátoru. Detekce iontů většinou probíhá odděleně

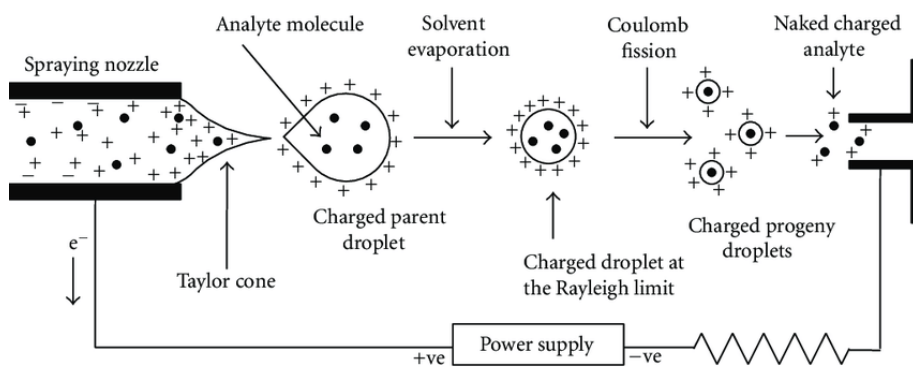
v detektorech, ale některé analyzátory umí kromě separace ionty i detekovat, např. orbitrap a iontová cyklotronová rezonance. [44]

Ionizační metody

Volba správné ionizační techniky je důležitým faktorem pro kvalitu měření. Proto se technika přizpůsobuje fyzikálně-chemickým vlastnostem vzorku, zejména polaritě, těkavosti a tepelné stabilitě. Základní dělení ionizačních technik je dle energie ionizace na tvrdé a měkké. Do první skupiny spadá elektronová ionizace (EI) a na její hranici je chemická ionizace (CI). Díky relativně vysoké energii ionizace dochází k významné fragmentaci molekul. Přítomnost molekulového píku ve spektru je málo pravděpodobná. V obou případech jsou molekuly ionizovány v plynném skupenství. Díky tomu pomocí EI a CI nemohou být ionizovány vzorky teplotně nestabilní, jelikož by mohlo dojít k jejich zničení. Do druhé skupiny spadají tzv. měkké ionizační techniky. Díky menší ionizační energii nedochází k tak silné fragmentaci spektra jako v případě EI. Navíc pomocí měkkých ionizačních technik je možné ionizovat nestabilní vzorky, jelikož ionizace probíhá v pevné fázi (desorpční ionizace), nebo v kapalně fázi (rozprašovací ionizace). [45] Do desorpčních technik řadíme např. MALDI Matrix-assisted laser desorption/ionization. Analyt je zafixován v matrici – pevné látce, případně viskózní kapalině, a zdrojem ionizační energie je laserové záření. V případě rozprašovací ionizace je analyt rozpuštěn v kapalině, která je nebulizována a ionizovány jsou až vzniklé kapičky. V některých případech si kapičky odnášejí náboj hned po nebulizaci. Mezi tyto techniky řadíme chemickou ionizaci za atmosférického tlaku (APCI), fotoionizace za atmosférického tlaku (APPI) a ionizace elektrosprejem (ESI).

ESI se řadí mezi jednu z nejvíce používaných ionizačních metod. Princip metody je následující. Rozdíl elektrických potenciálů mezi vstupem do analyzátoru a špičkou kapiláry způsobí její polarizaci. Roztok analytu prochází kapilárou a na špičce nahromaděný náboj je postupně sbírán na povrch vznikajících kapiček. Kapičky jsou v elektrickém poli strhávány směrem k analyzátoru a proti nim proudí sušící plyn. Kapičky postupně ztrácejí vodu, dokud na jejich povrchu nevznikne takové koncentrace náboje, že elektrostatické odpuzování bude intenzivnější než povrchové napětí roztoku. Po dosažení tzv. Rayleighova limitu dojde ke Coulombické explozi a náboje se uvolní z povrchu kapky. Tento proces se opakuje, dokud

nezůstane pouze minimální množství rozpouštědla s analytem. Princip elektrospreje je znázorněn na Obr.10.



Obr. 10 Elektrosprej

Elektrosprej funguje za atmosférického tlaku. Díky tomu je možná jeho kombinace se separačními technikami. Příkladem je spojení s plynovou chromatografií (GC-MS), s kapalinovou chromatografií (LC-MS) a dalšími metodami. [46]

Instrumentace MS

Po ionizaci jsou ionty přivedeny do hmotnostního analyzátoru. Ten je na základě působení magnetických a elektrických sil rozdělí podle poměru m/z . Existují tři základní typy hmotnostních analyzátorů. První tvoří kvadrupól a iontová past. Tyto analyzátor propouští do detektoru v jeden moment právě jeden typ iontu s daným poměrem m/z . Poměr se kontinuálně mění. Druhým typem jsou detektory, kam řadíme analyzátor letu. Všechny jsou naráz vpuštěny do letové trubice a je hledána doba letu. Posledním typem jsou analyzátor, které zároveň při separaci iontů provádějí jejich detekci. Řadíme sem například Orbitrap. Tento analyzátor je schopen měřit oscilace iontů, které se kolem něj pohybují po spirálovité dráze. K interpretaci je využívána Fourierova transformace. [47]

Výstup MS

Výstupem hmotnostní spektroskopie je hmotnostní spektrum. Jedná se o závislost intenzity na poměru m/z . Povětšinou se jedná o relativní zobrazení, kdy je nejintenzivnějšímu píku přiřazena hodnota 100 %. Všechny ostatní píky se k této hodnotě vztahují. Při interpretaci spektra je nutné zahrnout použitou ionizační techniku, polaritu roztoku, mód měření (positiv/negativ) a vlastnosti samotného analytu.

Při správném postupu analýzy lze určit funkční skupiny analytu a v určitých případech i jeho strukturu. Stejně jako u IR spektrometrie i zde je možné využít online knihovny spekter. Je vhodné provést manuální kontrolu, že spektra jsou skutečně správně přiřazená.

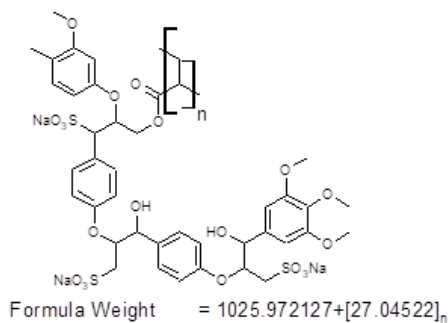
Pokud se přistoupí k manuálnímu vyhodnocení, pak je hlavní pozornost zaměřena na hmotnostní úbytky (rozdíl poměrů m/z) mezi jednotlivými píky. Při vyhodnocování polymerů je snaha hledat trendy a opakující se vzorce. Pokud se potvrdí přítomnost hmotnostního úbytku, pak se přiřazuje fragmentu, který by se z analyzovaných iontů mohl odštěpovat. Tímto způsobem je postupováno, dokud nejsou prověřeny všechny relevantní hmotnostní úbytky. [48]

4 Vzorok

Vzorok studované v této práci byly připraveny dle návrhu školitelky pro projekt EURAD, WP3 CORI [49]. Obsahují organické látky, které se vyskytují v úložistích RAO. V jednom případě se jedná o plastifikační aditivum do cementu (CX ISOPLAST 531) a v druhém případě je zkoumána součást RAO, sorbent (KNIFC PAN) a pro srovnání i jeho organická matrice (PAN).

