

České vysoké učení technické v Praze
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská
Katedra jaderné chemie

Speciace vybraných vnitřně přechodných prvků v alkalickém
prostředí pomocí metody TRLFS



Bakalářská práce

Autorka: Alžběta Horynová
Vedoucí práce: Ing. Alena Zavadilová, Ph.D.

2021

Poděkování

Poděkování patří především vedoucí práce Ing. Aleně Zavadilové, Ph.D. a konzultantce Ing. Barboře Drtinové, Ph.D. za odborné vedení, technickou asistenci, obětavost a trpělivost. Také bych ráda poděkovala rodině za podporu nejen během psaní práce, ale během celého studia.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně pod odborným vedením Ing. Aleny Zavadilové, Ph.D. a veškeré použité zdroje jsem řádně uvedla v seznamu literatury.

V Praze dne

.....

Název práce:

Speciace vybraných vnitřně přechodných prvků v alkalickém prostředí pomocí metody TRLFS

Autorka: Alžběta Horynová

Obor: Jaderná chemie

Druh práce: Bakalářská práce

Vedoucí práce: Ing. Alena Zavadilová, Ph.D.

ČVUT v Praze, FJFI, Katedra jaderné chemie

Konzultant: Ing. Barbora Drtinová, Ph.D.

ČVUT v Praze, FJFI, Katedra jaderné chemie

Abstrakt: Znalost chemického chování klíčových radionuklidů je nezbytná pro bezpečné ukládání jaderného odpadu a konstrukci bariér, které zamezují šíření nebezpečných látek do životního prostředí. Významná část těchto radionuklidů patří mezi vnitřně přechodné prvky, které často vykazují fluorescenční vlastnosti závislé na chemické formě. Tato vlastnost činí metodu TRLFS (Time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy) vhodnou pro studium speciace těchto prvků vzhledem k jejich odlišným optickým vlastnostem. Tato práce se zaměřuje konkrétně na uran a europium: uran je sám o sobě významnou součástí odpadu generovaného jadernými elektrárnami, zatímco europium je zkoumáno jako chemický analog minoritních aktinoidů americia a curia. Bariéry běžně používané v dnešních jaderných úložištích jsou často konstruovány s pomocí materiálů na bázi cementu, které jsou charakterizovány silně alkalickým vnitřním pH. V současné době je k dispozici pouze malé množství výzkumů na téma chemického chování uranu a europia v alkalickém prostředí. V rámci této práce byly připraveny vzorky v rozsahu pH 4,2–12,4 pro uran a 5,2–12,2 pro europium a pomocí metody TRLFS byly získány emisní charakteristiky těchto vzorků. Jednotlivé specie přítomné ve vzorcích při různém pH byly identifikovány na základě dob dosvitu získaných matematickým proložením závislostí sumárních intenzit fluorescence na čase a popsány byly spektrální charakteristiky vzorků. Metoda se ukázala jako vhodná. Výsledky mohou být silně ovlivněny problémy specifickými pro alkalické pH, jako je zhášení uhličitánem a srážení málo rozpustných hydroxidů. Další výzkum beroucí v úvahu tyto efekty je nutný pro zpřesnění výsledků.

Klíčová slova: TRLFS, uran, europium, alkalické prostředí, speciace

Title:

Speciation of selected inner transition elements in alkaline conditions using the TRFLS method

Author: Alžběta Horynová

Branch: Nuclear chemistry

Type of thesis: Bachelor thesis

Supervisor: Ing. Alena Zavadilová, Ph.D.

CTU in Prague, FNSPE, Department of nuclear chemistry

Consultant: Ing. Barbora Drtinová, Ph.D.

CTU in Prague, FNSPE, Department of nuclear chemistry

Abstract: Understanding the chemical behavior of key radionuclides is essential to ensure the safe disposal of nuclear waste, helping to design appropriate barriers to stop potential spread of hazardous substances into the environment. Many key radionuclides are inner transition elements, which frequently exhibit fluorescence properties dependent on their chemical form. This makes time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy a suitable method for speciation analysis of these elements, due to their distinct optical properties. This work focuses specifically on uranium and europium: uranium is itself a significant component of waste generated by nuclear power plants, while europium is studied as a chemical analog of the minor actinides americium and curium. Barriers currently in use within nuclear waste disposal sites often employ cementitious materials, characterized by a strongly alkaline pH. At present, not much research is available concerning the behavior of the selected elements in alkaline conditions. In this work, samples were prepared in the pH range 4,2–12,4 for uranium and 5,2–12,2 for europium and emission characteristics of these samples were obtained using the TRFLS method. Individual species were identified at varying pH based on fluorescence lifetimes obtained by fitting the time dependence of total fluorescence intensity and spectral characteristics were described. The method was found to be suitable. The results may reflect the challenges encountered specifically due to alkaline conditions, such as quenching by carbonate and precipitation of weakly soluble hydroxides. Further study taking these effects into consideration is necessary for more precise results.

Keywords: TRFLS, uranium, europium, alkaline conditions, speciation

Obsah

1	Úvod.....	1
	Teoretická část	3
2	Speciace	3
2.1	Definice.....	3
2.2	Speciační diagramy	3
2.3	Speciační výpočty	3
3	Uran	5
3.1	Chemické vlastnosti uranu	5
3.1.1	Chemie uranu ve vodných roztocích	5
3.1.2	Uranylový ion	5
3.1.3	Koordinační chemie uranylu.....	5
4	Europium.....	8
4.1	Chemické vlastnosti europia	8
4.1.1	Chemie europia ve vodných roztocích	8
5	Vybrané prvky a jaderné palivo	10
5.1	Význam uranu	10
5.2	Vyhořelé jaderné palivo.....	10
5.2.1	Význam europia	11
6	Ukládání radioaktivních odpadů a materiály na bázi cementu	12
6.1	Koncepce úložišť.....	12
6.2	Užití cementu v koncepci jaderných úložišť	12
6.3	Složení a vlastnosti silikátového cementu	12
6.3.1	Hydratace.....	12
6.3.2	Materiály na bázi cementu.....	13
6.3.3	pH materiálů na bázi cementu.....	13
7	Metoda TRLFS	14
7.1	Princip metody	14
7.1.1	Fluorescence	14
7.2	Využití TRLFS pro speciaci	16
7.2.1	Zpracování a interpretace TRLFS spekter.....	16
8	Spektroskopické vlastnosti vybraných prvků.....	19

8.1	Spektroskopické vlastnosti uranu.....	19
8.1.1	Emisní a absorpční spektrum uranylu	19
8.2	Spektroskopické vlastnosti europia	20
8.2.1	Emisní a absorpční spektrum Eu^{3+}	20
9	Speciace prvků vzácných zemin pomocí TRLFS	22
9.1	Speciace uranu pomocí TRLFS	22
9.1.1	Specifika alkalického prostředí.....	22
9.1.2	Shrnutí výzkumů	23
9.2	Speciace europia pomocí TRLFS.....	26
9.2.1	Změny emisního spektra Eu^{3+} při komplexaci.....	27
	Experimentální část	30
10	Vzorky.....	30
10.1	Chemikálie.....	30
10.2	Příprava vzorků.....	30
11	Měření	32
11.1	Přístrojová technika	32
11.1.1	pH metr	32
11.1.2	Systém pro detekci laserem indukované časově rozlišené fluorescence.....	32
11.2	Postup měření	33
12	Výsledky a diskuse	35
12.1	Uran.....	35
12.1.1	Časově nerozlišená spektra.....	35
12.1.2	Časově rozlišená spektra	39
12.1.3	Přeměření sady vzorků B (U , $5 \cdot 10^{-5}$ M)	44
12.2	Europium.....	46
12.2.1	Časově nerozlišená spektra.....	46
12.2.2	Časově rozlišená spektra	47
12.2.3	Přeměření vzorku C10 (pH 12,3).....	50
13	Závěr	51
14	Literatura.....	53

1 Úvod

Prvky europium a uran byly vybrány jako specifické zaměření práce pro význam jejich chemických vlastností v palivovém cyklu současných běžně provozovaných jaderných elektráren.

Až na výjimky palivové články současných jaderných reaktorů tvoří z většiny uran, konkrétně ^{238}U obohacený o štěpný izotop ^{235}U . Za dobu provozu reaktoru se přitom spotřebuje pouze malá část původně přítomného uranu. Z toho vyplývá smysl zkoumání chemického chování uranu v kontextu přepracovávání či ukládání jaderného paliva na konci jeho životního cyklu. Chemická forma, v níž se prvek nachází, určuje jeho mobilitu ve vodném prostředí a silně ovlivňuje sorpci na horninách či na materiálech úložiště, a tím ve výsledku propagaci radioaktivního materiálu mimo prostory úložiště a v životním prostředí.

Výzkum speciace europia má pak význam zejména pro studium chemického chování těžších analogů europia, zejména americia a curia. Am a Cm jsou pak na rozdíl od uranu významnou součástí vyhořelého jaderného paliva i z hlediska dlouhodobé aktivity a radiotoxicity.

Význam studia speciace vybraných prvků konkrétně v alkalickém prostředí pak plyne z podmínek, jaké je možné očekávat v prostorech jaderných úložišť. Jako vhodný kandidát pro ukládání jaderného odpadu v mnoha dnešních koncepcích jaderných úložišť figurují materiály na bázi cementu, které mají zpravidla silně alkalické vnitřní pH. Cement se při konstrukci úložišť používá jako inženýrská bariéra, jejímž účelem je co možná nejvíce zpomalit transportní procesy, a tím po co nejdelší dobu zamezit úniku radionuklidů ven z prostoru úložiště. Pro věrohodné modelování procesů probíhajících uvnitř této bariéry, jako je např. difúze, sorpce, srážení apod., je třeba znát chemické chování radionuklidů v silně alkalickém prostředí uvnitř cementové matrice.

Vhodnou metodou pro zkoumání chemického chování radionuklidů je TRLFS (Time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy). Metoda je založena na detekci luminiscenčních vlastností některých prvků, mezi něž patří řada kovů vzácných zemin, včetně uranu a europia. Tyto prvky po absorpci laserového záření emitují vlastní fluorescenční záření, jehož vlastnosti (vlnová délka, doba dosvitu) jsou ovlivněny chemickou formou, v níž se prvek nachází. Proto je metoda použitelná při speciální analýze.

Cílem této práce je rozbor problematiky speciální analýzy uranylového iontu UO_2^{2+} , resp. Eu^{3+} , pomocí metody TRLFS v alkalickém prostředí, a stručné shrnutí výsledků dosavadních výzkumů na toto téma. Dále je cílem připravit vhodnou sadu vzorků obsahujících vodný UO_2^{2+} , resp. Eu^{3+} , v oblasti pH 8–12, pomocí metody TRLFS stanovit spektrální charakteristiky vzorků a identifikovat chemické specie v nich přítomné.

Práce je rozdělena na část teoretickou a část experimentální. Teoretická část obsahuje vymezení pojmu speciace v chemickém kontextu, stručný přehled chemických vlastností vybraných prvků, a také úvod do fyzikálních principů metody TRLFS a metodiky jejího použití při speciální analýze. Dále teoretická část práce zahrnuje obecný rozbor problematiky speciace vybraných kovů vzácných zemin (uran a europium) se zvláštním zaměřením na alkalické prostředí a na použití metody TRLFS ve výzkumech na toto téma, včetně zařazení do kontextu problematiky jaderných úložišť. V rámci experimentální části byla připravena sada vzorků vodného uranylového iontu UO_2^{2+} a sada vzorků vodného Eu^{3+} , v nichž byla předpokládána přítomnost hydrolytických a karbonátových komplexů daných prvků. Pomocí metody TRLFS byly studovány spektrální charakteristiky těchto směsných vzorků v rozsahu pH 4,2–12,4 pro uran a 5,2–12,3 pro europium, se zvláštním zaměřením na zásaditou oblast pH 8–12. Získaná časově rozlišená fluorescenční spektra jsou matematicky zpracována a diskutována z hlediska jejich tvaru a časových charakteristik v závislosti na pH vzorků; na základě časových charakteristik jsou jednotlivým vzorkům přiřazeny konkrétní specie, které jsou pravděpodobně přítomny.

Teoretická část

2 Speciace

2.1 Definice

Termín speciace je v chemické literatuře dle [1] používán primárně ve třech hlavních významech:

1. Soubor chemických reakcí, prostřednictvím kterých chemický prvek mění svou formu, tj. vznik specií.
2. Proces identifikace a kvantifikace chemických forem daného prvku ve vzorku.
3. Soubor samotných chemických sloučenin nacházejících se ve vzorku.

V kontextu této práce je pojmem *speciace* míněn jak aktivní proces identifikace a kvantifikace chemických forem, v nichž se vyskytuje prvek v závislosti na podmínkách (tlak, teplota, pH, redoxní potenciál apod.), tak výsledek tohoto procesu, tj. výčet těchto chemických forem, případně jejich relativního zastoupení ve vzorku za daných podmínek. Pro proces zkoumání je zde také používán termín *speciační analýza*. Systém může být zkoumán za podmínek chemické rovnováhy, tj. výsledkem analýzy je rovnovážná distribuce jednotlivých chemických forem, nebo ve stavu nerovnovážném, např. bezprostředně po přípravě vzorku. [1], [2]

2.2 Speciační diagramy

Jedním ze způsobů grafického znázornění výsledků speciační analýzy jsou speciační diagramy, které zobrazují relativní zastoupení jednotlivých specií v závislosti na některé z výše zmíněných podmínek, nejčastěji pH. Speciační diagramy lze konstruovat na základě experimentálních výsledků nebo teoretických výpočtů pomocí termodynamických dat.

2.3 Speciační výpočty

Speciační výpočty vycházejí z teorie chemických rovnováh a mohou být prováděny manuálně, nebo pomocí různých počítačových programů, např. program EQ3/6 nebo PHREEQC, jehož konkrétním využitím jsou geochemické výpočty týkající se interakce přírodních vod s minerály. [2], [3]

Pro speciální výpočty je třeba nejprve přesně definovat studovaný systém se všemi jeho základními složkami (např. UO_2^{2+} , H_2O , CO_2) a parametry (otevřený/uzavřený systém, tlak, teplota, pH, koncentrace jednotlivých složek...). Pro samotný výpočet distribuce jednotlivých specií, které mohou vznikat kombinací základních složek, slouží rovnovážné konstanty popisující reakce vedoucí k jejich vzniku, případně konstanty rozpustnosti apod. Tyto konstanty jsou funkcemi fyzikálních a chemických podmínek v systému a jejich hodnoty jsou k dispozici jako součást různých databází. [2], [4]

3 Uran

3.1 Chemické vlastnosti uranu

Nejstabilnějšími oxidačními čísly uranu jsou IV a VI, taktéž známá, ale velmi nestálá a zřídka pozorovaná jsou lichá oxidační čísla III a V. [5]

3.1.1 Chemie uranu ve vodných roztocích

Běžné sloučeniny obsahující uran v oxidačním stavu IV se obecně vyznačují malou rozpustností ve vodě a tendencí k sorpci na různé povrchy; v roztoku se uraničité ionty navíc snadno oxidují, a to i vzdušným kyslíkem. Ve vodné chemii uranu proto hraje nejvýznamnější roli oxidační číslo VI, a to zejména ve formě uranylového iontu UO_2^{2+} , který má v roztoku charakteristickou žlutou barvu a vyznačuje se také luminiscenčními vlastnostmi. [4], [5]

3.1.2 Uranylový ion

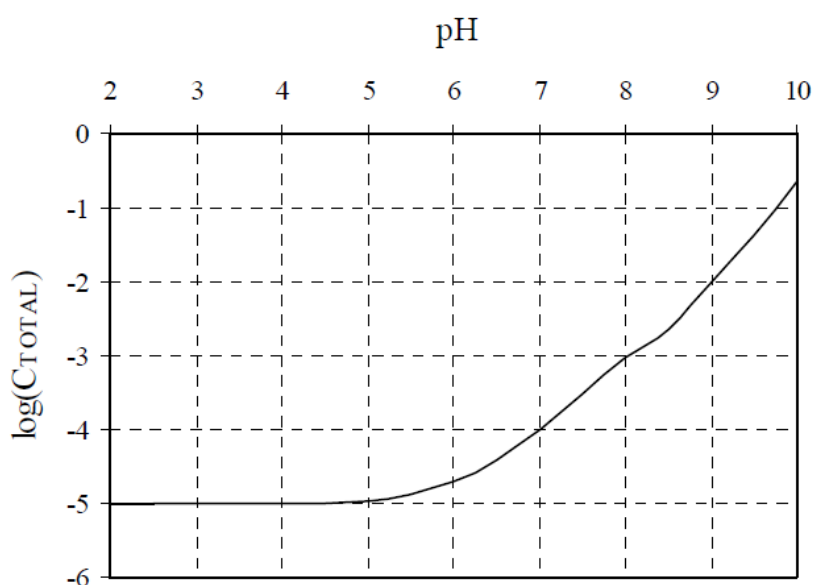
Uranylový ion má lineární strukturu s variabilní délkou vazby U–O podle chemického okolí iontu. Samostatný uranylový ion byl pozorován pouze v plynné fázi [6], v roztocích se vyskytuje pouze koordinovaný, a to nejčastěji se 4, 5 nebo 6 ligandy v ekvatoriální pozici, tj. v rovině kolmé na vazby U–O. [7]

Ve vodných roztocích byla pozorována široká škála monomerních a oligomerních hydrolytických specií obsahujících uranylový ion koordinovaný v různých poměrech s hydroxylovými ligandy. Uranyl tvoří také několik komplexů s ligandy uhličitany. [7]

3.1.3 Koordinační chemie uranylu

Uranylové ionty mají se zvyšujícím se pH (tzn. rostoucí koncentrací OH^- iontů) tendenci tvořit hydroxylové komplexy s postupně vzrůstajícím poměrem $\text{OH}^- : \text{UO}_2^{2+}$. Pro kyselé roztoky je tak typická přítomnost volného UO_2^{2+} , který postupně se zvyšujícím se pH přechází na hydroxylové komplexy, zpočátku kladně nabitě. V oblasti pH přibližně 5–8 se může v závislosti na koncentraci U srážet málo rozpustný hydroxid uranylu $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, který při ještě vyšší koncentraci OH^- přechází na záporně nabitě hydroxidové komplexy $[\text{UO}_2(\text{OH})_3]^-$, $[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7]^-$, $[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_8]^{2-}$, $[\text{UO}_2(\text{OH})_4]^{3-}$.