Výrobce CX Isoplast 531 (Obr. 11) je firma CEMEX CZECH REPUBLIC s.r.o. Jedná se o zimní plastifikátor/superplastifikátor se silným homogenizačním a plastifikačním efektem. Plastifikátor je ve formě vodného roztoku a v něm rozpuštěné aktivní složky jsou polykarboxylový ether (PCE) a lignosulfonát (LS). Deklarované parametry podle výrobce jsou:

- hustota (20 ° C): $1,03 \pm 0,03 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$,
- obsah Cl: $\leq 0,10 \text{ mol. \%}$,
- ekvivalent Na_2O : $\leq 1,50 \text{ mol. \%}$,
- barva a stav: hnědá kapalina,
- doporučené dávkování: 0,2-2,0 mol. % podle hmotnosti cementu,
- hodnota pH stanovená v laboratoři KJCH: 2,7 (výrobce neuvádí).



Obr. 11 Strukturální jednotka štěpu molekuly plastifikátoru CX ISOPLAST 531 (HRMS⁺, $m/z=1052,11 \text{ Da}$).

Zkoumaný sorbent je KNiFC (zkr. Potassium Nickel Ferro-Cyanate, česky hexakynoželezitan draselno-nikelnatý) dispergovaný v organické matrici polyakrylonitrilu. KNiFC PAN byl použit ve formě kulovitých částic s průměrem 0,3–0,8 mm. Zkoumaná organická matrice polyakrylonitrilu. PAN je ve formě kulovitých částic s průměrem 0,3–0,8 mm. Oba materiály byly připraveny v laboratoři KJCH.

V Tab. 2-3 jsou uvedeny navážky sorbentů doplněné o objem přidané kapaliny (matečný louh byl nejprve odsán injekční stříkačkou a poté byl navážen sorbent doplněn o poloviční objem této kapaliny, než byla jeho navážka), reakční pH (pH stanovené po degračním ději lakmusovým papírkem kvůli minimálnímu objemu vzorku, pouze u neovlivněných látek pomocí pH metru) a obdrženou dávku. Vzorky byly podrobeny radiolýze (označené písmenem H) a hydrolyze (v prostředí 0,1M HNO₃ označené písmenem C, v prostředí 0,1M NaOH písmenem B). Pojmem voda je míněn matečný roztok sorbentu.

Tab. 2 Přehled studovaných vzorků polyakrylonitrilu (matrice) připravených 23.6.2020

Vzorek (číslo ampule)	Navážka vých. látky [g]	Aditivum	Objem aditiva [mL]	pH kapaln. fáze	Obdržená dávka [MGy]
H01 (41)	3,41	Voda	1,71	5-6	1
H02 (40)	3,40	Voda	1,70	5-6	2
H04 (38)	2,99	Voda	1,50	5	4
C02 (34)	3,90	0,1 M HNO ₃	1,95	1	×
B01 (26)	4,67	0,1 M NaOH	2,34	10-11	×
Srovnávací vzorek	Výchozí materiál	×	×	6,2	×

Tab. 3 Přehled studovaných vzorků KNiFC PAN připravených 23.6.2020

Vzorek (číslo ampule)	Navážka vých. látky [g]	Aditivum	Objem aditiva [mL]	pH kapalně fáze	Obdržená dávka [MGy]
H01 (53)	2,03	Voda	1,02	7-8	1
H02 (54)	2,41	Voda	1,20	8	2
H05 (55)	2,28	Voda	1,01	8	4
C02 (49)	3,90	0,1 M HNO ₃	1,95	2-3	×
B03 (44)	4,67	0,1 M NaOH	2,34	9	×
Srovnávací vzorek	Výchozí materiál	×	×	6,3	×

V Tab.4 je uveden objem plastifikátoru doplněný o navážku přidaného pevného hydroxidu, reakční pH a obdrženou dávku. Vzhledem k nízkému počátečnímu pH plastifikátoru, omezenému objemu vzorku a snaze plastifikátor příliš nezředit, aby bylo možné identifikovat degradační produkty, bylo pro dosažení požadovaného pH přibližně 12,5 nutné přidávat hydroxidy v pevné formě a nikoli jako roztoky (bylo připraveno více vzorků, pipetovaných ze společného objemu, než je uvedeno v této práci). V případě NaOH byl výsledný roztok 0,3M a nezůstávalo žádné nerozpuštěné reziduum. Při přípravě vzorku s Ca(OH)₂ nedošlo k úplnému rozpuštění, pro úpravu vzorku do silně alkalické oblasti bylo nutné přidat nadbytek pevného hydroxidu a za stálého třepání nechat systém v kontaktu 24 hodin. Nerozpuštěný hydroxid vápenatý byl nakonec odstraněn pomocí centrifugace (5000 rpm, 10 min, chlazen).

Tab. 4 Přehled studovaných vzorků plastifikátoru CX ISOPLAST 531 připravených 23.6.2020

Vzorek	Objem vých. látek [mL]	Aditivum	Navážka aditiva [g]	pH kapalně fáze	Obdržená dávka [MGy]
A02 (106)	2	×	×	2-3	1
A03 (107)	2	×	×	2-3	2
A04 (108)	2	×	×	2-3	4
B01 (110)	2	pevný NaOH	0,025	12-13	×
D01 (100)	2	pevný Ca(OH) ₂	0,030	12	×
Srovnávací vzorek	Výchozí materiál	×	×	2,7	×

Všechny vzorky byly ihned po přípravě zataveny do 10ml skleněných ampulí (Obr. 12).



Obr. 12 Zatařování skleněných ampulí se vzorky pro radiolýzu a hydrolýzu

Ozařování vzorků probíhalo s dávkovým příkonem $1,5 \text{ kGy}\cdot\text{hod}^{-1}$ v gama ozařovně CVŘ s kvazibodovým zdrojem ^{60}Co s nominální aktivitou 200 TBq (Tab. 5). Vzorky byly ozařovány v aerobní atmosféře (přítomnost kyslíku a CO_2), bez teplotní regulace (závislé na teplotě venku v rozpětí 12 až 20 °C) a kobka byla vybavena odsáváním vzduchu a vzniklých iontů (především kvůli O_3).

Hydrolýza vzorků probíhala za laboratorní teploty po dobu 10 měsíců, vzorky nebyly vystaveny přímému slunečnímu světlu.

Tab. 5 Plán a skutečné podmínky ozařování kapalných vzorků obsahujících plastifikátory a sorbenty [49]

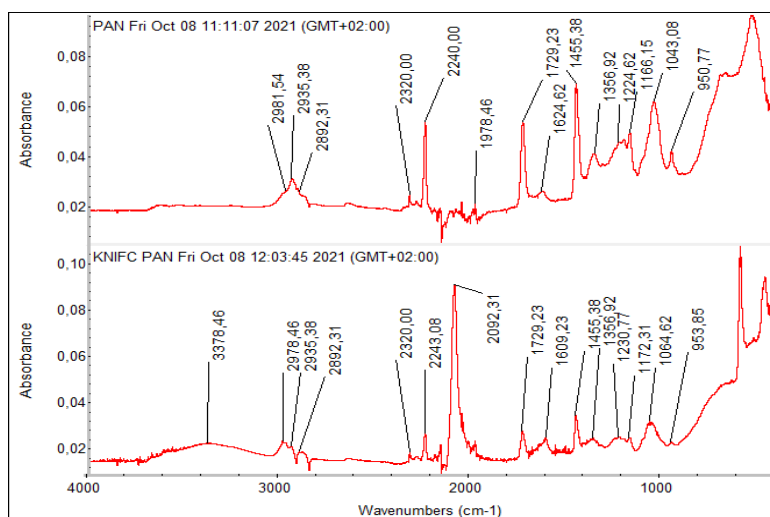
Cílová dávka	1000	2000	4000	kGy
Plánovaný ozařovací čas	800	1600	3200	Hodin
Plánovaný ozařovací čas	33,33	66,67	133,33	Dnů
Začátek ozařování	31.7.20 16:45	31.7.20 16:45	31.7.20 16:45	×
Konec ozařování	7.9.20 14:35	12.10.20 10:15	17.12.20 16:00	×
Skutečný čas ozařování	800:00:01	1600:30:01	3180:00:00	hh:mm:ss
Absorbovaná dávka	1000,00	2000,63	3975,00	kGy

Před vlastní analýzou byly části vzorku odebrány ze zatavených ampulí (otevřených pomocí lámačky na sklo). V případě IR spektroskopie byly vzorky PAN a KNiFC PAN vysušeny ve vakuové sušičce po dobu 48 h při 70°C. Matečný výluh byl ponechán k analýze beze změny. Vzorky obsahující plastifikátor byly rovněž měřeny přímo bez úprav. Před analýzou na hmotnostním spektrometru byly vzorky plastifikátoru naředěny demineralizovanou vodou v poměru 1:10.