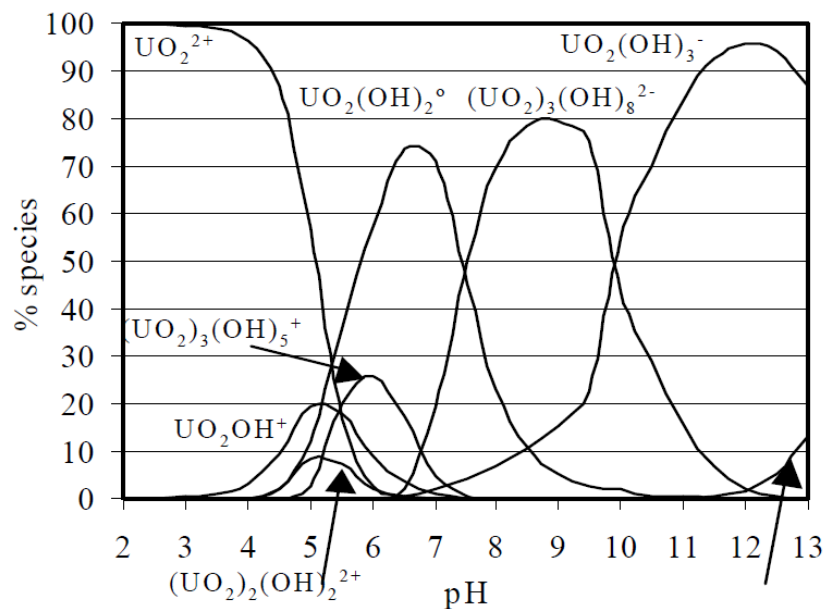
Je-li zkoumaný systém v kontaktu se vzduchem, je třeba zvláště v alkalickém prostředí brát v úvahu atmosférický CO_2 , který je rozpustný ve vodě; při rozpouštění vzniká slabá kyselina uhličitá H_2CO_3 , která je však nestabilní a může existovat pouze ve formě aniontů HCO_3^- nebo CO_3^{2-} . Zvláště důležité v případě UO_2^{2+} jsou uhličitany CO_3^{2-} , které mohou s těmito kationty tvořit mj. následující komplexy: $[(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3]^-$, $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ a $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$. Jak ilustruje Obr. 1, rovnovážná koncentrace rozpuštěných uhličitánů v kyselém prostředí je stabilně velmi malá až do pH přibližně 6, kde začíná strmě stoupat. (Obr. 1 je konstruován pro 10^{-5}M roztok U, efekt je však analogický také pro roztoky Eu^{3+} , jehož chemické chování je podrobněji popsáno v odd. 4.) [8]



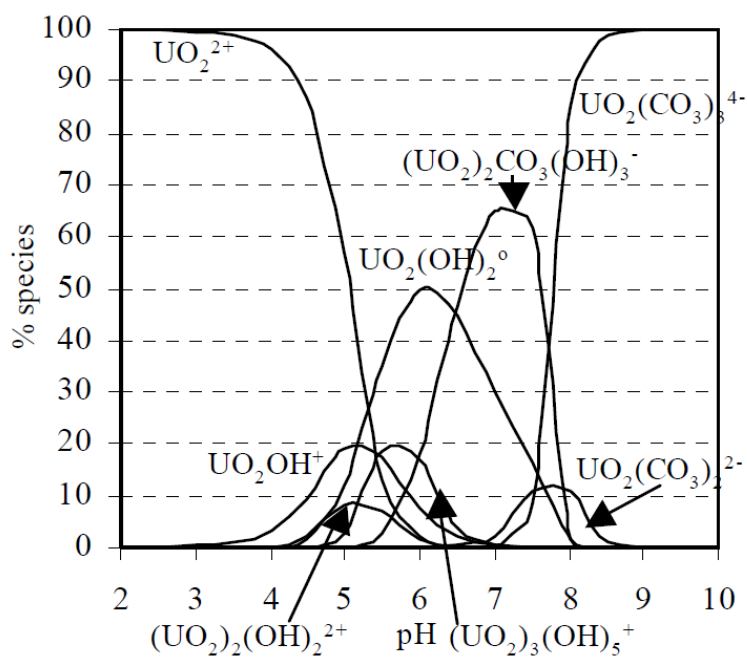
Obr. 1: Celková molární koncentrace rozpuštěných uhličitánů v závislosti na pH v otevřeném systému (v kontaktu se vzduchem) o celkové koncentraci U 10^{-5}M a iontové síle 0,31 M a při 25°C . Převzato z [8].

Konkrétní distribuce zmíněných specií je otázkou jejich termodynamické stability, jak bylo zmíněno v odd. 2.3. Chováním uranylového kationtu v binárním systému $\text{UO}_2^{2+}/\text{H}_2\text{O}$ a v ternárním systému $\text{UO}_2^{2+}/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_3^{2-}$ se podrobně teoreticky zabývá např. studie [8], z níž jsou převzaty Obr. 1, Obr. 2, Obr. 3. Speciační diagramy jsou níže uvedeny pouze pro obecnou orientaci, protože silně závisí na způsobu výpočtu, na použitých termodynamických konstantách a na tom, které konkrétní specie jsou při výpočtu uvažovány. Všechny uvedené speciační diagramy jsou konstruovány pro celkovou koncentraci U 10^{-5}M , iontovou sílu 0,31 M a teplotu 25°C .

Obr. 2 znázorňuje distribuci specií ve vodném roztoku uranylu, který neobsahuje žádné uhličitany, Obr. 3 rovnovážnou distribuci specií ve vodném roztoku uranylu v kontaktu se vzduchem obsahujícím CO_2 .



Obr. 2: Speciace uranylového iontu v systému neobsahujícím uhličitany. Převzato z [8].



Obr. 3: Speciace uranylového iontu v otevřeném systému v kontaktu se vzduchem. Převzato z [8].

4 Europium

4.1 Chemické vlastnosti europia

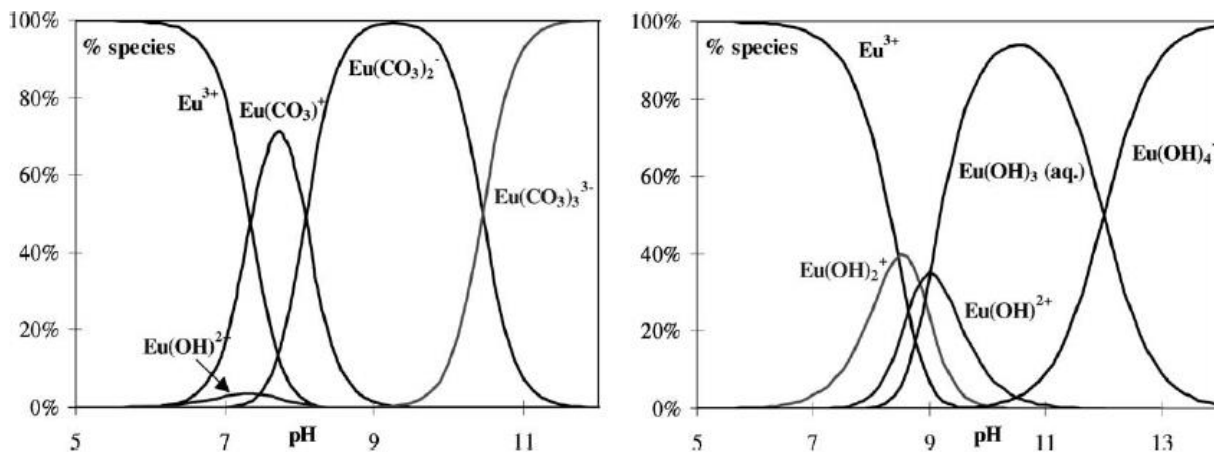
Pro celou skupinu lanthanoidů je charakteristické velmi podobné chemické chování, což znesnadňuje jejich vzájemnou separaci, ale zároveň do jisté míry umožňuje aplikovat poznatky získané o chemii jednoho prvku na celou skupinu.

Stejně jako u ostatních lanthanoidů chemii Eu dominuje oxidační stav III. Oxidační číslo II se vyskytuje vzácněji a ve vodném prostředí je stabilní, ačkoli silně redukující. V koordinačních sloučeninách kationty Eu^{3+} (stejně jako u ostatních lanthanoidů) vykazují preferenci vůči ligandům, v nichž donorem elektronového páru je kyslík, např. H_2O , OH^- , CO_3^{2-} apod. [9]

4.1.1 Chemie europia ve vodných roztocích

Pro europium ve vodném prostředí při kyselém až neutrálním pH je typické hydratační číslo 9, tj. kationty $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$, které mají v roztoku slabě růžovou barvu [9]. V literatuře [10] [11] jsou tyto kationty běžně považovány za volné (pouze solvatované) Eu^{3+} , tato konvence bude dodržována i v této práci.

Speciační diagram vlevo na Obr. 4 znázorňuje chování iontu Eu^{3+} v systému v kontaktu se vzdušným CO_2 (tlak $p_{\text{CO}_2} = 3,16 \cdot 10^{-4}$ atm odpovídá atmosférickému) a vpravo v systému bez CO_2 a bez obsahu uhličitánů. V systému bez uhličitánů Eu^{3+} vykazuje podobné chování jako uranyl: v kyselém prostředí převládá volný Eu^{3+} a v zásaditém prostředí vznikají hydrolytické komplexy $[\text{Eu}(\text{OH})]^{2+}$ a $[\text{Eu}(\text{OH})_2]^+$, při vyšším pH se může v závislosti na koncentraci srážet málo rozpustný hydroxid $\text{Eu}(\text{OH})_3$, který pak při ještě vyšších koncentracích OH^- přechází na $[\text{Eu}(\text{OH})_4]^-$.



Obr. 4: Speciace iontu Eu^{3+} ve vodném roztoku o celkové koncentraci Eu 1 mg/l ($\approx 6,6 \cdot 10^{-6}$ M) a iontové síle 0,1 M. Vlevo parciální tlak CO_2 $p_{\text{CO}_2} = 3,16 \cdot 10^{-4}$ atm, vpravo $p_{\text{CO}_2} = 0$.
Převzato z [11].

5 Vybrané prvky a jaderné palivo

Prvky europium a uran byly vybrány jako konkrétní zaměření této práce pro význam jejich chemických vlastností v palivovém cyklu většiny současných energetických jaderných reaktorů. V této kapitole bude význam studia chemického chování europia a uranu v této oblasti blíže popsán.

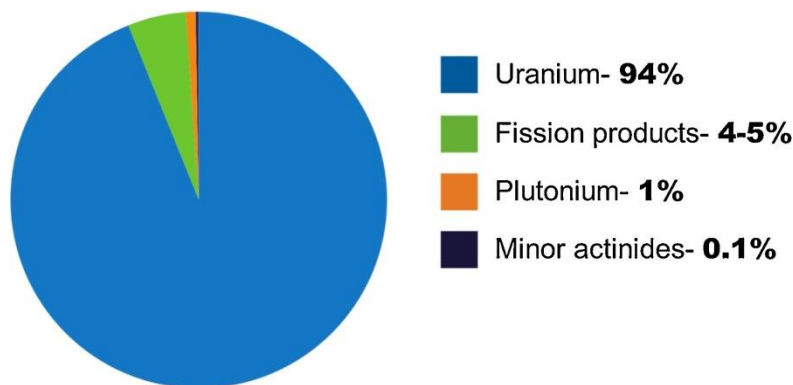
5.1 Význam uranu

Až na výjimky palivové články současných energetických jaderných reaktorů tvoří z většiny uran. Převažujícím izotopem je pak vždy ^{238}U obohacený o štěpný izotop ^{235}U , jehož obsah se pohybuje zpravidla v jednotkách %. Těžba uranu, jeho zpracování, obohacování a výroba palivových článků je spojena s řadou chemických přeměn; navíc v rámci těchto činností může uran unikat do okolí. S chemickými ději je spojen také samotný provoz reaktoru. Tato práce se nicméně převážně orientuje na poslední fázi palivového cyklu, tj. nakládání s vyhořelým palivem, a to z důvodů, jimiž se podrobněji zabývá odd. 6. [12]

5.2 Vyhořelé jaderné palivo

Během provozu reaktoru v palivu probíhá nejen štěpení izotopu ^{235}U tepelnými neutrony, ale také široká škála dalších jaderných reakcí, mezi něž se řadí např. štěpení ^{238}U rychlými neutrony; záchyty neutronu na ^{238}U matici, případně na některém ze štěpných produktů, a reakce těmito záchyty vyvolané (např. transmutace U na vyšší aktinoidy Np, Pu, Am, Cm a další); emise zpožděných neutronů; β rozpady štěpných produktů a další. Akumulace některých produktů probíhajících reakcí, tzv. reaktorových jedů, v praxi určuje dobu života reaktoru, za kterou je zpravidla spotřebována pouze velmi malá část samotného štěpného materiálu i ^{238}U matrice. Proto látkově většina jaderného odpadu z elektráren stále sestává právě z U, i když tento prvek tvoří pouze malou část celkové aktivity. Z toho vyplývá význam studia chemického chování uranu v kontextu ukládání vyhořelého jaderného paliva. [12]

Obr. 5 graficky znázorňuje přibližné běžné složení jaderného paliva na konci provozu reaktoru. Jak již bylo zmíněno výše, převážnou většinu, tj. 94 hm. %, tvoří uran. Akumulované štěpné produkty tvoří 4-5 % hmotnosti vyhořelého paliva a 1 hm. % tvoří plutonium. Pouze 0,1 hm. % připadá na minoritní aktinoidy, což je souhrnný název pro všechny aktinoidy, které se vyskytují ve vyhořelém palivu, kromě uranu a plutonia, které se nazývají majoritní. [13]



Obr. 5: Složení vyhořelého jaderného paliva. Převzato z [13].

5.2.1 Význam europia

Europium vzniká v tepelných reaktorech jako štěpný produkt uranu 235, nicméně jako produkt extrémně minoritní; kumulativní štěpný výtěžek nejvýznamnějšího radioaktivního izotopu (^{155}Eu s poločasem rozpadu 4,76 r) je asi 0,03 % na 1 štěpení [14]. Europium samotné se tak nepovažuje za významný štěpný produkt. Přesto se používá pro speciální studie spojené s problematikou jaderných úložišť jako snadno použitelný stabilní analog některých hůře dostupných radioaktivních prvků, zejména aktinoidů americia a curia, jejichž trojmocné kationty se chovají podobně jako Eu^{3+} [11].

Americium a curium se řadí mezi tzv. minoritní aktinoidy, které tvoří asi 0,1 hm. % vyhořelého jaderného paliva. Minoritní aktinoidy tvoří sice látkově jen velmi malou část vyhořelého paliva, ale jsou důležité z hlediska radiotoxicity a aktivity, a to i v dlouhodobém horizontu. Jejich účinná separace při přepracování vyhořelého jaderného paliva může velmi efektivně snížit rizika spojená s dlouhodobým ukládáním jaderného paliva, z čehož vyplývá význam studia jejich chemických vlastností. [13]

6 Ukládání radioaktivních odpadů a materiály na bázi cementu

6.1 Koncepce úložišť

V koncepci ukládání radioaktivního odpadu v ČR v současnosti figurují v podstatě dva hlavní typy úložišť: přípovrchová úložiště pro nízko- až středněaktivní jaderný odpad a hlubinná úložiště pro vysokoaktivní odpad. Materiály cementového typu nacházejí využití v konstrukci obou typů úložišť. [15]

6.2 Užití cementu v koncepci jaderných úložišť

Kapalné radioaktivní odpady je třeba před jejich uložením převést do pevného stavu, čehož lze docílit zpevněním pomocí ztužidla, kterým může být bitumen, aluminosilikát, skelná matrice nebo cement. Tyto látky tak slouží jako matrice pro radioaktivní látky, tj. jsou s nimi v přímém kontaktu. [15]

Jako nádoby pro samotný odpad (buď ztužený v případě kapalných odpadů, nebo lisovaný v případě pevných) slouží zpravidla sudy z nerezové oceli. Menší sud může být vložen dovnitř většího a prostor mezi nimi může být vyplněn betonem. [15]

6.3 Složení a vlastnosti silikátového cementu

Cement je anorganické pojivo používané v různých stavebnických aplikacích. Základní surovinou pro výrobu cementu jsou jílovité vápence, tzv. vápencové slíny, obsahující také hydraulické oxidy (SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3). Cement se z nich vyrábí vysokoteplotním výpalem při teplotě 1300–1400°C, při níž dochází k tzv. slinování a vzniká zejména alit (trikalciumpilíkát). Vzniká slínek v podobě menších valounků, které se následně drtí a melou na prášek, přičemž je přidána příměs 2–6 % sádrovce ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Jednosložkový cement (mletý slínek bez dalších příměsí kromě sádrovce) se nazývá portlandský a je nejběžněji používaný. [16]

6.3.1 Hydratace

Vlastnosti cementu, které jsou žádoucí pro jeho konstrukční aplikace, jsou mu propůjčeny procesem hydratace, která probíhá, když je cement smíšen s vodou. Tím vzniká směs hydratovaných minerálů, zejména hydratované křemičitany vápenaté, označované souhrnně

zkratkou C–S–H. V procesu hydratace vzniká také portlandit $\text{Ca}(\text{OH})_2$, který se následně při tvrdnutí cementu spotřebovává na vznik C–S–H. [16]

6.3.2 Materiály na bázi cementu

Beton je směs cementu s plnivem (zpravidla kameninou), vodou a dalšími přísadami a příměsemi. Cement může být také součástí malty, která je jeho směsí s vodou, pískem a vápnem (tzv. vápenno-cementová malta). [16]

6.3.3 pH materiálů na bázi cementu

Portlandit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ je hlavním původcem silně zásaditého pH cementových materiálů, které bývá zpravidla bezprostředně po přípravě přibližně 12–14. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ je ve vodě rozpustný jen málo (udává se rozpustnost 1,6 g/l při 20°C [17]), ale přesto ve větším množství uvolňuje významné množství OH^- aniontů. Po ztvrdnutí cementu pH zpravidla klesne z důvodu spotřebování portlanditu na vznik C–S–H. Vysoké pH je pro cementové materiály žádoucí, protože naopak kyselější podmínky mohou urychlovat např. korozi ocele, která bývá součástí stejných konstrukcí. S časem však pH cementu zpravidla klesá vlivem stárnutí a vnějších podmínek, jako je vlhkost, přítomnost CO_2 apod. [18]

7 Metoda TRLFs

7.1 Princip metody

7.1.1 Fluorescence

Fluorescenci nazýváme zářivý přechod kvantového systému z vyššího energetického stavu do nižšího, při kterém se zachovává elektronová multiplicita. Nezářivý přechod, při němž se multiplicita zachovává, nazýváme vnitřní konverzí; zářivý, resp. nezářivý přechod, při němž se multiplicita nezachovává, nazýváme fosforescencí, resp. mezisystémovým přechodem. Při zářivém přechodu je excitovaným systémem emitován foton, jehož energie odpovídá rozdílu energetických hladin, mezi kterými k přechodu dochází. [19]

Fluorescence je zpravidla velmi rychlý děj, doba života se pohybuje řádově v desítkách nanosekund (10^{-8} s). (Dobou života nazýváme časový interval, v němž intenzita fluorescence klesne na $1/e$ původní hodnoty, tj. zhruba 36,8 %.) [20], [21]

7.1.1.1 Kashovo-Vavilovovo pravidlo

Kashovo pravidlo pro fluorescenci říká, že k emisi fotonu dochází u polyatomických molekul s pozorovatelnou pravděpodobností pouze z nejnižšího excitovaného stavu o dané multiplicitě, protože u vyšších stavů dochází zpravidla výrazně rychleji k vnitřní konverzi. Proto většinou ve fluorescenčním spektru pozorujeme pouze jeden emisní pás, odpovídající přechodu mezi první excitovanou singletovou hladinou S_1 a základní singletovou hladinou S_0 . [22], [23]

Důsledkem tohoto pravidla je Vavilovovo pravidlo, někdy uváděné jako Kashovo-Vavilovovo. Toto pravidlo říká, že emisní vlnové délky jsou nezávislé na vlnové délce excitační, protože bez ohledu na způsob excitace bude pro danou molekulu pozorována emise pouze z jediného excitovaného stavu do základního. [24]

7.1.1.2 Stokesův posun

Emisní pás $S_1 \rightarrow S_0$ je zpravidla oproti odpovídajícímu absorpčnímu pásu $S_0 \rightarrow S_1$ posunut směrem k větším vlnovým délkám – jedná se o tzv. Stokesův posun. Příčinou je to, že během doby života excitovaného stavu dochází k nezářivé disipaci energie vibrační relaxací. Na samotný emisní foton pak zůstává o něco menší energie, což se projeví prodloužením vlnové délky. [25]

7.1.1.3 Využití ve spektroskopii

V praxi lze zářivých přechodů, jako je fluorescence, využít při speciální analýze, neboť fotony při nich emitované je možné s pomocí vhodného detektoru zachytit a získat informaci o jejich vlnové délce λ , která přímo souvisí s energií fotonu E_f známým vztahem:

$$E_f = \frac{hc}{\lambda}, \quad (1)$$

kde h je Planckova konstanta a c je rychlost světla. [26] Energie emitovaného fotonu odpovídá rozdílu energie při pozorovaném přechodu, který nese informaci o hladinách, mezi nimiž k přechodu dochází. Detekované vlnové délky vypovídají v konečném důsledku jak o identitě prvku, tak o jeho chemické formě. Intenzita detekovaného záření pak odpovídá tomu, zda je přechod povolený (dochází k němu s velkou pravděpodobností) nebo zakázaný (nízká hustota pravděpodobnosti přechodu), a je úměrná koncentraci, což umožňuje také kvantitativní analýzu.

Fluorescenčním spektrem nazýváme závislost intenzity emitovaného záření na vlnové délce. Máme-li schopnost navíc měřit změnu intenzity v čase, přidáváme čas jako další kolmou osu a získáváme trojrozměrný graf.

Dobu života fluorescenčních stavů silně ovlivňuje koordinační sféra daného atomu. Jsme-li schopni tuto dobu měřit, získáváme další cennou informaci o chemických speciích obsažených ve vzorku. Určité ligandy fluorescenci takzvaně zhasíjí (quenching), tj. zkracují dobu života fluorescenčních stavů. Doba života fluorescenčního stavu tak vzrůstá s klesajícím počtem zhasíjících molekul v koordinační sféře centrálního atomu. Na základě toho lze každé chemické specii přiřadit charakteristickou dobu života fluorescence a podle ní pak zjišťovat její přítomnost. Je třeba podotknout, že doba života fluorescence závisí také na teplotě, je proto nutné při měření tohoto parametru udržovat teplotu konstantní.

Excitace se u metody TRLFS provádí pomocí velmi krátkých laserových impulsů (o délce několika ns). Protože emisní spektrum nezávisí (podle Kashova pravidla) na vlnové délce budícího záření, tuto vlnovou délku volíme při experimentu tak, aby se shodovala s některým absorpčním maximem buzeného systému, za účelem dosažení co nejsilnějšího luminiscenčního signálu.

Časového rozlišení se dosahuje postupným prodlužováním intervalu mezi excitačním laserovým impulsem a měřením intenzity emitovaného záření.

7.2 Využití TRLFS pro speciaci

Metoda TRLFS má při použití pro speciaci několik významných výhod. Mezi ně se řadí trojná selektivita, a to prostřednictvím excitačního záření (zvolením vhodné vlnové délky se v ideálním případě docílí toho, že se excituje pouze studovaný prvek), prostřednictvím emisního záření (každý prvek má charakteristické emisní spektrum), a prostřednictvím časového rozlišení (chemické okolí fluoreskujícího prvku ovlivňuje dobu života excitovaného stavu). Tímto způsobem je možné odlišit i prvky, které se chovají chemicky velmi podobně, a jejich rozlišení klasickými chemickými metodami je proto obtížné. Další výhodou je vysoká citlivost metody, umožňující detekci a stanovení prvků i ve stopových a ultrastopových množstvích. Pro některé prvky, mezi které patří i uran, je možné dosáhnout dolní meze detekce až na úrovni ppt a níže. [27]

Jedním z omezení použití TRLFS pro speciaci je fakt, že není aplikovatelná univerzálně, protože ne všechny chemické formy daných prvků mají v roztoku fluorescenční vlastnosti. Přesto zůstává oblast použití poměrně široká zvláště v jaderném výzkumu, a to konkrétně v oblasti palivových cyklů běžných štěpných jaderných reaktorů. V této oblasti má smysl studovat chemické chování nejen uranu, ale také různorodých produktů jaderných reakcí (jak štěpení, tak záchyťových reakcí a následných spontánních jaderných přeměn) probíhajících v reaktoru. Mnohé z těchto produktů právě fluorescenční vlastnosti vykazují, především prvky vzácných zemin včetně uranu a europia.

7.2.1 Zpracování a interpretace TRLFS spekter

V závislosti na identitě a množství specií přítomných ve vzorku se může měnit jak tvar časově nerozlišeného spektra, tak charakteristiky spektra časově rozlišeného (doba života, změny tvaru v čase).

Fluorescenční spektrum je tvořeno zpravidla několika emisními maximy při určitých vlnových délkách, které prostřednictvím vztahu (1) odpovídají energiím konkrétních kvantových přechodů. Polohy maxim (odpovídající vlnové délky) jsou proto charakteristické pro daný prvek, ačkoli se mohou v závislosti na chemickém okolí daného atomu mírně měnit. Výraznějším změnám v závislosti na chemickém okolí podléhají vzájemné poměry intenzit charakteristických maxim. Konkrétní charakter změn tvaru časově nerozlišených fluorescenčních spekter vybraných prvků v závislosti na koordinační sféře bude podrobněji popsán v kapitole 8 pojednávající o jejich spektroskopických vlastnostech.

Protože deexcitace kvantové soustavy je ze své podstaty statistickým jevem, energie kvantových přechodů, a proto i vlnová délka emitovaných fotonů, podléhá určité nejistotě; výsledné spektrum proto nemá tvar čárový, ale zaznamenáváme rozdělení okolo charakteristických středních vlnových délek. Tvar výsledných maxim lze modelovat různými funkcemi, např. Gaussovou, Lorentzovou, Pearsonovou, Voigtovou apod. Křivku maxima charakterizuje její výška (amplituda, I_{max}), plocha pod křivkou A , a šířka v polovině výšky $FWHM$. Zaznamenané spektrum je pak součtem všech jednotlivých maxim; proces matematického rozdělení spektra na jednotlivá dílčí maxima při jeho zpracování se nazývá dekonvoluce.

O významu doby života τ bylo již pojednáno v oddíle 7.1.1.3. Nejčastějším způsobem zpracování spekter za účelem získání hodnoty τ je sledování poklesu celkové integrální intenzity fluorescence (plocha pod spektrem) v závislosti na čase. Vyskytuje-li se ve vzorku pouze jedna forma studovaného prvku (resp. koncentrace dalších specií je zanedbatelná), závislost integrální intenzity fluorescence I_{int} na čase je monoexponenciální křivka:

$$I_{int} = I_0 + A_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (2)$$

kde I_0 je konstanta, A_0 amplituda a τ doba života.

Závislost logaritmu intenzity na čase je pak přímka:

$$\ln I_{int} = k - A_0 \frac{t}{\tau}, \quad (3)$$

kde k je konstanta.

Vyskytují-li se ve vzorku dvě fluoreskující specie s odlišnou dobou života, závislost je sumou dvou odpovídajících exponenciálních křivek (biexponenciální funkce):

$$I_{int} = I_0 + A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}}, \quad (4)$$

kde $\tau_{1,2}$ jsou příslušné doby života a $A_{1,2}$ příslušné amplitudy odpovídající speciím 1, 2.

Analogické vztahy platí pro systémy obsahující 3 (triexponenciální funkce) a více specií.

V případě systémů obsahujících 2 nebo více fluoreskujících specií příslušné semilogaritmické závislosti již nemají tvar přímky, což poskytuje možnost posoudit vhodnost mono-, bi- či triexponenciálního modelu vizuálním odhadem. Jsou-li doby života jednotlivých specií

dostatečně rozdílné, lze je určit rozkladem semilogaritmické závislosti na jednotlivé přímky, případně lze prokládat přímo původní závislost intenzity na čase polyexponenciálními funkcemi a vhodnost proložení hodnotit na základě statistických parametrů. Přímé prokládání však začíná být obtížné již při sčítání 3 exponenciálních křivek a pro větší počet se stává takřka nemožným.

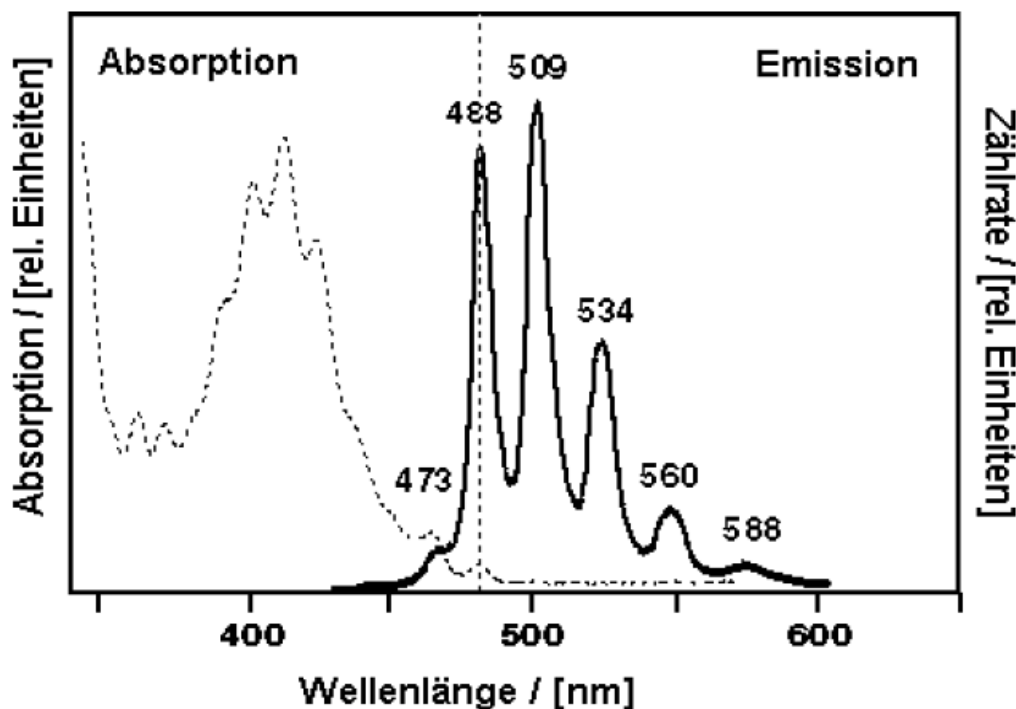
8 Spektroskopické vlastnosti vybraných prvků

8.1 Spektroskopické vlastnosti uranu

Luminiscenční vlastnosti U ve formě solí a vodných roztoků jsou známy a studovány již od poloviny 19. století, největšího rozvoje se však fluorescenční spektroskopie uranu dočkala ve století 20. počínaje projektem Manhattan. [28]

8.1.1 Emisní a absorpční spektrum uranylu

Emisní fluorescenční spektrum uranylového iontu, na Obr. 6 znázorněné plnou čarou, se vyznačuje šesti charakteristickými maximy v oblasti 400–600 nm, z nichž tři nejintenzivnější jsou maxima při 488, 509 a 534 nm. Absorpční spektrum, znázorněné na Obr. 6 přerušovanou čarou, má několik výrazných maxim zejména v oblasti zhruba 400 – 420 nm, kde se zpravidla volí vlnová délka budícího laseru.

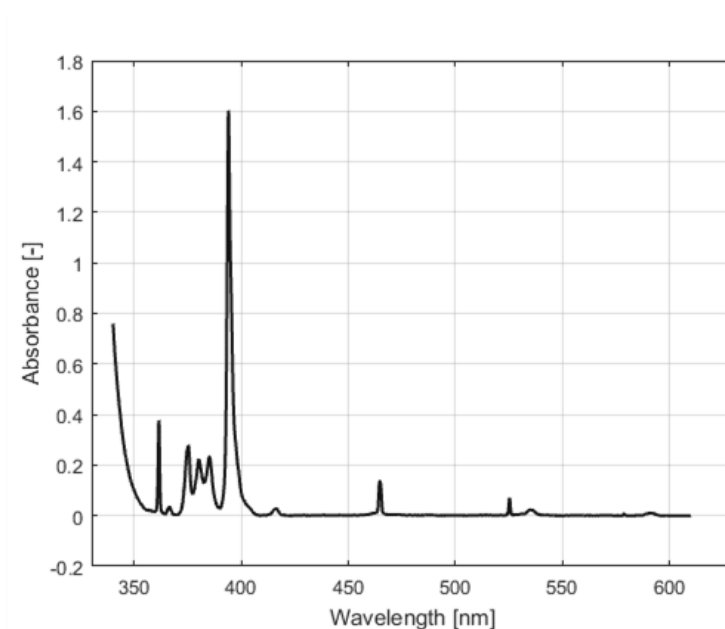


Obr. 6: Emisní a absorpční spektrum uranylového iontu, kde na ose x je vlnová délka v nm a na ose y intenzita absorpce, resp. emise, v relativních jednotkách. Převzato z [7].