5 Diskuse a výsledky

5.1 FT-IR PAN, KNiFC PAN

První technikou použitou pro charakterizaci degradačních produktů studovaných sorbentů byla FT-IR. Jsou zde uvedeny dvojice grafů pro jednotlivé látky vystavené degradačnímu ději, první pro vysušený materiál, kde je tedy vidět změna vlastního sorbentu, a druhý pro kapalnou fázi daného vzorku, která může obsahovat právě látky uvolňované z pevné matrice sorbentu vlivem degradačního děje. Nejprve byly změřeny IR spektra vztažných vzorků (Obr.13) vysušených výchozích vzorků PAN a KNiFC PAN.



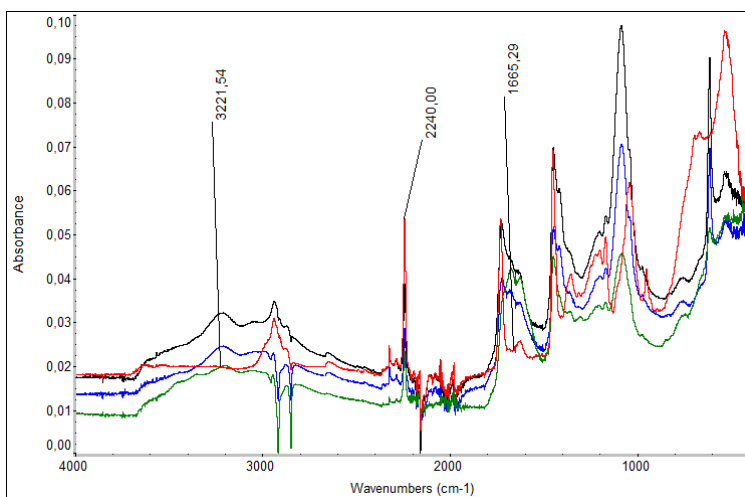
Obr. 13 Nedegradované vzorky PAN a KNiFC PAN

Obě spektra mají několik společných rysů. Pásky okolo vlnových délek 2980, 2935 a 2892 cm⁻¹ náleží valenčním vibracím C-H asymetrickým (CH₂, CH₃), respektive symetrickým (CH₂, CH₃). Dále je u obou látek patrný málo intenzivní pás okolo 2240 cm⁻¹ (valenční vibrace C≡N) který je ukazatelem přítomnosti nitrilové skupiny. Ve spektrech je také dobře viditelný pás s vrcholem v 1730 cm⁻¹, který se nepodařilo s jistotou identifikovat. Může pocházet z vibrací

Okomentoval(a) [BD6]: Tohle dejte buď na novou stranu, nebo tam nenechávejte takovou mezeru.

C=O skupiny (karbonylové sloučeniny, karboxylové kyseliny...), případně se jedná o projev nečistoty ve vzorcích. U obou vzorků jsou dobře patrné deformační vibrace C-H 1455 cm^{-1} (asymetrická CH_3 , příp. CH_2). V oblasti $1230\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ se vyskytují pásy vějířových a krouživých vibrací. Ve spektru kompositu KNiFC PAN je oproti samotné PAN matici přítomný pás 2092 cm^{-1} , který zjevně náleží komplexu KNiFC.

Na Obr.14 jsou uvedena spektra ozářených vysušených vzorků polyakrylonitrilu. Jednotlivým vzorkům jsou přiřazeny identifikační barvy PAN H01 (modrá), PAN H02 (černá) a PAN H04 (zelená) a referenční vzorek neozařeného PAN (červená).

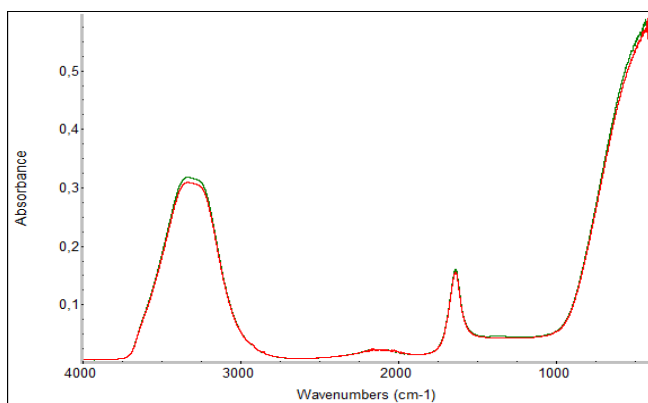


Obr. 14 Radiolýza, PAN

Ve všech třech spektrech ozářeného PAN lze vidět společné trendy. Zleva v oblasti $3400\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ je přítomný pás, který odpovídá valenčním N-H vibracím $\nu(\text{NH})$. To signalizuje přítomnost aminové, případně amidové funkční skupiny. Tento předpoklad potvrzuje pás okolo 1670 cm^{-1} , který náleží deformačním N-H vibracím amidu. Zbylá část spektra relativně kopíruje tvar spektra nedegradovaného PAN. Pás 2240 cm^{-1} náležící nitrilové skupině indikuje, že minimálně část nitrilových vazeb zůstala přítomna. Tyto výsledky částečně odpovídají předpokladům, které byly získány z literatury. [33-36]. Vznik amidů, případně cyklických amidů je pozorovaný jev. Naopak absence deformačních a valenčních C=C vibrací

značí, že nedocházelo k dehydrogenaci hlavního řetězce. Při bližším srovnání spekter ozářeného PAN je patrné, že není možné pozorovat přímou korelaci mezi obdrženou dávkou a mírou degradace PAN.

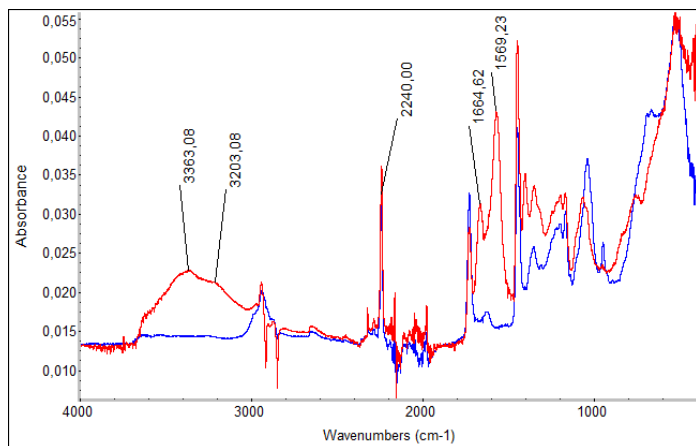
Na Obr.15 je vyobrazen roztok, ve kterém byl ozařován PAN (zelená linka), konkrétně vzorek H04. Jako reference posloužil matečný roztok nedegradovaného PAN (červená linka) a destilovaná voda (černá linka). Výše uvedená spektra se prakticky dokonale překrývají a není možné určit charakter jakýchkoliv látek převedených do výluhu, a proto nebyla spektra požitá k další analýze.