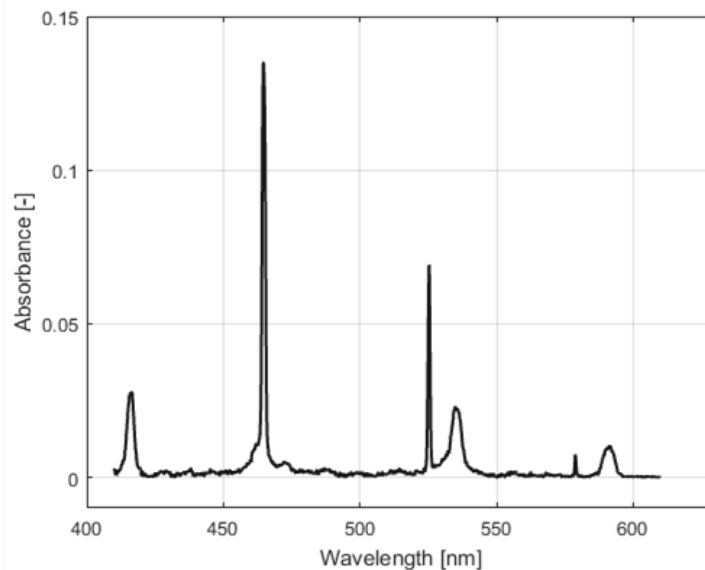
8.2 Spektroskopické vlastnosti europia

8.2.1 Emisní a absorpční spektrum Eu^{3+}

Na rozdíl od analogických spekter uranylu, která mají podobu spíše širších absorpčních, respektive emisních pásů, spektra Eu^{3+} se vyznačují relativně úzkými a ostrými maximy, jak ilustrují Obr. 7, 8 a 9. V oblasti UV se nachází nejintenzivnější absorpční maximum při 394 nm; pro budící laser při fluorescenčních měřeních se proto běžně používá vlnová délka 394–396 nm [10], [29], [30]. V oblasti viditelného světla je nejintenzivnější maximum při 465 nm. Tato vlnová délka je také použitelná jako excitační a je vhodná zejména pro studium systémů obsahujících fotosenzitivní ligandy, které snadno podléhají rozkladu zářením, a pro které je proto žádoucí použít excitační záření o nižší energii. [31]

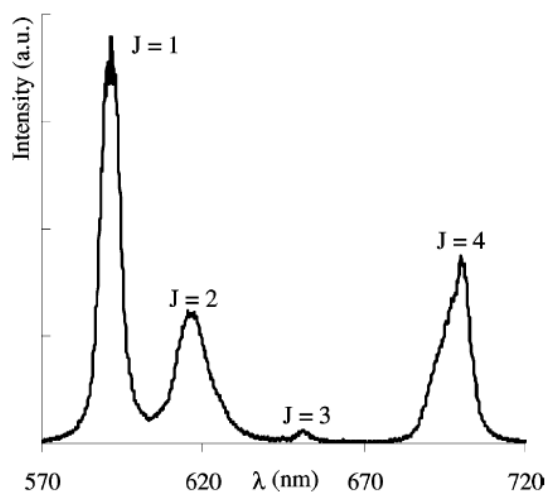


Obr. 7: Absorpční spektrum volného kationtu Eu^{3+} . Převzato z [31].



Obr. 8: Absorpční spektrum volného kationtu Eu^{3+} s přiblížením v oblasti viditelného světla 410–610 nm. Převzato z [31].

Spektrum na Obr. 9 odpovídá fluorescenci volného Eu^{3+} , které je typické pro kyselé roztoky. Fluorescenční spektrum Eu^{3+} se vyznačuje čtyřmi maximy o vlnových délkách přibližně 594, 618, 650 a 700 nm. Velký význam pro speciální analýzu má přechod při 618 nm, který se označuje jako hypersenzitivní na komplexaci, tj. jeho intenzita (výška maxima) se obecně zvyšuje v koordinovaném stavu oproti volnému Eu^{3+} . [11]



Obr. 9: Emisní spektrum volného kationtu Eu^{3+} v oblasti 570–720 nm. Převzato z [11].

Spektra komplexů obsahujících Eu^{3+} obecně obsahují maxima o přibližně stejných polohách, ale vzájemný poměr jejich intenzit se může výrazně měnit v závislosti na koordinační sféře. Tomuto aspektu spolu s dalšími tvarovými a časovými změnami emisního spektra europia v závislosti na komplexaci se podrobněji věnuje odd. 9.2 této práce.

9 Speciace prvků vzácných zemin pomocí TRLFS

Mezi prvky vzácných zemin, které vykazují v roztoku měřitelné fluorescenční vlastnosti, patří následující: z lanthanoidů europium, terbium, dysprosium, samarium, gadolinium, cer a thulium; z aktinoidů uran, curium a americium. [27]

9.1 Speciace uranu pomocí TRLFS

Speciace uranylu v oblasti kyselých a středních pH je relativně dobře prozkoumána. Konkrétně pomocí metody TRLFS bylo provedeno mnoho studií [32], [33], zejména v prostředí se sulfátovými anionty [34], [35], s fosfátovými anionty [36], s uhličitanovými anionty [37], s octanovými anionty [7], a v rámci zkoumání sorpce uranylu na minerálech a horninách [38]–[40]. Pomocí metody TRLFS je možné s úspěchem zkoumat i přírodní vzorky [41], [42].

V alkalické oblasti bylo na téma speciace uranylu pomocí TRLFS provedeno výzkumů podstatně méně. V této práci bylo čerpáno zejména ze 4 hlavních zdrojů [32], [43]–[45], jejichž metody a výsledky jsou shrnuty v odd. 9.1.2.

9.1.1 Specifika alkalického prostředí

9.1.1.1 Problém zhášení uhličitanem

Jako značně problematická se při měřeních metodou TRLFS prokazuje přítomnost volných uhličitanových aniontů, které silně zhášejí fluorescenci uranylu.

Specií, která způsobuje zhášení fluorescence uranylu, je přesněji uhličitanový radikál $\text{CO}_3^{\cdot-}$, vyznačující se širokým absorpčním pásem mezi 500 a 700 nm s maximem v 600 nm [46], který tak pokrývá většinu emisního spektra uranylu. Ve vodných roztocích obsahujících uhličitan vzniká tento radikál podle rovnice:



V roztocích uranylu může vznikat uhličitanový radikál také fotolýzou hydrogenuhličitanu podle rovnice:



Vlivem tohoto jevu bylo pozorováno [28] [49], že při pokojové teplotě vyšší karbonátové komplexy $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ a $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ fluorescenční vlastnosti v pozorovatelné míře vůbec

nevykazují již při koncentracích uhličitanu větších než 10^{-7} M. Při práci v atmosféře vzduchu, zvláště s alkalickými vzorky, pro které je charakteristická zvýšená rozpustnost vzdušného CO_2 , není takto nízká koncentrace uhličitanu prakticky dosažitelná.

9.1.1.2 Řešení problému zhášení uhličitanem

Problém zhášení uhličitanem je v principu řešitelný několika způsoby. Jedním z nich je eliminace vzdušného CO_2 prací v inertní atmosféře (Ar , N_2 ...), čehož se dosahuje přípravou vzorků v rukavicovém boxu a jejich důkladným uzavřením při následné manipulaci na vzduchu. Tento postup umožňuje měření i silně alkalických vzorků za pokojové teploty. [44]

Další metodou je měření za velmi nízkých teplot. Obecným pravidlem je, že doba života fluorescence uranylového iontu s klesající teplotou roste, při snížené teplotě je tak možno pozorovat i procesy, které mají při pokojové teplotě příliš krátké trvání, aby mohly být zaznamenány. Například studie [50] se zabývá speciací uranylu v přítomnosti hydratovaného křemičitanu vápenatého ve fázi vodné a fázi sorbované na C–S–H, přičemž používané vzorky byly v tomto případě prudce ochlazeny tekutým dusíkem a nízká teplota byla nadále udržována i při měření pomocí kryostatu. Měření za nízkých teplot se vyskytuje také ve studiích [43], [44].

Zhášení uhličitanem do značné míry omezuje přítomnost kationtů kovů alkalických zemin (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}). Bylo pozorováno [51], že za podmínek, při nichž trikarbonatouranylový komplex $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ nevykazuje luminiscenční vlastnosti, lze fluorescenci pozorovat u smíšených trikarbonatouranylových komplexů s kationty kovů alkalických zemin. Protože cement, který je běžným materiálem jaderných úložišť, kationty vápenaté obsahuje a mohou se z něj uvolňovat, je možné předpokládat jejich přítomnost v okolním prostředí. Přítomnost Ca^{2+} v experimentálním roztoku tak dává smysl i z hlediska simulace reálných vzorků. Komplexace uranylu s uhličitanovými anionty v prostředí obsahujícím také kationty kovů alkalických zemin je proto předmětem mnoha studií, např. [3], [51], [52].

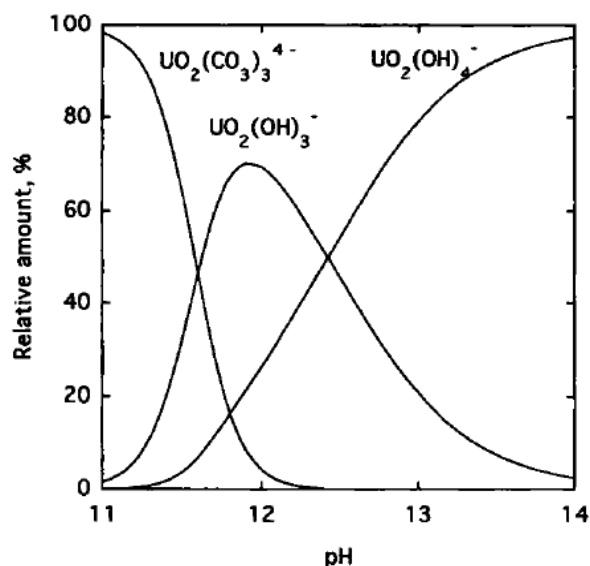
9.1.2 Shrnutí výzkumů

Studie [32] představuje jeden z prvních výzkumů používajících metodu TRLFS pro studium systému obsahujícího vodný uranylový ion v silně alkalickém prostředí (pH 9–12). Cílem této studie byla charakterizace hydroxidových komplexů UO_2^{2+} z pohledu fluorescenční spektroskopie, tj. popis účinnosti fluorescence těchto komplexů a také popis emisních spekter

z hlediska jejich tvaru, celkové intenzity a doby života fluorescence. Popsány byly specie UO_2^{2+} (volný uranyl), $[\text{UO}_2\text{OH}]^+$, $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, $[\text{UO}_2(\text{OH})_3]^-$, $[(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2]^{2+}$, $[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5]^+$ a $[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7]^-$. Zjištěné doby života jsou uvedeny v souhrnné Tab. 1 níže.

Konkrétně v alkalické oblasti byly pro TRLFS měření připraveny roztoky o pH 9,8 a pH 11,8 a celkové koncentraci 10^{-6} – 10^{-4} M U a měření byla prováděna při teplotě $25,0^\circ\text{C}$. Na základě svých termodynamických výpočtů autoři předpokládali přítomnost pouze $[\text{UO}_2(\text{OH})_3]^-$, na základě měření však zjistili přítomnost minimálně dvou (při vyšších koncentracích U i tři) různých specií. [32]

Studie [43] vychází částečně z předchozího výzkumu a rozšiřuje zkoumanou oblast na pH 12–14. Autoři předpokládali přítomnost tří hlavních specií $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$, $[\text{UO}_2(\text{OH})_3]^-$ a $[\text{UO}_2(\text{OH})_4]^-$ a na základě toho sestavili teoretický speciační diagram (Obr. 10).



Obr. 10: Teoretický speciační diagram vodného uranylu v rozsahu pH 11–14 při celkové koncentraci uhličitany 10^{-3} M. Převzato z [43].

V této silně alkalické oblasti byl připraven vzorek o pH 12,3 a celkové koncentraci U 10^{-5} M a vzorek o pH přibližně 14 (médium 1,0M NaOH) o celkové koncentraci U 10^{-4} M. Dle teoretického speciačního diagramu bylo předpokládáno, že majoritní specií při pH 12,3 je $[\text{UO}_2(\text{OH})_3]^-$ a při pH 14 převažuje $[\text{UO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$. První měření pomocí TRLFS bylo provedeno při pokojové teplotě, přičemž nebyla pozorována prakticky žádná fluorescence. Vzorky byly následně ochlazeny na 77 K a při tomto měření byla úspěšně získána fluorescenční spektra, jejichž celková intenzita měla v čase pro oba vzorky

monoexponenciální průběh. Příslušné doby života byly přiřazeny $[\text{UO}_2(\text{OH})_3]^-$ při pH 12,3 ($\tau = 110 \mu\text{s}$) a $[\text{UO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ při pH 14 ($\tau = 85 \mu\text{s}$). [43]

Specií uranylového iontu v silně alkalickém prostředí (pH 11–13) a při pokojové teplotě ($25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) se podrobně zabývá studie [44]. Problém zhášení uhlíčanem je v tomto případě řešen úplnou eliminací CO_2 , které je docíleno prováděním celého experimentu v rukavicovém boxu pod inertní atmosférou. Tyto podmínky umožňují analýzu hydrolytických specií uranylu, kterými jsou v takto silně alkalických podmínkách pouze komplexy s hydroxidovými anionty.

Při pH 11 celkový pokles intenzity s časem nejlépe odpovídal biexponenciální křivce, což odpovídá přítomnosti dvou hlavních specií s různou dobou života; tyto dvě specie byly identifikovány jako $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ ($\tau = (129 \pm 6) \text{ ns}$) a $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$ ($\tau = (1100 \pm 20) \text{ ns}$). Při pH 12 pak celkový časový pokles intenzity fluorescence nejlépe odpovídal monoexponenciální křivce, což poukazuje na přítomnost pouze jedné majoritní specie, jejíž doba života $\tau = (276 \pm 3) \text{ ns}$ byla přiřazena $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ na základě řádové shody s první dobou života z prvního měření. Při pH 13 pak nebyla při pokojové teplotě pozorována žádná fluorescence, pročež byly připraveny další tři vzorky v oblasti pH 12–13,5 a přeměřeny při teplotě 10 K. Při této teplotě byly identifikovány specie $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ (τ řádově stovky ns) a $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$ (τ řádově desítky ns). [44]

V oblasti pH 12–13,5 bylo pozorováno postupné snižování podílu $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ z 58,5 % při pH 12 na 12,4 % při pH 13 a na 4,3 % při pH 13,5. Tyto výsledky dobře odpovídají teoretickému speciálnímu diagramu vypočtenému autory [43] (Obr. 10), přestože tento diagram je konstruován pro systém s obsahem uhlíčanů.

Souhrnná Tab. 1 obsahuje doby života hydrolytických specií uranylu stanovené v rámci výše diskutovaných studií.

Tab. 1: Shrnutí dob života stanovených v rámci studií [32], [43]–[45] pro hlavní hydrolytické specie uranylu; r.t. označuje pokojovou teplotu (přibližně 25°C).

Specie	Médium/pH	Teplota	τ [μ s]	Reference
UO_2^{2+}	1,0M HClO_4	r.t.	$1,7 \pm 0,2$	[32]
	1,0M HClO_4	r.t.	7,5	[43]
	1,0M HClO_4	77K	3,5	[43]
	0,1M HClO_4	r.t.	$1,9 \pm 0,2$	[45]
$[\text{UO}_2\text{OH}]^+$	pH 3	r.t.	$32,8 \pm 2$	[32]
$\text{UO}_2(\text{OH})_2$ (aq)	pH 9,8	r.t.	$3,2 \pm 0,2$	[32]
	0,1M HClO_4	r.t.	$2,9 \pm 0,9$	[45]
$[\text{UO}_2(\text{OH})_3]^-$	pH 9,8	r.t.	$0,4 \pm 0,1$	[32]
	pH 12,3	77K	110	[43]
	pH 11	r.t.	$0,129 \pm 0,006$	[44]
	pH 12	r.t.	$0,276 \pm 0,003$	[44]
	pH 12	10K	$0,1982 \pm 0,0078$	[44]
	pH 13	10K	$0,1501 \pm 0,0070$	[44]
	pH 13,5	10K	$0,1949 \pm 0,005$	[44]
$[\text{UO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$	1,0M NaOH	77K	85	[43]
	pH 12	10K	$0,0112 \pm 0,0004$	[44]
	pH 13	10K	$0,0083 \pm 0,0003$	[44]
	pH 13,5	10K	$0,0100 \pm 0,0006$	[44]
$[(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2]^{2+}$	pH 4	r.t.	$9,5 \pm 0,3$	[32]
	pH 2,7	r.t.	10	[43]
	pH 4,0	77K	310	[43]
$[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5]^+$	pH 5	r.t.	$6,6 \pm 0,3$	[32]
$[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7]^-$	pH 9,8	r.t.	10 ± 2	[32]
	pH 11	r.t.	$1,10 \pm 0,02$	[44]

Společným závěrem je, že speciaci uranylu v silně alkalickém prostředí (pH 11–14) je možné zkoumat pomocí TRLFS, experimenty jsou však významně ztíženy zhášením fluorescence uranylu uhličitánem a tento vliv je třeba eliminovat některým ze způsobů, které jsou popsány výše.

9.2 Speciace europia pomocí TRLFS

V tomto oddíle a při analýze vlastních experimentálních dat bylo čerpáno zejména ze studie [11], která se podrobně zabývá charakterizací komplexů europia s některými ligandy běžně se vyskytujícími v přírodních vodách, konkrétně OH^- , CO_3^{2-} a huminovými kyselinami, z hlediska metody TRLFS. Jedná se o experimentální základ pro další studie; jednotlivé komplexy byly popsány spektrálně (tvar spektra, relativní intenzity maxim) a temporálně

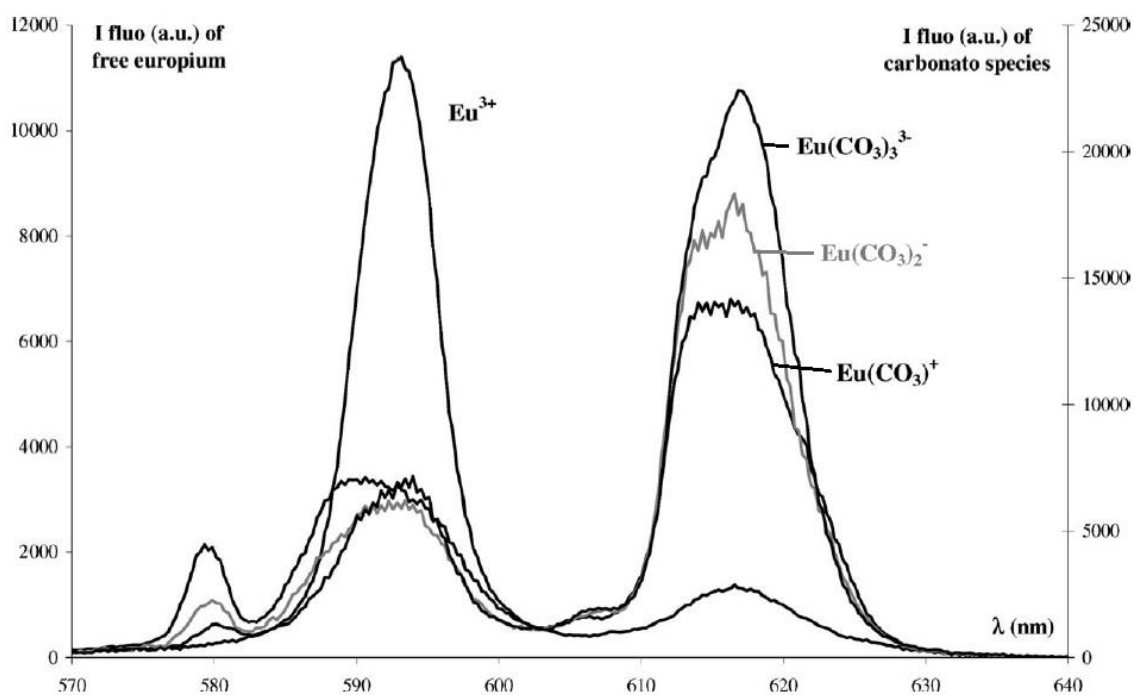
(určení příslušných dob τ). Potenciální směsné komplexy CO_3^{2-} a OH^- nebyly v tomto článku uvažovány.

9.2.1 Změny emisního spektra Eu^{3+} při komplexaci

9.2.1.1 Časově nerozlišené spektrum

Obecně celková intenzita fluorescence vzrůstá pro koordinované Eu^{3+} ve srovnání s fluorescencí volného iontu. [11]

Obr. 11 a Obr. 12 převzaté ze studie [11] názorně ilustrují změny tvaru emisního spektra, je-li europium koordinováno v různém poměru s uhličitanovými anionty (Obr. 11), respektive s anionty hydroxidovými (Obr. 12) při konstantní celkové koncentraci europia $6,6 \cdot 10^{-6}$ M.

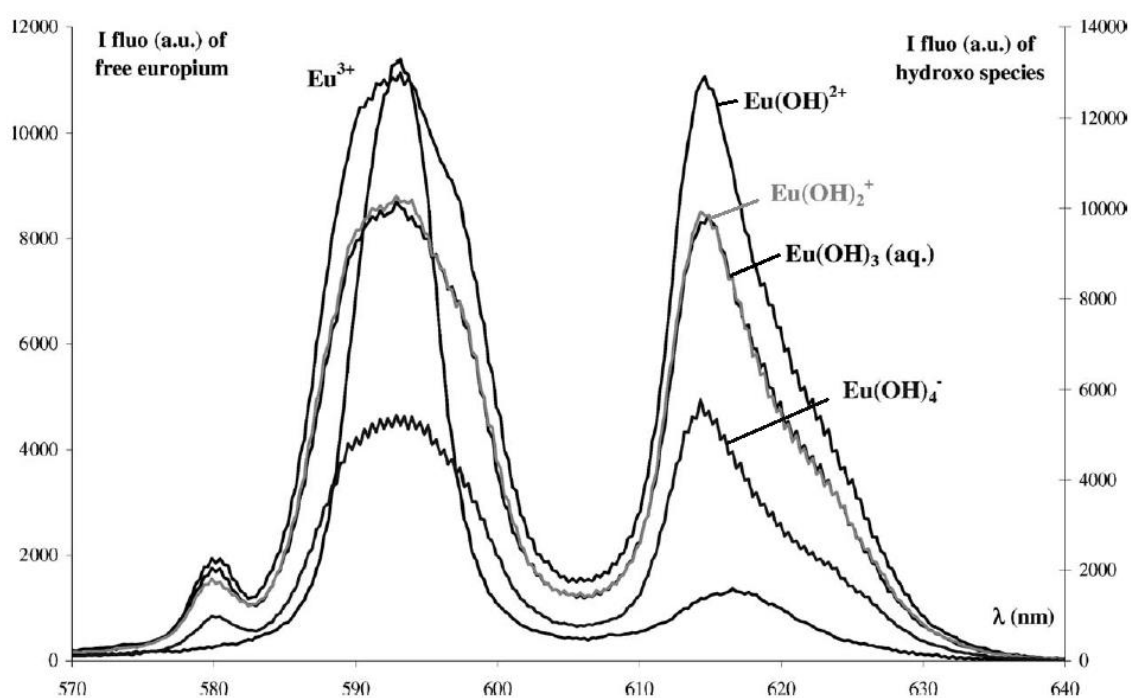


Obr. 11: Srovnání fluorescenčních spekter Eu^{3+} , $[\text{Eu}(\text{CO}_3)]^+$, $[\text{Eu}(\text{CO}_3)_2]^-$ a $[\text{Eu}(\text{CO}_3)_3]^{3-}$.
Převzato z [11] a upraveno.

Na Obr. 11 je vidět, že pro pozorované karbonátové komplexy intenzita maxima při 594 nm (výška maxima i plocha pod ním) přibližně stejnou měrou klesá oproti volnému Eu^{3+} . Naopak hypersenzitivní maximum při 618 nm vykazuje pro všechny karbonátové komplexy výrazný nárůst, a to úměrný počtu ligandů: intenzita maxima pro zobrazené komplexy $[\text{Eu}(\text{CO}_3)]^+$, $[\text{Eu}(\text{CO}_3)_2]^-$, $[\text{Eu}(\text{CO}_3)_3]^{3-}$ vzrůstá spolu s počtem koordinovaných uhličitanových aniontů. To ilustruje speciální význam tohoto maxima při speciální analýze. Navíc u obou zmíněných maxim vzniká určitá asymetrie způsobená štěpením ligandovým polem. Lze si také

povšimnout, že v koordinovaném stavu se objevuje maximum při přibližně 580 nm, které ve spektru volného Eu^{3+} není pozorovatelné. Teoreticky by tak mohlo být také použitelné pro speciální analýzu např. ve zhasených systémech, v nichž hypersenzitivní maximum zaniká (např. překrývá se s absorpčním pásem nějaké nečistoty), přestože jeho intenzita je obecně oproti hypersenzitivnímu maximu velice malá. [11]

Je nutné podotknout, že ačkoli do určité míry je možné identifikovat komplexy na základě poměru maxim při 618 a 594 nm, tento poměr není konstantní v závislosti na podmínkách; mění se např. s pH, iontovou silou apod. Doba života fluorescenčního stavu odpovídajícího určitému komplexu je v tomto směru spolehlivějším parametrem. [11]



Obr. 12: Srovnání fluorescenčních spekter Eu^{3+} , $[\text{EuOH}]^{2+}$, $[\text{Eu(OH)}_2]^+$, $\text{Eu(OH)}_3(\text{aq.})$ a $[\text{Eu(OH)}_4]^-$. Převzato z [11] a upraveno.

Změny spektra hydroxidových komplexů oproti volnému Eu^{3+} jsou mírně odlišného charakteru než u komplexů karbonátových. Maximum při 594 nm se zpravidla rozšiřuje (vzrůstá FWHM), výška maxima s komplexací nepravidelně klesá. Opět lze pozorovat růst maxima při 618 nm, tentokrát však intenzita fluorescence dosahuje maximální velikosti u komplexu monohydroxidového a se vzrůstajícím počtem koordinovaných hydroxidových ligandů klesá. U obou maxim lze také pozorovat výraznou asymetrii. Stejně jako v případě karbonátových komplexů se ve spektru koordinovaného Eu^{3+} objevuje maximum při 580 nm. [11]

9.2.1.2 Časově rozlišené spektrum

V rámci studie [11] byly určeny doby života následujících specií: volné Eu^{3+} , $[\text{Eu}(\text{CO}_3)]^+$, $[\text{Eu}(\text{CO}_3)_2]^-$, $[\text{Eu}(\text{CO}_3)_3]^{2-}$, $[\text{Eu}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Eu}(\text{OH})_2]^+$, $\text{Eu}(\text{OH})_3$, $[\text{Eu}(\text{OH})_4]^-$ a $[\text{EuHA}]$, kde HA je huminová kyselina. Všem zkoumaným speciím přísluší podle tohoto článku doby života v řádech desítek (OH^- komplexy) až stovek (ostatní) μs . Pro maximum při 594 nm a pro hypersenzitivní maximum při 618 nm byla vždy zjištěna relativní intenzita vůči výšce tohoto maxima ve spektru Eu^{3+} a poměr těchto dvou relativních intenzit. Doby života jednotlivých specií určené v rámci této studie jsou uvedeny v souhrnné Tab. 2. [11]

Druhým zdrojem, z něž byly převzaty informace o dobách života vybraných komplexů europia, je studie [10], která se zabývá primárně hydrolytickými komplexy Eu^{3+} v rozsahu pH 2–8,15. Pro eliminaci uhličitanových komplexů byly experimenty prováděny v rukavicovém boxu a použitá deionizovaná voda byla navíc zbavena stop CO_2 s použitím 10^{-5}M HClO_4 a probubláváním Ar. Doby života specií Eu^{3+} , $[\text{Eu}(\text{OH})]^{2+}$ a $\text{Eu}(\text{OH})_3$ určené v rámci této studie jsou uvedeny v souhrnné Tab. 2.

Tab. 2: Shrnutí dob života stanovených v rámci studií [10], [11] pro hlavní hydrolytické a karbonátové specie europia; r.t. označuje pokojovou teplotu (přibližně 25°C).

Specie	Médium/pH	Teplota	τ [μs]	Reference
Eu^{3+}	pH 2, NaClO_4 0,1 M	r.t.	110 ± 10	[11]
	pH 2–8,15 ¹	r.t.	$112 \pm 0,1$	[10]
$[\text{Eu}(\text{CO}_3)]^+$	pH 10, K_2CO_3 0,01 M, NaClO_4 0,1 M	r.t.	180 ± 20	[11]
$[\text{Eu}(\text{CO}_3)_2]^-$	pH 11, K_2CO_3 0,1 M	r.t.	290 ± 30	[11]
$[\text{Eu}(\text{CO}_3)_3]^{2-}$	pH 12, K_2CO_3 1 M	r.t.	440 ± 40	[11]
$[\text{Eu}(\text{OH})]^{2+}$	pH 8,5, NaClO_4 0,1 M	r.t.	50 ± 5	[11]
	pH 2–8,15 ¹	r.t.	130 ± 1	[10]
$[\text{Eu}(\text{OH})_2]^+$	pH 9,0, NaClO_4 0,1 M	r.t.	40 ± 5	[11]
$\text{Eu}(\text{OH})_3$ (aq)	pH 10,5, NaClO_4 0,1 M	r.t.	40 ± 5	[11]
	pH 9,6, pH 10	r.t.	158 ± 7	[10]
$[\text{Eu}(\text{OH})_4]^-$	pH > 12, NaClO_4 0,1 M	r.t.	30 ± 5	[11]

¹ Určeno z měření celé sady vzorků v rozsahu pH 2–8,15 pomocí metody analýzy PARAFAC; detaily viz [10].

Experimentální část

10 Vzorky

10.1 Chemikálie

- ultračistá voda – DEMI voda (H_2O , Direct-Q Millipore, Katedra jaderné chemie, FJFI, ČVUT v Praze, ČR)
- dusičnan uranylu ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, min 98 %, Fluka Chemistry, Německo)
- hydroxid sodný (NaOH , min. 98 %, Lach-Ner s r. o., ČR)
- dusičnan europitý pentahydrát ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 99,9 %, Sigma-Aldrich, Německo)

10.2 Příprava vzorků

100 μl výchozího roztoku 0,5 M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ bylo odpipetováno do 10ml odměrné baňky a doplněno DEMI vodou po rysku, čímž byl připraven zásobní roztok o koncentraci 0,005 M.

Pro úpravu pH vzorků U i Eu byl použit 0,1M roztok NaOH . Nejprve byl připraven zásobní roztok 1M NaOH rozpuštěním 0,4 g pevného NaOH v 10 ml DEMI vody. Z něj byl připraven 0,1M roztok pipetováním 1 ml tohoto roztoku do 10ml odměrné baňky a doplněním DEMI vodou po rysku.

První sada vzorků uranu (ozn. A) byla připravena odpipetováním vždy 200 μl zásobního roztoku 0,005M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ do 16 10ml odměrných baněk pro výslednou koncentraci U 10^{-4} M ve všech vzorcích. Do každé 10ml odměrné baňky s 200 μl roztoku uranylu bylo pak napipetováno množství 0,1M NaOH v rozsahu od 40 μl do 4 ml. Roztok byl doplněn DEMI vodou po rysku, přelit do kádinky a pomocí pH-metru bylo změřeno pH, které bylo případně dále upravováno přidáváním roztoku NaOH po kapkách. Tímto způsobem bylo připraveno 16 vzorků o pH v rozsahu 4,2–12,4.

Dojde-li ke srážení pevné látky během přípravy vzorku či měření, může v roztoku docházet ke změnám ovlivňujícím výsledky měření. Bezprostředně po přípravě se všechny vzorky jeví jako čiré bez viditelných větších částic. Po odstátí po dobu přibližně 1 týdne v uzavřených baňkách bylo u vzorků A14–16 pozorováno srážení žlutého $\text{UO}_2(\text{OH})_2$. Protože nemohlo být vyloučeno, že ke srážení mohlo dojít i během měření, byla připravena druhá sada vzorků (ozn. B) o poloviční koncentraci UO_2^{2+} pro omezení vlivu případného srážení.

Druhá sada vzorků byla připravena analogickým způsobem k sadě A s tím rozdílem, že zásobního roztoku $0,005\text{M UO}_2(\text{NO}_3)_2$ bylo do každé 10ml odměrné baňky odpipetováno pouze 100 μl . Tímto způsobem bylo připraveno dalších 5 vzorků o koncentraci $5 \cdot 10^{-5}\text{ M}$ a pH v rozsahu 10,2–12,3.

Zásobní roztok Eu^{3+} o koncentraci 0,1 M byl připraven rozpuštěním pevného $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Do 10ml baněk bylo pipetováno vždy 20 μl zásobního roztoku pro celkovou koncentraci $\text{Eu } 2 \cdot 10^{-4}\text{ M}$. Úprava pH byla provedena analogickým způsobem jako u vzorků U a baňky byly doplněny DEMI vodou po rysku. Tímto způsobem bylo připraveno 10 vzorků v rozsahu pH 5,2–12,3 (ozn. C). Po přípravě se vzorky opět jevily čiré, ale po uplynutí přibližně 1 týdne bylo při $\text{pH} > 7$ pozorováno srážení $\text{Eu}(\text{OH})_3$.

Hodnoty pH všech vzorků jsou uvedeny v Tab. 3.

Tab. 3: Hodnoty pH připravených vzorků.