Obr. 15 Radiolýza, PAN výluh

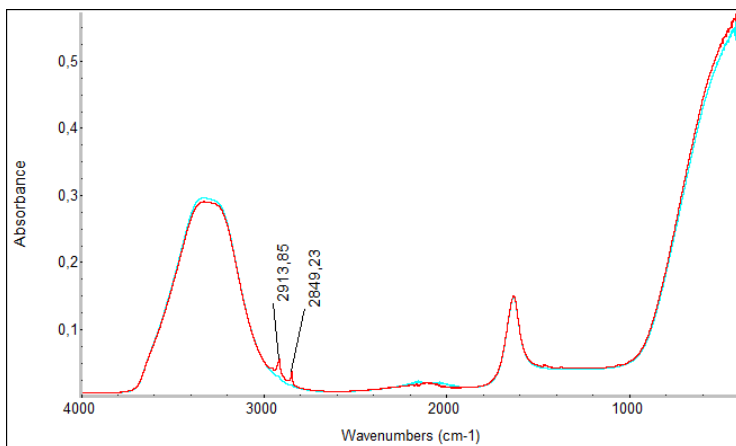
Na Obr.16 je zachyceno spektrum vzorku PAN B01 (červeně), který byl vystaven alkalickému prostředí (působení roztoku NaOH). Pro srovnání slouží nehydrolyzovaný PAN (modře). Na Obr.17 je spektrum výluhu PAN B01 (červeně) ve srovnání s matečným roztokem PAN (tyrkysově).

Okomentoval(a): [d7]: Nevidím černou na obrázku. Asi by bylo lepší, pokud na obrázku nechybí, napsat, že se plně překrývá s červenou nebo zelenou...



Obr. 16 Hydrolýza, PAN

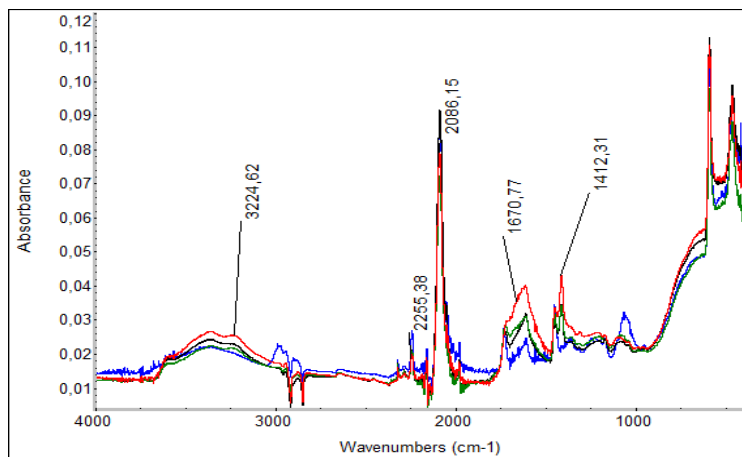
Zásadní pro analýzu hydrolýzy PAN jsou dvě dvojice pásů. První dvojici tvoří pás okolo 3300 cm^{-1} tvořený N-H valenčními vibracemi a komplementárně k němu pás s vrcholem 1670 cm^{-1} reprezentující deformační N-H vibrace. Pásky signalizují, že se stejně jako při radiolýze PAN část nitrilových skupin přeměnila na amid. Druhá dvojice pásů 3300 až 3100 cm^{-1} , respektive 1580 až 1520 cm^{-1} , rovněž představuje valenční, respektive deformační vibrace N-H vazby, ovšem v cyklické formě. Vznik amidů jako důsledek hydrolýzy PAN je popsán v různých člancích [24], je však zajímavé, že ve spektru nebyly rozpoznány žádné pásy náležící karboxylové skupině, která je obecně považována za finální produkt.



Obr. 17 Hydrolýza, PAN výluh

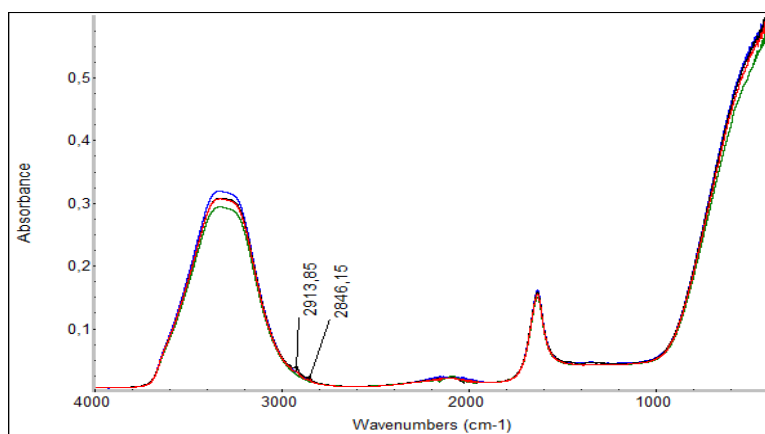
Spektra roztoků na Obr.17, ve kterých probíhala hydrolýza, jsou velmi podobné. Je zde možné identifikovat v oblasti $3500-3100\text{ cm}^{-1}$ a $1650-1610\text{ cm}^{-1}$ valenční, respektive deformační vibrace OH skupiny (voda). Ovšem v okolí 2910 a 2850 cm^{-1} lze nalézt pásy valenční C-H vibrace (CH_2 a CH_3 symetrické a asymetrické). Přítomnost těchto funkčních skupin signalizuje, že část PAN přešla vlivem hydrolýzy do matečného roztoku.

Na následujícím grafu (Obr.18) jsou uvedena spektra ozářených a vysušených vzorků KNiFC v matrici PAN (KNiFC PAN H01 černě, H02 zeleně, H05 červeně a nedegradovaný KNiFC PAN modře). Na Obr.19 lze pozorovat spektrum roztoku (výluhu), ve kterém byly tyto vzorky ozařovány.



Obr. 18 Radiolýza, KNiFC PAN

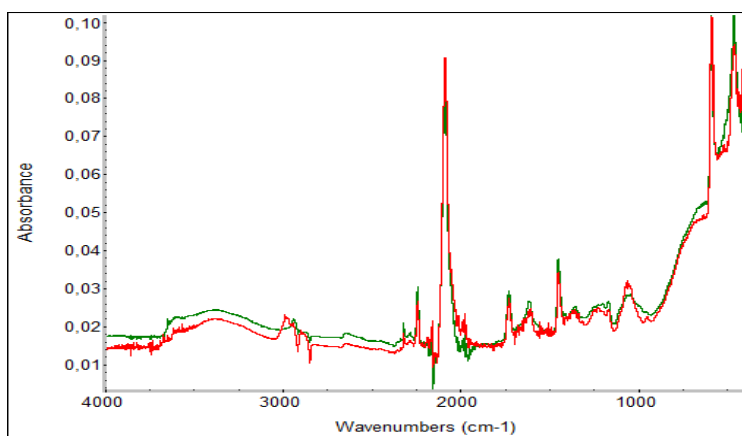
Při radiolýze KNiFC PAN je možné pozorovat obdobné trendy jako při radiolýze samotné matrice, viz výše. Objevují se pásy okolo 3200 cm^{-1} , náznak pásu (vypoulení) je možné pozorovat také okolo 1670 cm^{-1} . To značí přítomnost amidových N-H vazeb. Na druhé straně se mezi $1435\text{--}1385\text{ cm}^{-1}$ se objevuje pás u všech třech ozářených vzorků, který nebyl identifikován. Z porovnání spekter vyplývá, že rozsah radiolýzy KNiFC PAN je menší než radiolýzy samotného PAN.



Obr. 19 Radiolýza, KNiFC PAN vyluh

Na Obr. 19 jsou uvedena spektra výluhů z KNiFC PAN H02 (zeleně), H05 (černě) H01 (modře) a referenčního vzorku (červeně). Stejně jako při hydrolyze PAN je možné ve výluhu identifikovat zbytky organických látek.

Na Obr. 20 je záznam odpovídající hydrolyze vzorku KNiFC PAN B03 (zeleně) a srovnání s referenčním vzorkem (červeně).

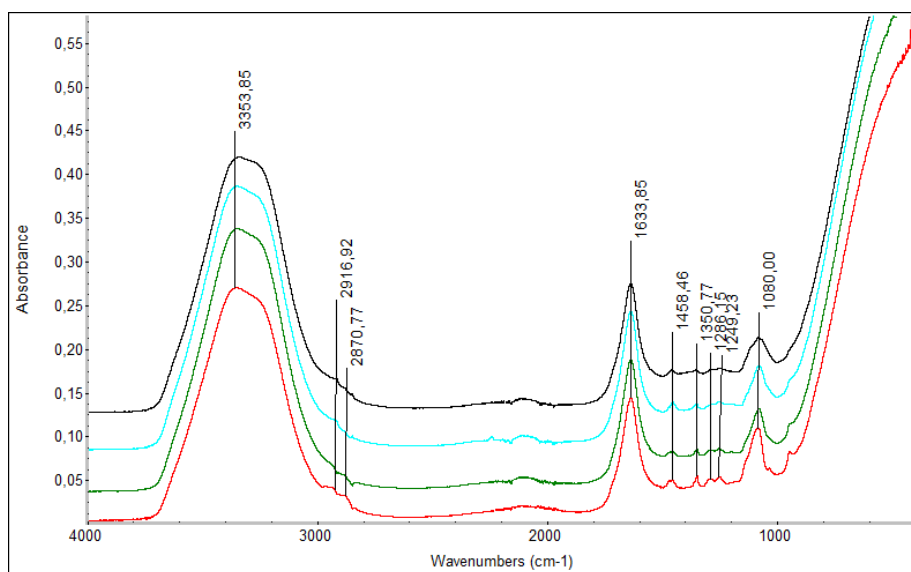


Obr. 20 Hydrolyza, KNiFC-PAN

Obě spektra se ze značné míry překrývají a nedochází tedy, alespoň dle FT-IR, k viditelným změnám ve struktuře sorbentu. Zdá se, že KNiFC omezuje působení degradačních procesů, jelikož stejný efekt nastal výše, viz radiolýza KNiFC PAN.

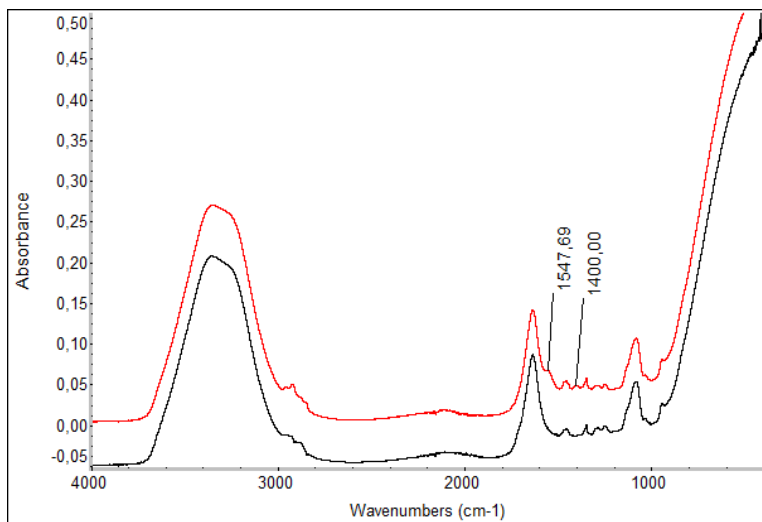
5.2 FT-IR Plastifikátor CX Isoplast 531

Další zkoumanou látkou byl plastifikátor jako zástupce látek přítomných v úložišti. Ve vzorcích nebyla, ani po ozáření, přítomná pevná fáze, všechna uvedená spektra tedy byla změřena pro kapalnou fázi. Na Obr. 21 jsou ozářené vzorky A02 (zeleně), A03 (tyrkysově) a A04 (černě) a referenční vzorek (červeně). Spektrum hydrolyzovaného vzorku B01 (červeně) je stejně jako spektrum referenčního vzorku (černě) na Obr.22.



Obr. 21 Radiolýza, CX Isoplast 531

Všechna spektra vykazují společné rysy. Jedná se o vodný roztok a převládají pásy vzniklé vibracemi OH skupin v molekule vody. Valenční vibrace O-H je možné nalézt od 3600 do 3000 cm^{-1} . V oblasti 2950-2800 cm^{-1} jsou u spekter vzorku zřetelné pásy, které značí přítomnost symetrických a antisymetrických C-H vibrací $\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$. Pás okolo 1640 cm^{-1} náleží deformačním O-H vibracím. Zbylé pásy v oblasti 1450-1080 cm^{-1} náleží deformačním C-H vibracím. Ozářené roztoky nevykazují oproti referenčnímu roztoku žádné významné pozorovatelné změny, podobně jako tomu bylo při analýze jiného plastifikátoru na bázi PCE [39]. Zajímavým faktem je, že nebyla prokázána přítomnost sloučenin obsahující síru.

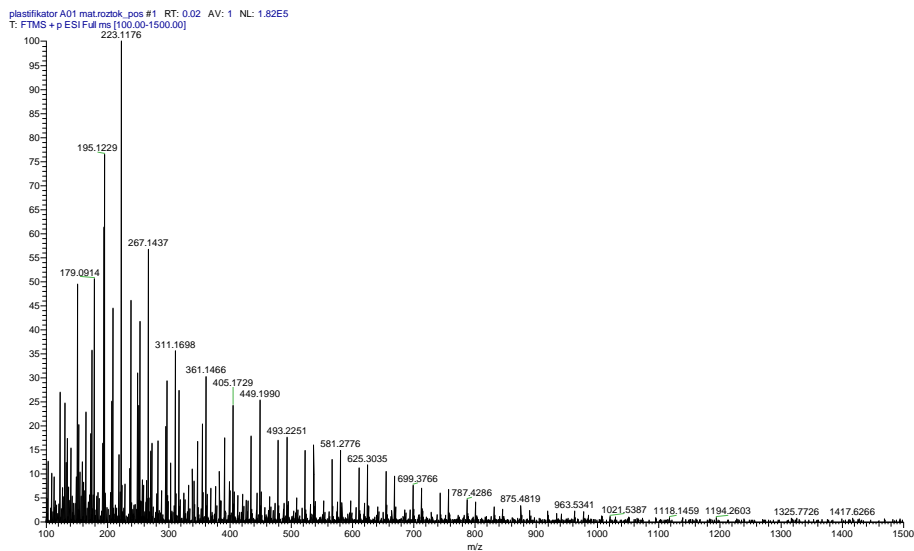


Obr. 22 Hydrolýza, CX Isoplast 531

Spektra obou vzorků se opět do značné míry překrývají, ovšem dvojice pásů ve spektru vzorku B01 okolo 1560 a 1400 cm^{-1} reprezentuje valenční C-O, C=O vibrace karboxylového aniontu R-COO^- . Toto zjištění koresponduje s literaturou [27,28], kdy karboxylové kyseliny vázané v řetězci v alkalickém prostředí disociují. Nedošlo ovšem k identifikaci ani etherových, ani sulfonových skupin.