Vzorek	pH	Vzorek	pH	Vzorek	pH
A1	4,2	B1	10,2	C1	5,2
A2	4,5	B2	11,0	C2	6,5
A3	5,0	B3	11,8	C3	7,5
A4	5,6	B4	12,0	C4	8
A5	6,4	B5	12,3	C5	9
A6	6,6			C6	9,8
A7	7,0			C7	10
A8	8,5			C8	11
A9	8,6			C9	12
A10	9,0			C10	12,3
A11	9,5				
A12	10,0				
A13	10,7				
A14	11,9				
A15	12,2				
A16	12,4				

11 Měření

11.1 Přístrojová technika

11.1.1 pH metr

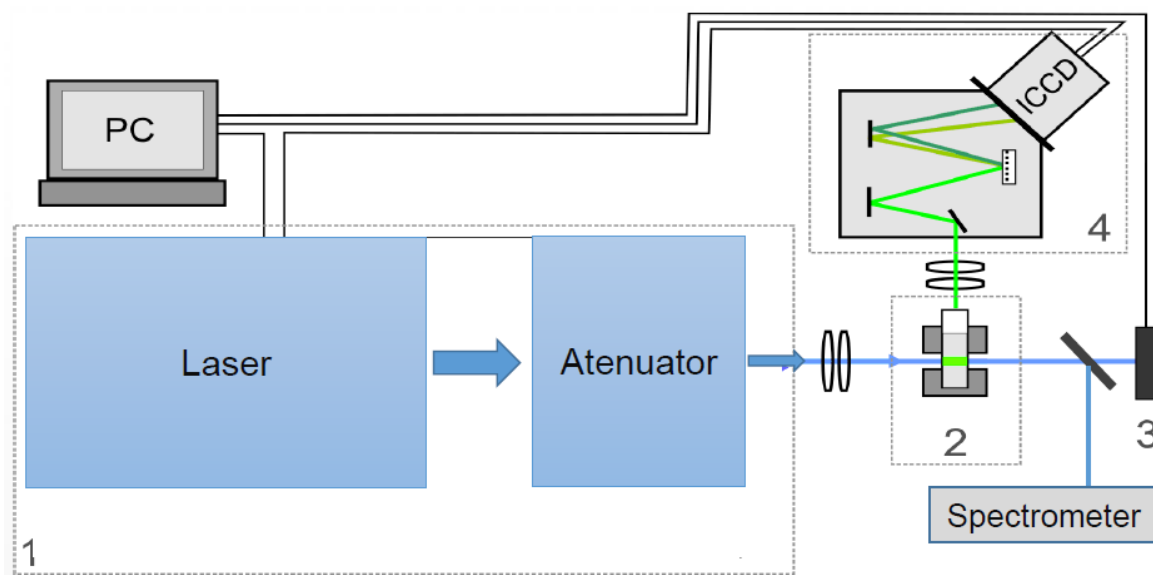
Měření pH všech připravených vzorků bylo prováděno při teplotách 21–24°C na pH-metru Jenway 3510 (Jenway, USA) se skleněnou elektrodou s přesností měření $\text{pH} \pm 0,003$. Byla použita tříbodová kalibrace pomocí pufrů IUPAC od firmy Radiometer Analytical (pH 4,00; 7,00; 10,00).

11.1.2 Systém pro detekci laserem indukované časově rozlišené fluorescence

TRLFS zařízení se skládá ze zdroje laserového záření, interakční části, kde záření dopadá na kvetu se vzorkem, a detekční části, kde je analyzována emitovaná fluorescence. Celá soustava zahrnuje následující přístroje a vybavení:

- **Laditelný laser** NT342C Ekspla čerpaný Nd:YAG laserem, rozsah vlnových délek 210–2600 nm, opakovací frekvence 10 Hz, délka impulzu 3-5 ns podle zvolené vlnové délky. Energie je nastavována pomocí dvou Glanových polarizátorů s atenuačním rozsahem 0,1% ~ 80% pro vlnové délky 350–2000 nm.
- **Držák kvet s termoregulací** (Cuvette Holder Flash 200 + Temperature Controller TC 101, Quantum Northwest, Inc.).
- **Monochromátor/spektrograf** MS257 LOT-Oriel se čtyřmi mřížkami (150 l/mm 190–800 nm, 300 l/mm 250–1150 nm, 600 l/mm 280–1200 nm, 1200 l/mm 280–1600 nm), s rozlišením 0,1 nm.
- **Detekční hlava** Andor (DH720i-18F-03) na bázi ICCD (Intensified Charge Coupled Device) se zesilovacím prvkem, který kombinuje fotokatodu, mikrokanálkovou destičku (MCP) a fosforovou vrstvu. Gate step 2,4 ns.
- **Joulmetr** Field Max II Coherent se sondou J-50 MB-YAG, který je schopen měřit energii v rozsahu 0,5 mJ–3 J a je vhodný pro vlnové délky 266–2100 nm. Joulmetr je umístěn na konci laserového paprsku a slouží tak i pro ukončení svazku jako tzv. beam stopper.
- **Externí vláknový spektrometr** Black Comet, StellarNet pro ověření vlnové délky laseru, rozsah 190– 850 nm, rozlišení 1,5 nm.

Soustava dále zahrnuje optické prvky a PC s příslušným software pro řízení laseru a záznam a zpracování signálu z detekční části. Obr. 13 je schematickým znázorněním experimentálního zařízení.



Obr. 13: Schéma experimentální aparatury, kde číslem 1 je označen komplex laseru a atenuátoru, číslem 2 prostor pro kyvetu, číslem 3 joulmetr a číslem 4 detekční část.

Vzorky byly měřeny v křemenných kyvetách 3-Q-10 mm o optické délce 10 mm.

11.2 Postup měření

TRLFS měření bylo provedeno vždy bezprostředně po přípravě vzorků, které byly navíc uchovávány v uzavřených baňkách. Tímto způsobem bylo do značné míry omezeno rozpouštění CO_2 v roztocích; samotné měření pak potvrdilo, že mezi přípravou vzorků a měřením zřejmě neuběhla dostatečně dlouhá doba, aby se ustálila rovnovážná koncentrace uhličitanu v roztoku. Nevýhodou tohoto přístupu je, že za těchto podmínek nelze předpokládat rovnovážnou distribuci u specií studovaných prvků. Pro srovnání původního a rovnovážného stavu byla část vzorků U přeměřena s časovým odstupem 1 týden, přičemž po tuto dobu byly uchovávány v uzavřených baňkách; změny spektrálních charakteristik jsou diskutovány v kap. 12.

Parametry měření společné pro všechny vzorky každého prvku jsou uvedeny v Tab. 4, kde λ_{exc} označuje excitační vlnovou délku laseru, E je energie laseru zaznamenaná joulmetrem po průchodu vzorkem v kyvetě a Gate Delay je zpoždění vůči excitujícímu laserovému impulsu, s nímž se začínají nabírat data, nastavené pro eliminaci dozvuků laserového impulsu

v zaznamenaném signálu. Parametr Gate delay step (krok zpoždování náběru vůči laserovému impulsu, jímž je dosaženo časového rozlišení) byl pro jednotlivé vzorky volen různý vzhledem k přítomnosti odlišných forem, a tedy i odlišné době dosvitu. Při všech měřeních byla kyveta se vzorkem chlazená pomocí termostatu na teplotu 20,0°C.

Tab. 4: Podmínky měření vzorků uranu a europia.

Parametr	U	Eu
λ_{exc} [nm]	420	394
E [mJ]	6	1,2
Gate Delay [ns]	100	100

12 Výsledky a diskuse

Všechna naměřená data byla dále zpracovávána pomocí programů MATLAB a OriginPRO. Emisní spektra všech vzorků U i Eu byla před dalším zpracováním normována vzhledem k maximální měřené hodnotě intenzity pro daný vzorek.

12.1 Uran

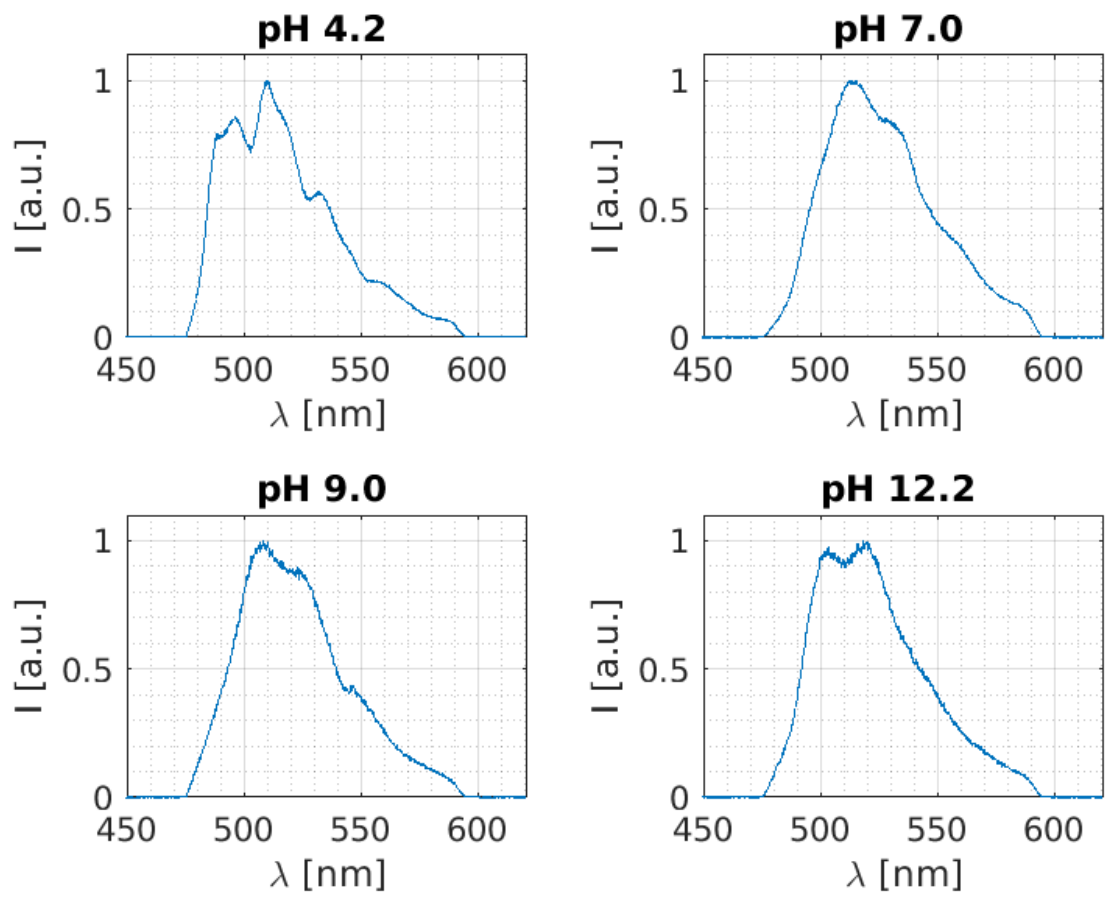
12.1.1 Časově nerozlišená spektra

Pro všechny vzorky bylo pomocí programu MATLAB vykresleno spektrum v čase $t_0 = 0,1 \mu\text{s}$ od ukončení excitujícího laserového impulsu. Závislost tvaru tohoto časově nerozlišeného emisního spektra na pH při celkové koncentraci U 10^{-4} M znázorňují Obr. 14 a Obr. 15 v celém studovaném rozsahu pH a Obr. 16 a Obr. 17 s přiblížením v alkalické oblasti.

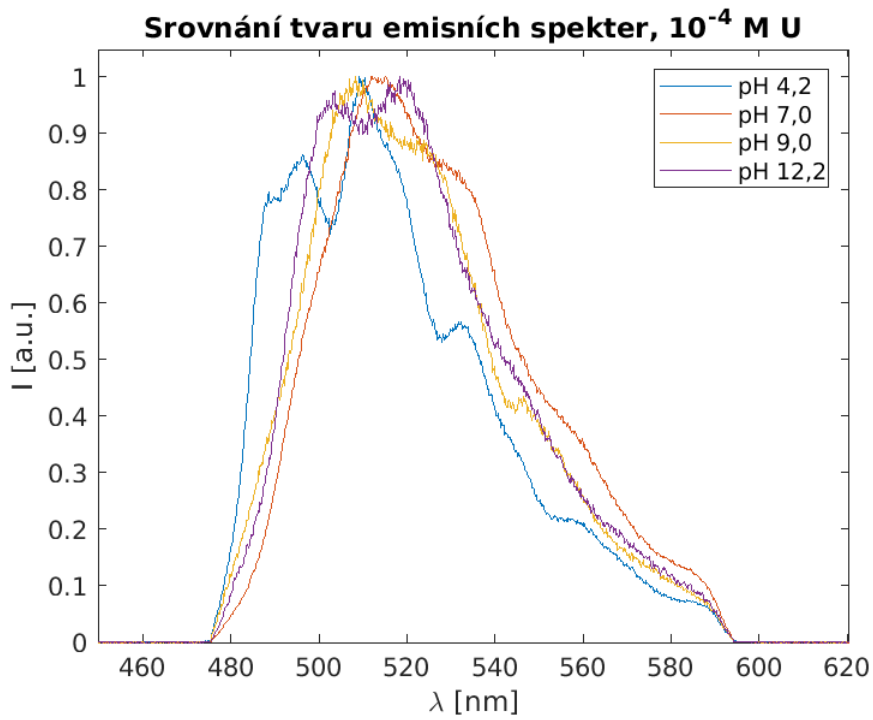
Dekonvoluce

Všechna časově nerozlišená spektra vzorků o celkové koncentraci U 10^{-4} M byla pomocí programu MATLAB proložena pěti Gaussovými křivkami. Jako příklad jsou s výsledky fitování zobrazena emisní spektra čtyř vybraných alkalických vzorků (Obr. 18). Polohy středů získaných Gaussových křivek jsou uvedeny v Tab. 5.

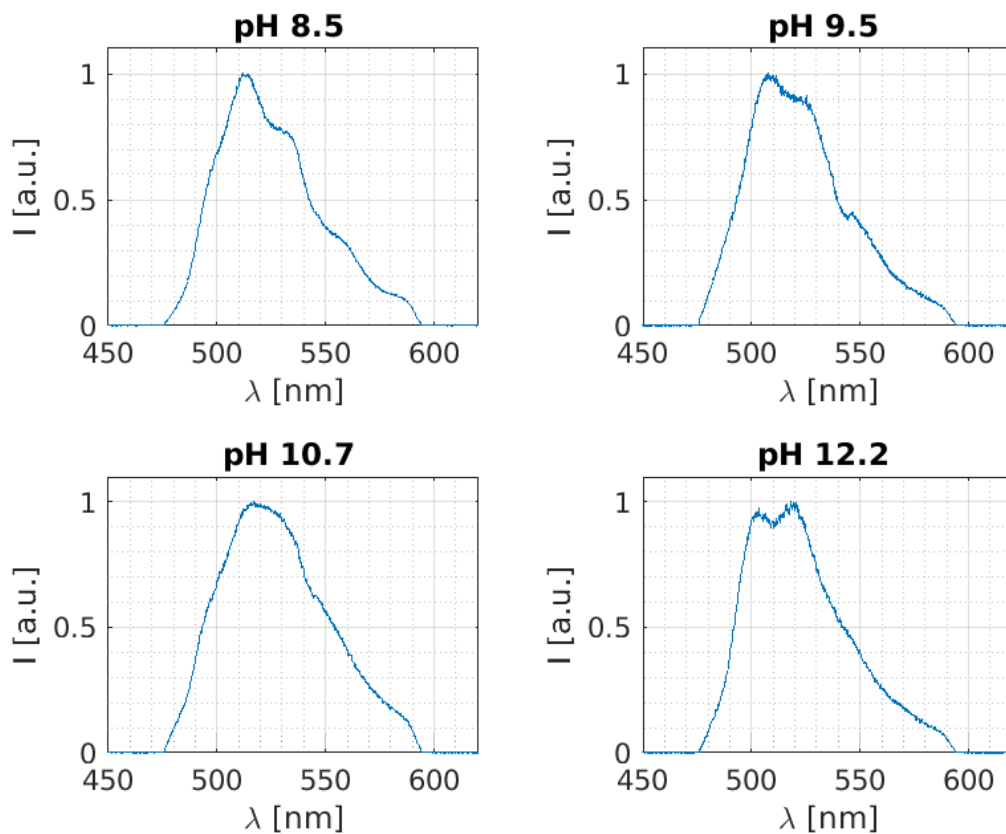
Zatímco pro vzorky A8 (pH 8,5) a A11 (pH 9,5) je fit poměrně jednoznačný, v případě alkaličtějších vzorků A13 (pH 10,7) a A15 (pH 12,2) spektra nabývají vlivem zhášení nepravidelnějšího tvaru. Polohy maxim jsou přibližně ve shodě s teoretickými emisními vlnovými délkami [7] (viz Obr. 6).