5.3 MS Plastifikátor CX Isoplast 531

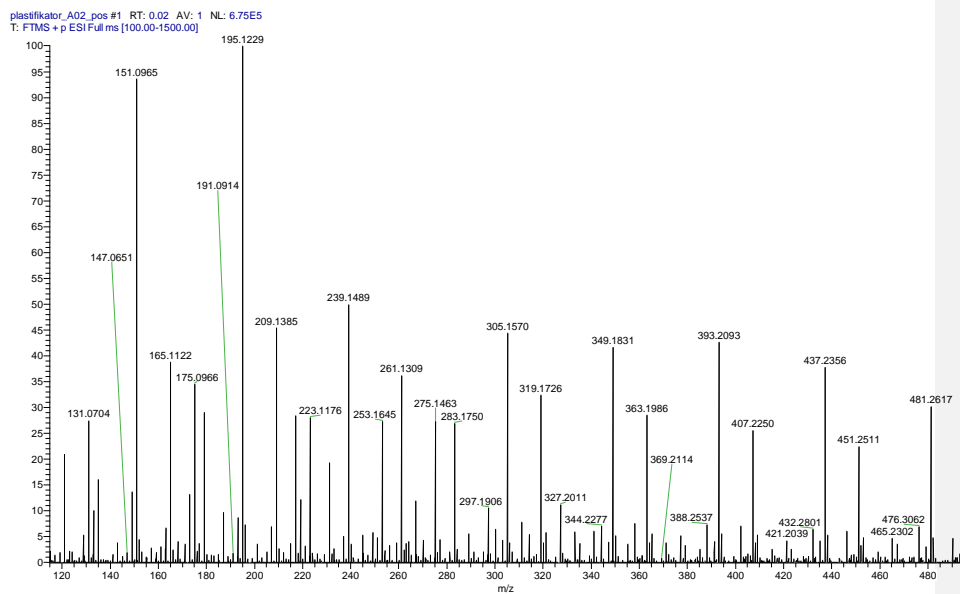
Pro plastifikátor byla provedena i analýza pomocí HR-MS. Na Obr. 23 je zaznamenané spektrum nedegradovaného plastifikátoru CX Isoplast 531, tedy referenční spektrum.



Obr. 23 Plastifikátor CX Isoplast 531, vztažený vzorek.

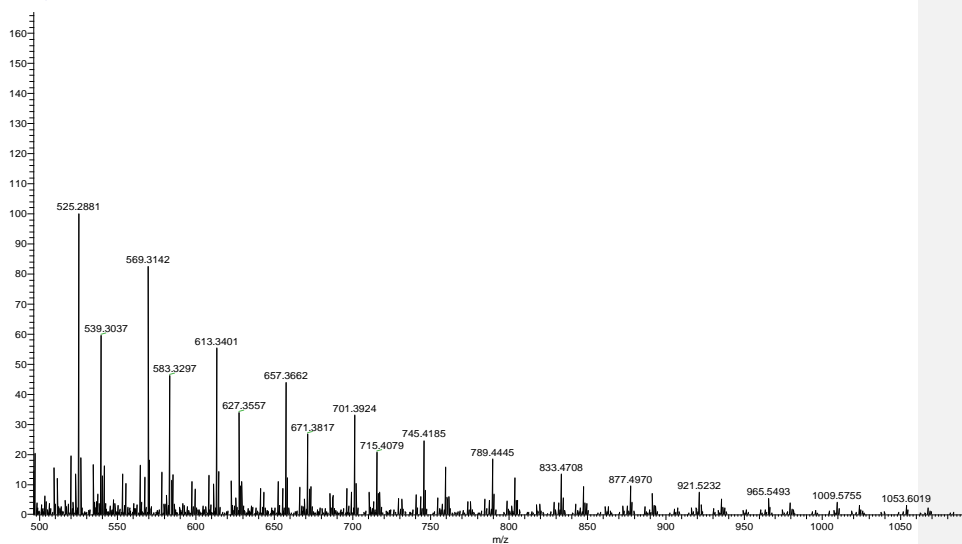
Pík s maximální intenzitou je na hodnotě poměru m/z 223. Od něho doprava směrem k těžším molekulovým fragmentům (rostoucím poměr m/z) klesá exponenciálně intenzita píků. Při bližším pohledu je možné si povšimnout periodicky se opakujících uspořádaných trojic. Příkladem může být tato: m/z fragmentu činí 757,3823, 743,3030 a 729,2879. Rozdíly mezi píky reprezentují odštěpené fragmenty, např. methylovou skupinu CH_3 ($m/z = 15$). Mezi prvním a druhým píkem je to 14,0793, druhým a třetím 14,0151 a mezi prvním a třetím 28,0944. Jednotlivé trojice jsou vzájemně posunuty přibližně o 44 jednotek. Příklad 801,408-757,3823, 757,3823-713,3558 atp. Stejně opakující se vzorce se vyskytují i v dalších spektrech. I s přihlédnutím ke složení plastifikátoru a aby se mohlo jednat o CO_2 , CO a CH_2 fragmenty.

Spektrum vzorku A02 bylo pro lepší přehlednost rozděleno do dvou spekter na Obr. 24 a 25.



Obr. 24 Radiolýza, CX Isoplast 531, 1 MGy, první část

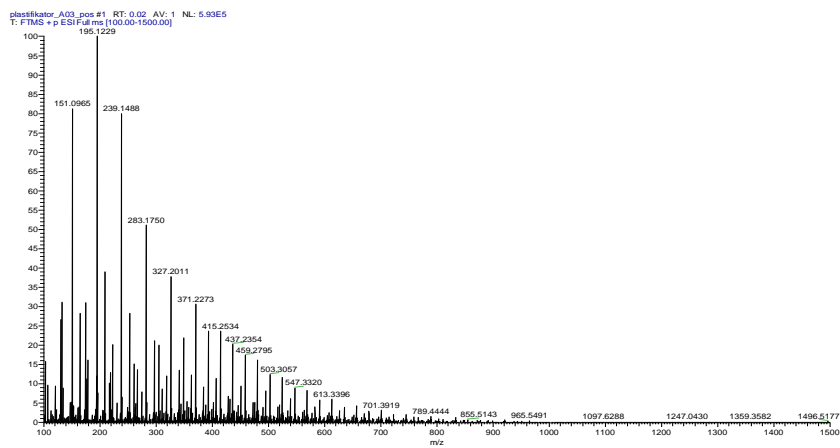
plastifikator_A02_pos_210804151052 #4-99 RT: 0.06-1.38 AV: 96 NL: 1.47E5
T: FTMS + p ESI Full ms [100.00-1500.00]



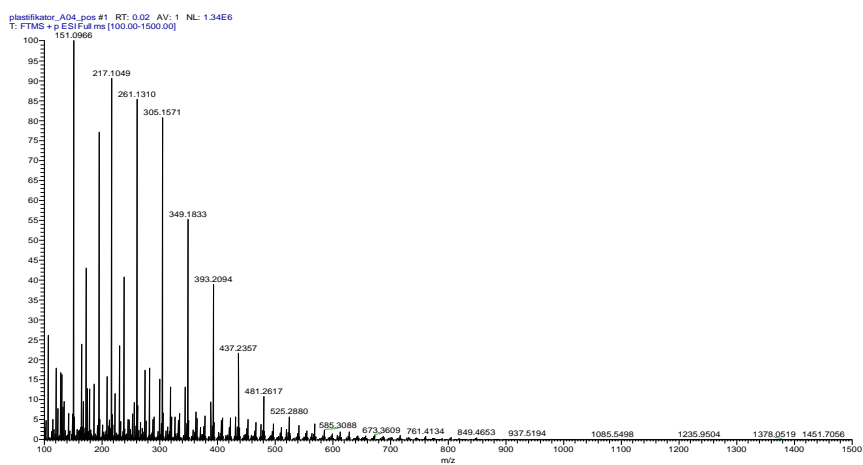
Obr. 25 Radiolýza, CX Isoplast 531,1 MGy, druhá část

Na těchto spektrech lze velmi dobře ukázat, že je stále zachovaný trend zřetelný na Obr. 22. A to posuv trojice píků o hmotnostní úbytek 44. Jednotlivé trojice píků jsou velmi dobře viditelné. Ve spektru je takto možné rozeznat 2 intenzivní linie vzájemně oproti sobě posunuté v poměru m/z o 30 jednotek. Ovšem dochází již k posunu píku maximální intenzity směrem k lehčím molekulovým fragmentům (m/z 195).