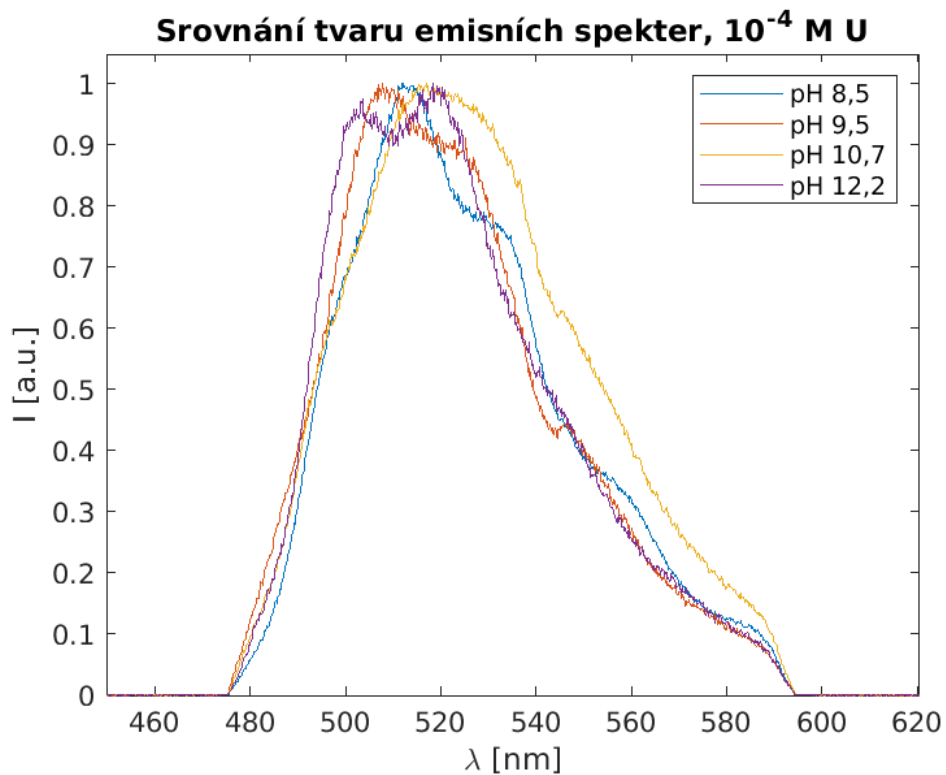
Obr. 14: Srovnání tvaru emisních spekter UO_2^{2+} při různých hodnotách pH a koncentraci $\text{U } 10^{-4} \text{ M}$ v oblasti pH 4,2–12,2.



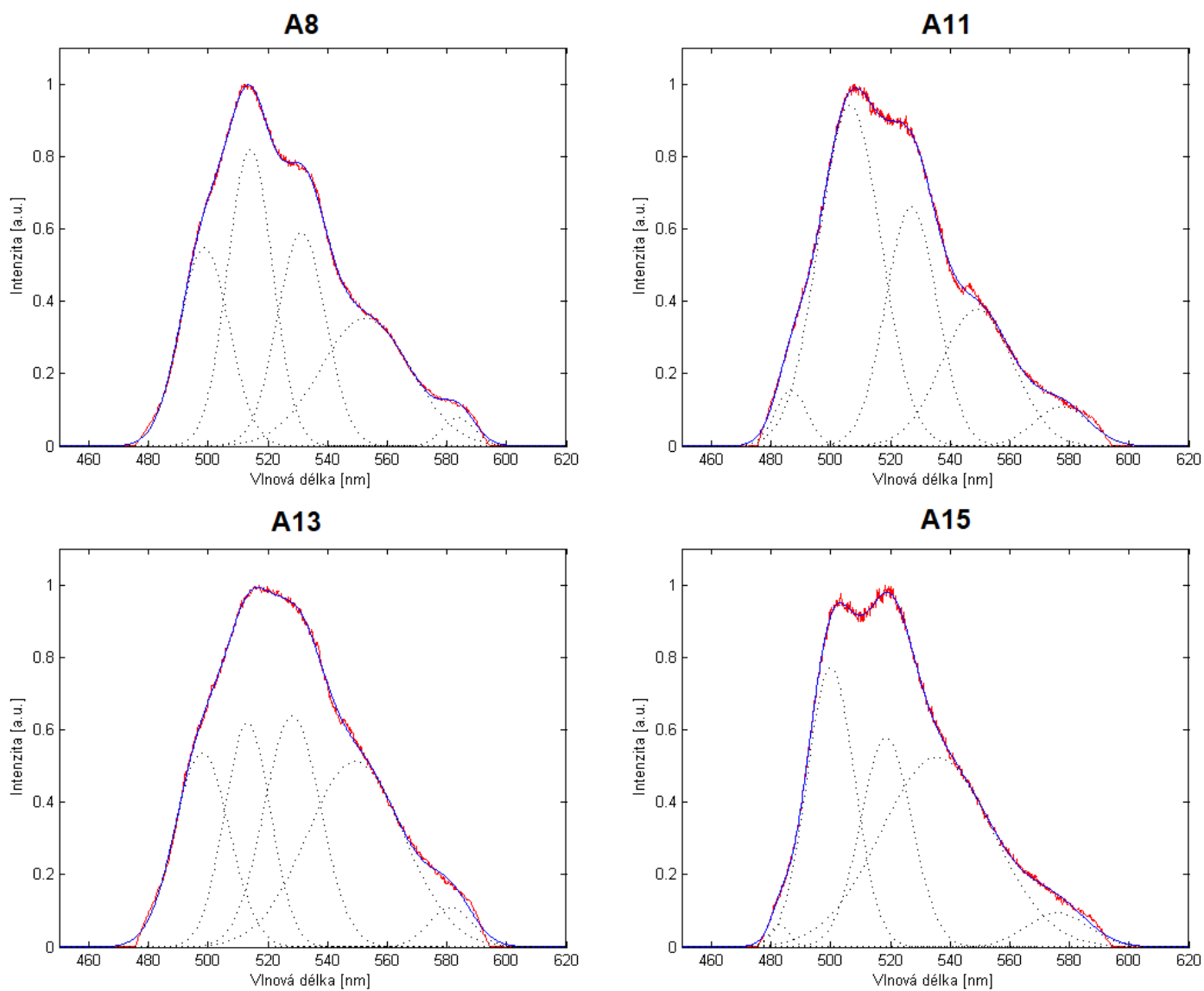
Obr. 15: Srovnání tvaru emisních spekter UO_2^{2+} při různých hodnotách pH a koncentraci $\text{U } 10^{-4} \text{ M}$ v oblasti pH 4,2–12,2.



Obr. 16: Srovnání tvaru emisních spekter UO_2^{2+} při různých hodnotách pH a koncentraci U 10^{-4} M v alkalické oblasti.



Obr. 17: Srovnání tvaru emisních spekter UO_2^{2+} při různých hodnotách pH a koncentraci U 10^{-4} M v alkalické oblasti.



Obr. 18: Emisní spektra UO_2^{2+} při různých hodnotách pH a koncentraci 10^{-4} M v alkalické oblasti s proložením pěti Gaussovými křivkami. Jednotlivé křivky získané proložením jsou vyznačeny přerušovanou čarou, jejich součet modrou plnou čarou a měřené spektrum červenou plnou čarou.

Tab. 5: Polohy emisních maxim λ_{max} získané z fitu pro vzorky A2–16 a polohy maxim pro volný UO_2^{2+} převzaté z [7].

Vzorek	λ_{max} [nm]				
	1	2	3	4	5
A2	498	515	532	555	584
A3	498	514	532	554	584
A4	499	514	532	553	584
A5	497	514	532	554	584
A6	499	514	531	554	584
A7	498	513	528	549	581
A8	483	500	519	538	577
A9	483	500	519	536	576
A10	483	500	518	535	575
A11	498	514	532	552	584
A12	499	514	531	553	584
A13	487	506	526	550	577
A14	487	506	527	549	578
A15	487	506	527	549	578
A16	487	507	527	549	577
[7]	488	509	534	560	588

12.1.2 Časově rozlišená spektra

Časově rozlišená spektra byla vykreslena v programu MATLAB; pro názornost jsou uvedena spektra čtyř vybraných vzorků z alkalické oblasti pH. Z Obr. 19 je patrné postupné zkracování celkové doby života fluorescence.

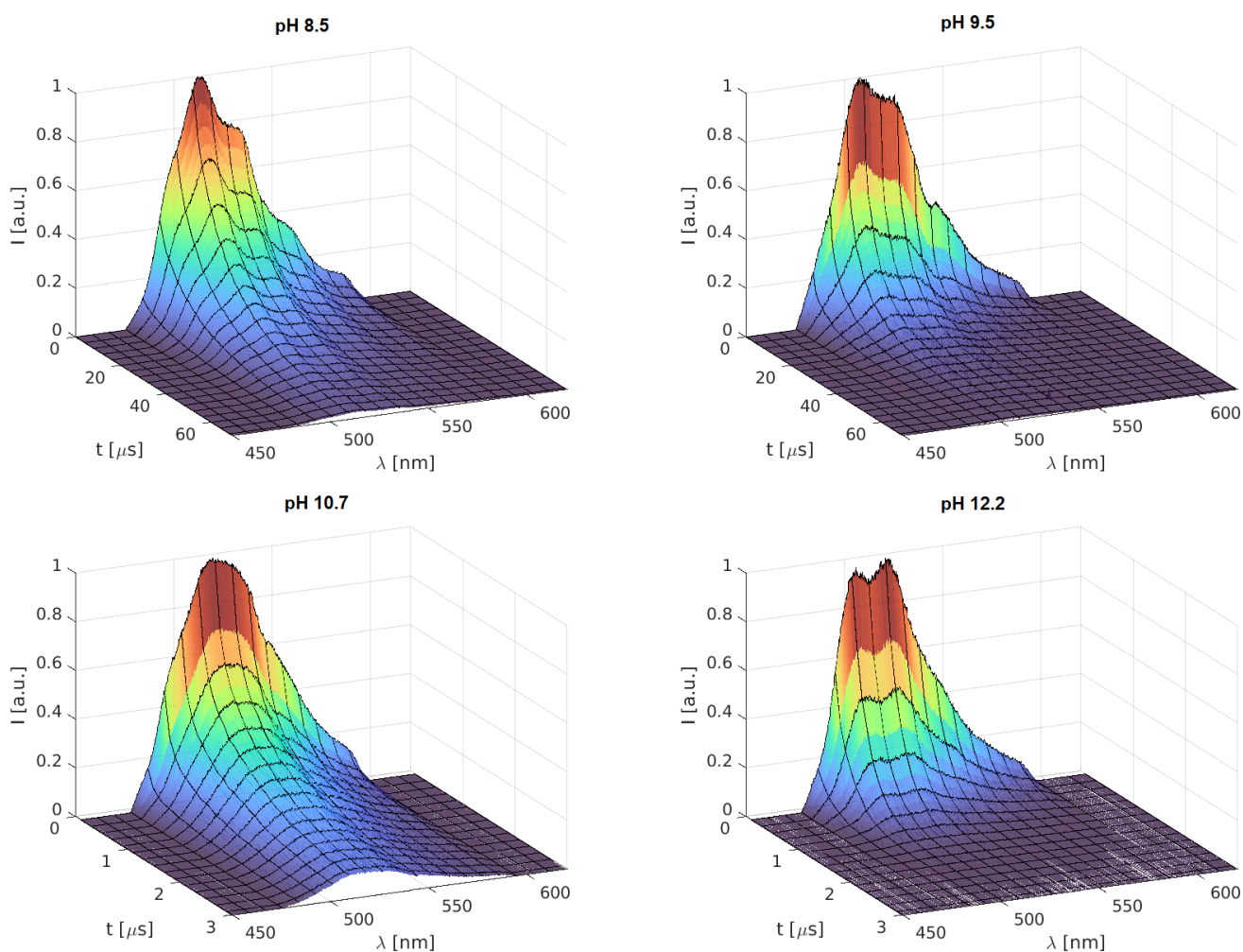
Pro všechny vzorky byla v každém čase spočtena integrální intenzita (součet intenzit při všech měřených vlnových délkách), čímž byly získány závislosti integrální intenzity na čase. Takto získané křivky byly pomocí programu OriginPRO proloženy funkcemi tvaru:

$$y = y_0 + A_1 e^{-\frac{x}{\tau_1}}, \quad (7)$$

$$y = y_0 + A_1 e^{-\frac{x}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{x}{\tau_2}}, \quad (8)$$

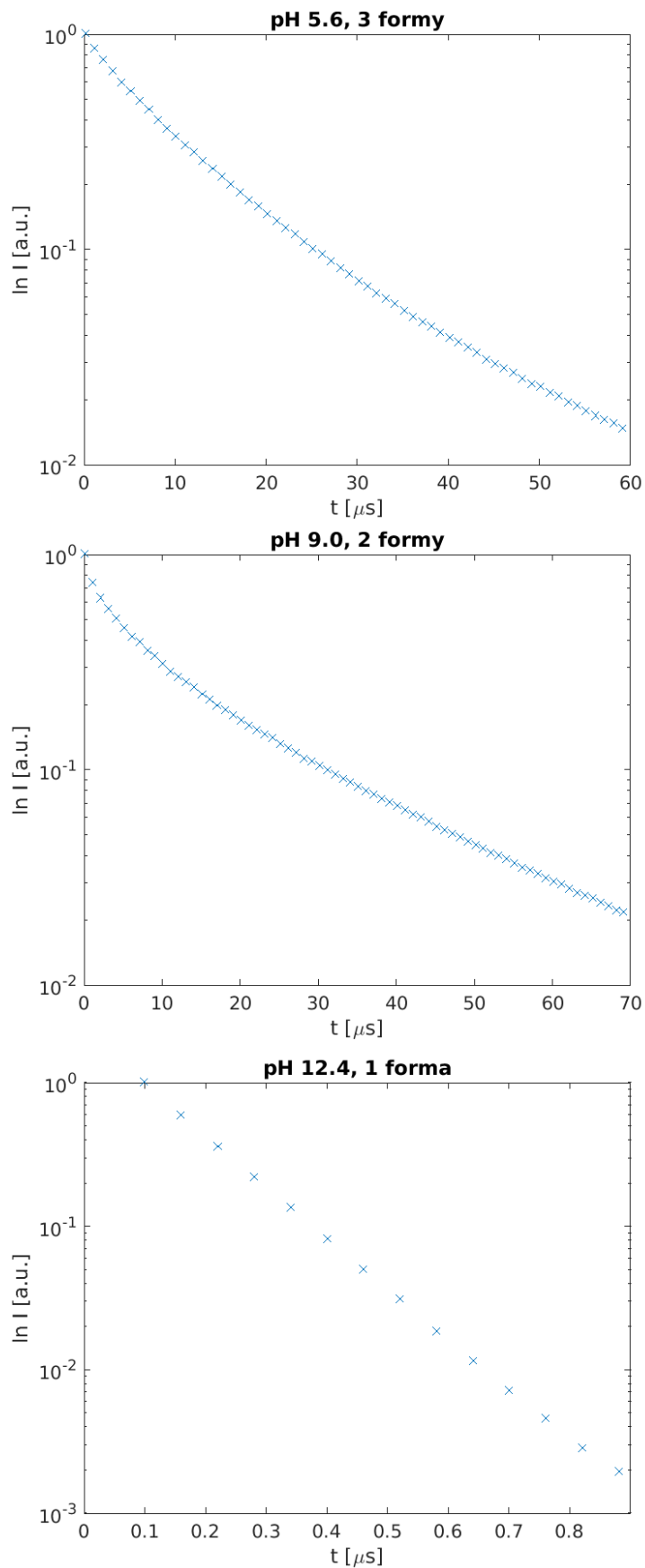
$$y = y_0 + A_1 e^{-\frac{x}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{x}{\tau_2}} + A_3 e^{-\frac{x}{\tau_3}}. \quad (9)$$

Pro výpočet byl použit Levenberg-Marquardtův algoritmus. Na základě hodnoty koeficientu determinace R^2 , hodnot výsledných parametrů τ_1 , τ_2 , τ_3 a jejich standardních chyb σ_{τ_1} , σ_{τ_2} , σ_{τ_3} byla vždy vybrána nejvhodnější ze tří funkcí. Hodnoty parametrů τ_1 , τ_2 , τ_3 pro každý vzorek a jim přiřazené specie (na základě údajů z předchozích studií v Tab. 1 a speciálních diagramů Obr. 2, Obr. 10) jsou uvedeny v Tab. 6.



Obr. 19: Srovnání časově rozlišených emisních spekter UO_2^{2+} při různých hodnotách pH a koncentraci U 10^{-4} M v alkalické oblasti.

Na Obr. 20 jsou jako příklad uvedeny tři vybrané závislosti integrální intenzity fluorescence na čase v semilogaritmickém tvaru postupně pro tři, dvě a jednu formu. Jak bylo popsáno v odd. 7.2.1, vyskytuje-li se v roztoku pouze jedna forma studovaného prvku, semilogaritmická závislost je přímka. Jsou-li přítomny dvě či více forem, tvar je nelineární a pokud jsou doby života jednotlivých forem dostatečně odlišné, mohou být zřetelné lineární úseky příslušející každé z nich.



Obr. 20: Srovnání semilogaritmičeských závislostí integrální intenzity fluorescence na čase při různém pH a různém počtu přítomných specií.

Zkrácená notace specií (x,y) v následujících tabulkách a textu značí komplex, jehož vzorec je $[(\text{UO}_2)_x(\text{OH})_y]^{2x-y}$.

Tab. 6: Doby života τ_1 , τ_2 , τ_3 pro vzorky o různém pH a celkové koncentraci $U \cdot 10^{-4}$ M.