Na následujících dvou spektrech je jasně patrný úbytek těžších molekulových fragmentů. To odpovídá teorii [37] v tom, že dochází ke změně struktury (zkracování a rozvětvení řetězců) polymerů a tedy zkracování molekulových fragmentů.

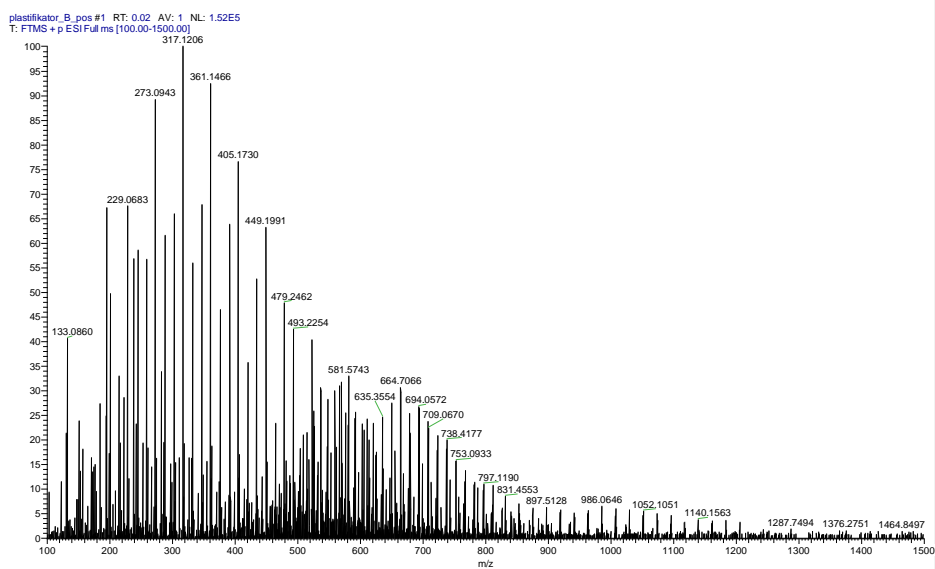


Obr. 26 Radiolýza, CX Isoplast 531, 2 MGy



Obr. 27 Radiolýza, CX Isoplast 531, 4 MGy

Na posledním spektru je zachycen hydrolyzovaný vzorek plastifikátoru. Odštěpné fragmenty jsou stejné jako na prvním obrázku a odpovídají CO, CO₂ a CH_x. Opět nejsou pozorovány fragmenty odpovídající sulfonové případně sulfonylové skupině. Pík maximální intenzity je oproti referenčnímu vzorku posunutý směrem k těžším molekulovým fragmentům (m/z 317). Tento proces je neočekávaný, jelikož se dala předpokládat hydrolyza esterových vazeb za vzniku menších řetězců (adekvátních kyselin a alkoholů) [27, 28, 29].



Obr. 28 Hydrolýza, B01

Závěr

V první fázi proběhlo základní seznámení s problematikou nakládání s RAO, což zahrnovalo pochopení odpovídajícího legislativního rámce v ČR a prostudování různých variant skladování a ukládání RAO včetně konceptu HÚ. V dalším kroku došlo k popisu organických látek obsažených v plastifikátoru CX Isoplast 531 a sorbentu KNiFC PAN, stejně jako ke studiu jejich stability vůči degradačním procesům.

Vlastní výzkum spočíval v popsání produktů radiolýzy a hydrolyzy CX Isoplast 531 a KNiFC PAN a snaze o nastínění reakčních mechanismů, které během těchto procesů probíhají. Jako hlavní nástroje analýzy byly využity hmotnostní a infračervená spektrometrie. Zjištěné výsledky se v některých případech shodovali s očekáváním, jindy byly poněkud překvapivé. Ukázalo se, že při hydrolyzy i radiolýze PAN dochází k atakům trojné vazby nitrilu vodou (hydroxylovými ionty) a vzniku amidů. Tento proces pokračoval a objevily se cyklické struktury a sekundární řetězce. Rovněž při radiolýze KNiFC PAN byly získány obdobné výsledky. Zajímavostí je, že ve vzorcích výše nebyla zaznamenána přítomnost karboxylových skupin, a tedy nedošlo k úplné hydrolyze na kyselinu. Důsledkem ozařování CX Isoplast 531 byla kompletní změna ve struktuře organického skeletu a rozvetvení řetězců. V alkalickém prostředí pak karboxylové skupiny byly ve své disociované formě.

Případný další výzkum této problematiky přináší řadu možností. Jednou z nich je studování kombinovaného vlivu radiolýzy a hydrolyzy, tj. ozařování organických vzorků v alkalickém prostředí. Alternativně je možné dále a podrobněji zkoumat produkty vzniklé během radiolýzy a hydrolyzy, ať už z hlediska detailnější charakterizace (využití dalších analytických metod), nebo jejich interakci s různými radionuklidy, cementovou maticí atp.

Zdroje

- [1] Státní Úřad Jaderné Bezpečnosti, Národní zpráva pro účely článku č. 14.1 Směrnice Rady 2011/70/Euratom ze dne 19. července 2011, kterou se stanoví rámec Společenství pro odpovědné a bezpečné nakládání s vyhořelým palivem a radioaktivním odpadem, červen 2015
- [2] Ministerstvo Průmyslu a obchodu ČR, Koncepce nakládání s radioaktivními odpady a vyhořelým jaderným palivem v České republice, schválená 29. listopadu 2017 usnesením vlády České republiky č. 852/2017
- [3] Calmet, Dominique P. "Ocean disposal of radioactive waste. Status report." IAEA bulletin 31.4 (1989): 47-50.
- [4] Jestřáb, T. Použití jaderné palivo a jeho vlastnosti. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2015. 57 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Karel Katovský, Ph.D.
- [5] Taylor, Robin ed. Reprocessing and recycling of spent nuclear fuel, Elsevier, 2015
- [6] O energetice, Co říká taxonomie o jaderné energetice, recyklaci a úložišti: <https://oenergetice.cz/jaderne-elektrarny/rika-taxonomie-jaderne-energetice-recyklaci-ulozisti> [online 20.7.2022]
- [7] Dixon, D., Hansen, J., Korkiala-Tanttu, L., Karvonen, T. H., Marcos, N., & Sievaenen, U, Underground disposal facility closure design 2012 (POSIVA-WR--12-09). Finland, 2013
- [8] Drtinová, B., Kittnerová, Cement v roli bariéry, „Pražská technika 2/2021, (16.4.2021)
- [9] Podojil, Adam. Vlastnosti cementových matric v prostředí úložišť radioaktivních odpadů. 2017. Diplomová práce. Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů. Vedoucí práce Jelínek, Emil.
- [10] Martin, J. W. "Glasses and ceramics." Institute of Materials, 1 Carlton House Terrace, London, SW 1 Y 5 DB, UK, 2002. (2002): 129-153.

- [11] Goetz, D., and W. Glaseker. "Effect of particle size distribution on leaching properties of building materials." *Studies in Environmental Science*. Vol. 48. Elsevier, 1991. 283-292.
- [12] Habert, Guillaume, et al. "Cement production technology improvement compared to factor 4 objectives." *Cement and Concrete Research* 40.5 (2010): 820-826.
- [13] Grambow, Bernd, et al. "Retention and diffusion of radioactive and toxic species on cementitious systems: Main outcome of the CEBAMA project." *Applied geochemistry* 112 (2020): 104480.
- [14] G. Gelardi, S. Mantellato, D. Marchon, M. Palacios, A.B. Eberhardt, R.J. Flatt, 9 - *Chemistry of chemical admixtures*, Editor(s): Pierre-Claude Aitcin, Robert J Flatt, Science and Technology of Concrete Admixtures, Woodhead Publishing, 2016,
- [15] Kalina, Lukáš, et al. "On the action mechanism of lignosulfonate plasticizer in alkali-activated slag-based system." *Cement and Concrete Research* 157 (2022): 106822.
- [16] Lou, Hongming, et al. "Preparation of lignin-based superplasticizer by graft sulfonation and investigation of the dispersive performance and mechanism in a cementitious system." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52.46 (2013): 16101-16109.
- [17] Akhlaghi, O., Menciloglu, Y. & Akbulut, O. Poly(carboxylate ether)-based superplasticizer achieves workability retention in calcium aluminate cement. *Sci Rep* 7, 41743 (2017).
- [18] Ilg, Manuel and Plank, Johann, Synthesis and Properties of a Polycarboxylate Superplasticizer with a Jellyfish-Like Structure Comprising Hyperbranched Polyglycerols, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2019 58 (29), s 12913-12926
- [19] Milestone 17: CORI Technical Report – Task 2 State-of-art report on organic degradation by radiolytic a hydrolytic processes. Andra, 2019
- [20] Wang, Jianlong, and Zhong Wan. "Treatment and disposal of spent radioactive ion-exchange resins produced in the nuclear industry." *Progress in Nuclear Energy* 78 (2015): 47-55.

- [21] Naidu, Gayathri, et al. "Rubidium extraction using an organic polymer encapsulated potassium copper hexacyanoferrate sorbent." *Chemical Engineering Journal* 306 (2016): 31-42.
- [22] Sebesta, Ferdinand, et al. Evaluation of polyacrylonitrile (PAN) as a binding polymer for absorbers used to treat liquid radioactive wastes. No. SAND--95-2729. Sandia National Labs., 1995.
- [23] James G. Speight, Chapter 3 - Industrial Organic Chemistry, Editor(s): James G. Speight, Environmental Organic Chemistry for Engineers, Butterworth-Heinemann, 2017, Pages 87-151, ISBN 9780128044926
- [24] Deng, Shubo, Renbi Bai, and J. P. Chen. "Behaviors and mechanisms of copper adsorption on hydrolyzed polyacrylonitrile fibers." *Journal of colloid and interface science* 260.2 (2003): 265-272.
- [25] Pérez-Álvarez, Leyre, et al. "Characterization and optimization of the alkaline hydrolysis of polyacrylonitrile membranes." *Polymers* 11.11 (2019): 1843.
- [26] Jin, So Yeon, et al. "Effect of alkaline hydrolysis on cyclization reaction of PAN nanofibers." *Materials & Design* 124 (2017): 69-77.
- [27] Palacios, M., and F. Puertas. "Stability of superplasticizer and shrinkage-reducing admixtures in high basic media." *Materiales de Construcción* 54.276 (2004): 65-86.
- [28] Aro, Thomas, and Pedram Fatehi. "Production and application of lignosulfonates and sulfonated lignin." *ChemSusChem* 10.9 (2017): 1861-1877.
- [29] Wysocka, Katarzyna, et al. "Characterization of thermal and mechanical properties of lignosulfonate-and hydrolyzed lignosulfonate-based polyurethane foams." *BioResources* 11.3 (2016): 7355-7364.
- [30] Vasile, Cornelia, and Elena Butnaru. "Radiation chemistry of organic solids." *Applications of ionizing radiation in materials processing* 1 (2017): 117-141.
- [31] Le Caër, Sophie. "Water radiolysis: influence of oxide surfaces on H₂ production under ionizing radiation." *Water* 3.1 (2011): 235-253.

- [32] Rosiak, J. M., and P. Ulański. "Synthesis of hydrogels by irradiation of polymers in aqueous solution." *Radiation Physics and Chemistry* 55.2 (1999): 139-151.
- [33] Sebesta, F, John, J, Motl, A, and Watson, J S. Development of PAN-based absorbers for treating waste problems at U.S. DOE facilities. United States: N. p., 1995.
- [34] Nilchi, A., et al. "Evaluation of PAN-based manganese dioxide composite for the sorptive removal of cesium-137 from aqueous solutions." *Applied Radiation and Isotopes* 70.2 (2012): 369-374.
- [35] Tan, Lianjiang, and Ajun Wan. "Structural changes of polyacrylonitrile precursor fiber induced by γ -ray irradiation." *Materials Letters* 65.19-20 (2011): 3109-3111.
- [36] Aggour, Y. A., and M. S. Aziz. "Degradation of polyacrylonitrile by low energy ion beam and UV radiation." *Polymer testing* 19.3 (2000): 261-267.
- [37] Zhang, Shu-Juan, Han-Qing Yu, and Liang-Xing Wu. "Degradation of calcium lignosulfonate using gamma-ray irradiation." *Chemosphere* 57.9 (2004): 1181-1187.
- [38] Kalistratova, V. V., E. V. Belova, and A. V. Ponomarev. "Influence of Radiolysis on the Heat Resistance of Chitosan and Lignosulfonate." *High Energy Chemistry* 54.4 (2020): 291-293.
- [39] García, David, et al. "The potential role of the degradation products of cement superplasticizers on the mobility of radionuclides." *Applied Geochemistry* 98 (2018): 1-9.
- [40] Kalsi, P. S. Spectroscopy of organic compounds. New age international, 2007.
- [41] Larkin, Peter. Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation. Elsevier, 2017.
- [42] Uddin, Jamal, ed. *Macro to nano spectroscopy*. BoD–Books on Demand, 2012.
- [43] Kania, Patrik. "Infračervená spektrometrie." PRAHA: VŠCHT PRAHA [cit. 2018-04-25]. Dostupné z: [https://www. vscht. cz/files/uzel/0005766/Infra% C4% 8Derven% C3% A1+ spektromet rie. pdf](https://www.vscht.cz/files/uzel/0005766/Infra%20C4%208Derven%20C3%20A1+spektrometrie.pdf) (2007).

[44] Glish, Gary L., and Richard W. Vachet. "The basics of mass spectrometry in the twenty-first century." *Nature reviews drug discovery* 2.2 (2003): 140-150.

[45] Munson, Milam SB, and F-H_ Field. "Chemical ionization mass spectrometry. I. General introduction." *Journal of the American Chemical Society* 88.12 (1966): 2621-2630.

[46] Klampfl, Christian W., and Markus Himmelsbach. "Direct ionization methods in mass spectrometry: An overview." *Analytica chimica acta* 890 (2015): 44-59.

[47] Siegel, Tomáš. "Využití metod hmotnostní spektrometrie v identifikaci a lokalizaci významných molekul parazitických helmintů." (2014).

[48] Ning, Yong-Cheng, and Richard R. Ernst. "Structural identification of organic compounds with spectroscopic techniques." *Spectroscopy* (2014).

[49] Drtinová B., Vašíček R., Večerník P., Hlaváč, Z., Bergelová K., Burešová M., Čejková A., Černochová K., Hybášková M., Kittnerová J., Kučerová M., Kozempel J., Svoboda J., Vlk M.: WP3 CORI: Souhrn výstupů českých stran projektu EURAD, TZ 558/2021, 2021, Praha