Vzorek	pH	τ_1 [μs]	σ_{τ_1} [μs]	Specie 1	τ_2 [μs]	σ_{τ_2} [μs]	Specie 2	τ_3 [μs]	σ_{τ_3} [μs]	Specie 3
A1	4,2	2,17	0,02	(1,0)	11,66	0,07	(2,2)	-	-	-
A2	4,5	4,4	0,3	(1,0)	10,0	0,2	(2,2)	-	-	-
A3	5,0	4,02	0,12	(1,0)	13,2	0,2	(2,2)	-	-	-
A4	5,6	1,7	0,2	(1,0)	6,5	0,8	(3,5)	15,0	1,2	(2,2)
A5	6,4	1,15	0,13	(1,0)	12,51	0,13	(2,2)	-	-	-
A6	6,6	2,66	0,13	(1,0)	14,7	0,3	(2,2)	-	-	-
A7	7,0	1,78	0,08	(1,0)	13,5	0,3	(2,2)	-	-	-
A8	8,5	3,33	0,15	(1,0)/(1,2)	17,5	0,2	(2,2)	-	-	-
A9	8,6	0,28	0,06	(1,3)	4,41	0,12	(1,2)	23,4	0,4	(2,2)
A10	9,0	0,78	0,03	(1,3)	5,5	0,2	(1,2)	21,3	0,6	(2,2)
A11	9,5	0,385	0,013	(1,3)	4,13	0,08	(1,2)	14,4	0,2	(2,2)
A12	10,0	0,38	0,02	(1,3)	4,40	0,09	(1,2)	-	-	-
A13	10,7	0,102	0,003	(1,3)	1,08	0,02	(3,7)	-	-	-
A14	11,9	0,115	0,005	(1,3)	0,618	0,004	(3,7)	-	-	-
A15	12,2	0,289	0,002	(1,3)	-	-	-	-	-	-
		0,068	0,008	(1,4)	0,307	0,002	(1,3)	-	-	-
A16	12,4	0,1180	0,0003	(1,3)	-	-	-	-	-	-
		0,054	0,005	(1,4)	0,1224	0,0006	(1,3)	-	-	-

Tab. 7: Doby života τ_1 , τ_2 , τ_3 pro vzorky o různém pH a celkové koncentraci $U \cdot 5 \cdot 10^{-5}$ M.

Vzorek	pH	τ_1 [μs]	σ_{τ_1} [μs]	Specie	τ_2 [μs]	σ_{τ_2} [μs]	Specie
B1	10,2	0,143	0,005	(1,3)	2,37	0,06	(1,2)
B2	11	0,164	0,006	(1,3)	1,62	0,03	(3,7)
B3	11,8	0,197	0,007	(1,3)	0,5497	0,0019	(3,7)
B4	12	0,2228	0,0009	(1,3)	-	-	-
B5	12,3	0,09983	0,00015	(1,3)	-	-	-

Oblast pH 4,2–8,5

V oblasti pH 4,2–8,5 byla dle očekávání pozorována složka s dobou života fluorescence přibližně 1–4 μs , která byla identifikována jako volný uranyl. U všech vzorků v této oblasti pH byla z proložení biexponenciální křivkou identifikována další složka s dobou života přibližně 10–18 μs ; tato doba života byla přiřazena komplexu (2,2). U vzorku A4 (pH 5,6) byla časová závislost integrální intenzity fluorescence proložena křivkou triexponenciální,

přičemž byla získána další doba života 6,5 μ s, která byla přiřazena komplexu (3,5). Vzorek o pH 8,5 je zřejmě přechodný mezi experimentálně vymezenou neutrální a alkalickou oblastí, doba života 3,33 μ s tak může příslušet buď volnému uranylu, nebo komplexu (1,2).

Oblast pH 8,6–10

V alkalické oblasti pH 8,6–10 (vzorky A9–12) časová závislost integrální intenzity fluorescence nejlépe odpovídá triexponenciální funkci. Poprvé se objevuje komponent s dobou života 0,28 až 0,78 μ s, který byl identifikován jako komplex (1,3). Vyskytuje se také složka s dobou života přibližně 5 μ s, která odpovídá dle Tab. 1 buď volnému uranylu, jehož výskyt je při takto vysokém pH nepravděpodobný, nebo komplexu (1,2). Poslední složka má dobu života 14,4–23,4 μ s, kterou lze přiřadit komplexu (2,2).

Oblast pH 10,2–12,4

V silně alkalické oblasti pH 10,2–12,4 (vzorky A13–16 a B1–5) jsou výsledky převážně ve shodě se studii [43], [44]. Při pH 10,7 časový průběh integrální intenzity fluorescence nejlépe odpovídala biexponenciální funkci a z proložení byly získány doby života $\tau_1 = (102 \pm 3)$ ns a $\tau_2 = (1080 \pm 20)$ ns, které byly přiřazeny speciím (1,3) a (3,7) na základě přibližné shody s odpovídajícími dobami života určenými v rámci studie [44]: (129 ± 6) ns pro komplex (1,3) a (1100 ± 20) ns pro komplex (3,7). Při pH 11,9 byly stejným způsobem získané doby života $\tau_1 = (115 \pm 5)$ μ s a $\tau_2 = (618 \pm 4)$ ns přiřazeny stejným speciím. Zkrácení doby života τ_2 při pH 11,9 oproti vzorku o pH 10,7 může být dáno větším zhašením v důsledku větší koncentrace uhličitanu v zásaditějším roztoku.

U dvou vzorků o pH 12,2 a 12,4 a celkové koncentraci $U \cdot 10^{-4}$ M (A15, A16) bylo možné data fitovat jak mono-, tak biexponenciální křivkou. Proložení monoexponenciální křivkou umožňuje stanovit dobu života $(0,289 \pm 0,002)$ μ s, resp. $(0,1180 \pm 0,0003)$ μ s, kterou lze po vzoru studie [44] přiřadit komplexu (1,3). Pozorovat lze opět efekt zkrácení doby života při vyšším pH. Fitování biexponenciální křivkou pak kromě podobného údaje pro dlouhodobější přítomnou specií poskytuje krátkou dobu života $(0,068 \pm 0,008)$ μ s, resp. $(0,054 \pm 0,005)$ μ s, kterou je možné připsat komplexu (1,4). Tento komplex v rámci studie [44] nebyl při pokojové teplotě vůbec pozorován zřejmě vlivem silného zhašení uhličitanem. Zde je možné, že fluorescence tohoto komplexu skutečně detekována byla zejména proto, že měření bylo provedeno bezprostředně po přípravě vzorků (viz odd. 11.2). Při podobném pH 12,0 a 12,3 a celkové koncentraci $U \cdot 10^{-5}$ M (vzorky B4, B5) tato krátkodobá složka pozorována nebyla.

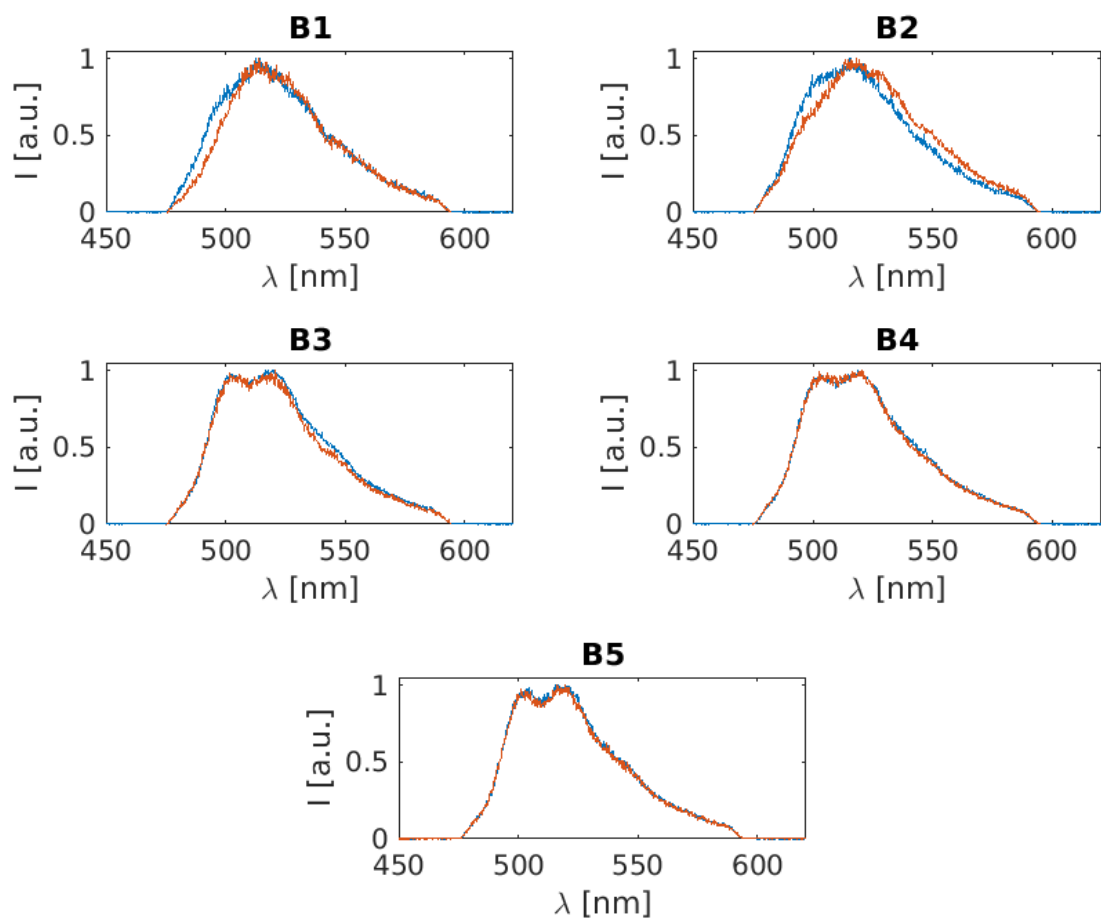
12.1.3 Přeměření sady vzorků B ($U, 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$)

Obr. 21 znázorňuje změny spekter vzorků o koncentraci $U, 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ pro přeměření po uplynutí 1 týdne od přípravy vzorků. Spektra jsou opět normována vždy vůči svému maximu, proto jsou viditelné pouze změny tvaru, a nikoli intenzity, která byla obecně nižší vlivem zhášení a také srážení, kterým část fluoreskující látky přešla z roztoku do pevné fáze. Změny tvaru spekter jsou pak dány přítomností jiných komplexů než bezprostředně po měření.

Při přeměření byly pozorovány také změny pH, které jsou udány v Tab. 8. Nejvýraznější změna nastala v případě vzorku B1, jehož původní zásadité pH 10,2 se v průběhu 1 týdne posunulo až k hodnotě 7,8. Podobný efekt lze pozorovat u vzorku B2, který přešel z pH 11,0 na pH 10,4. Hodnota pH vzorku B3 se nezměnila a poslední dva vzorky vykazují naopak mírný nárůst pH. Oba vzorky, u nichž došlo k výraznějšímu okyselení, také vykazují zřetelnější změny spektrálních charakteristik (Obr. 21), větší změny pH jsou tak zřejmě spojeny s většími změnami komplexace způsobenými patrně i tvorbou karbonátů.

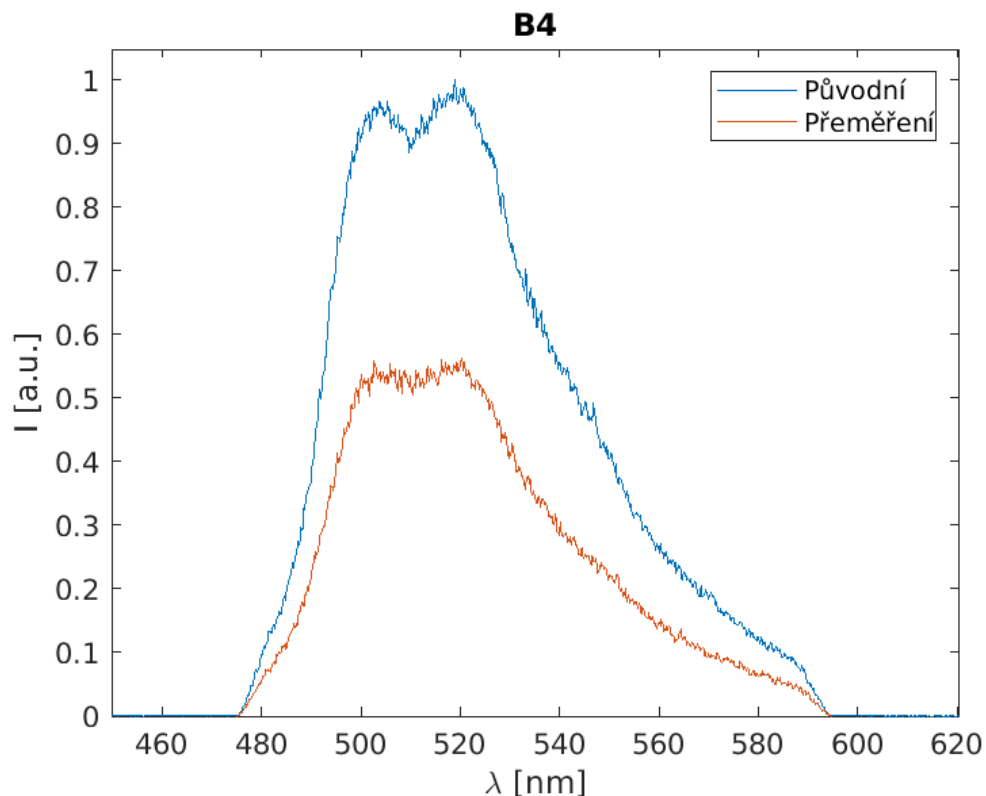
Tab. 8: Změny pH sady vzorků B po přeměření po 1 týdnu.

Vzorek	Původní pH	Nové pH
B1	10,2	7,8
B2	11,0	10,4
B3	11,8	11,8
B4	12,0	12,2
B5	12,3	12,5



Obr. 21: Srovnání spekter sady vzorků B z původního měření (zobrazené modrou čarou) a po přeměření po 1 týdnu (zobrazené oranžovou čarou).

Změny z hlediska intenzity spektra lze porovnávat pouze v případě vzorku B4, který byl přeměřen s identickým nastavením detekční části. Obě spektra byla v tomto případě normována k maximu spektra původního, což je znázorněno na Obr. 22. Viditelný je pokles maximální intenzity zhruba o 50 %, který lze vysvětlit zejména srážením.

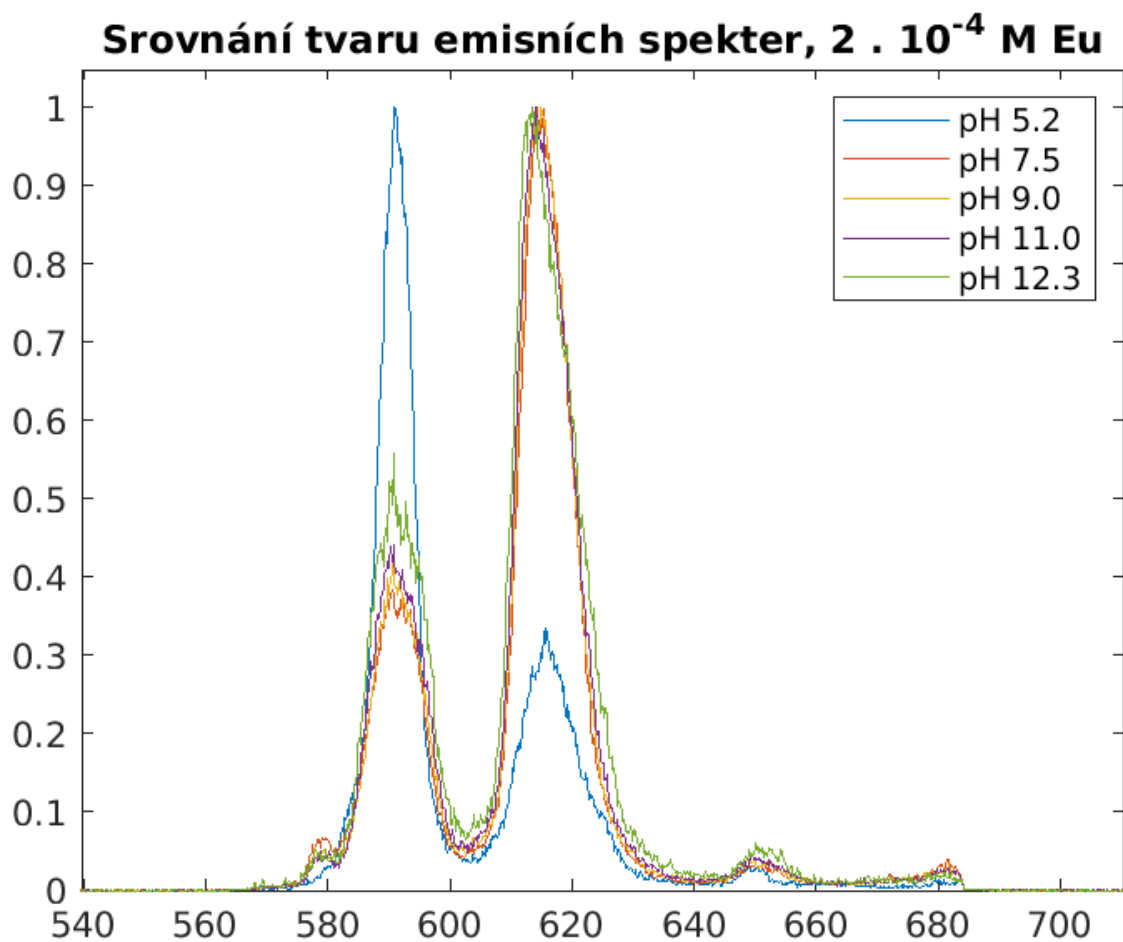


Obr. 22: Srovnání spekter vzorku B4 z původního měření a po přeměření po 1 týdnu.

12.2 Europium

12.2.1 Časově nerozlišená spektra

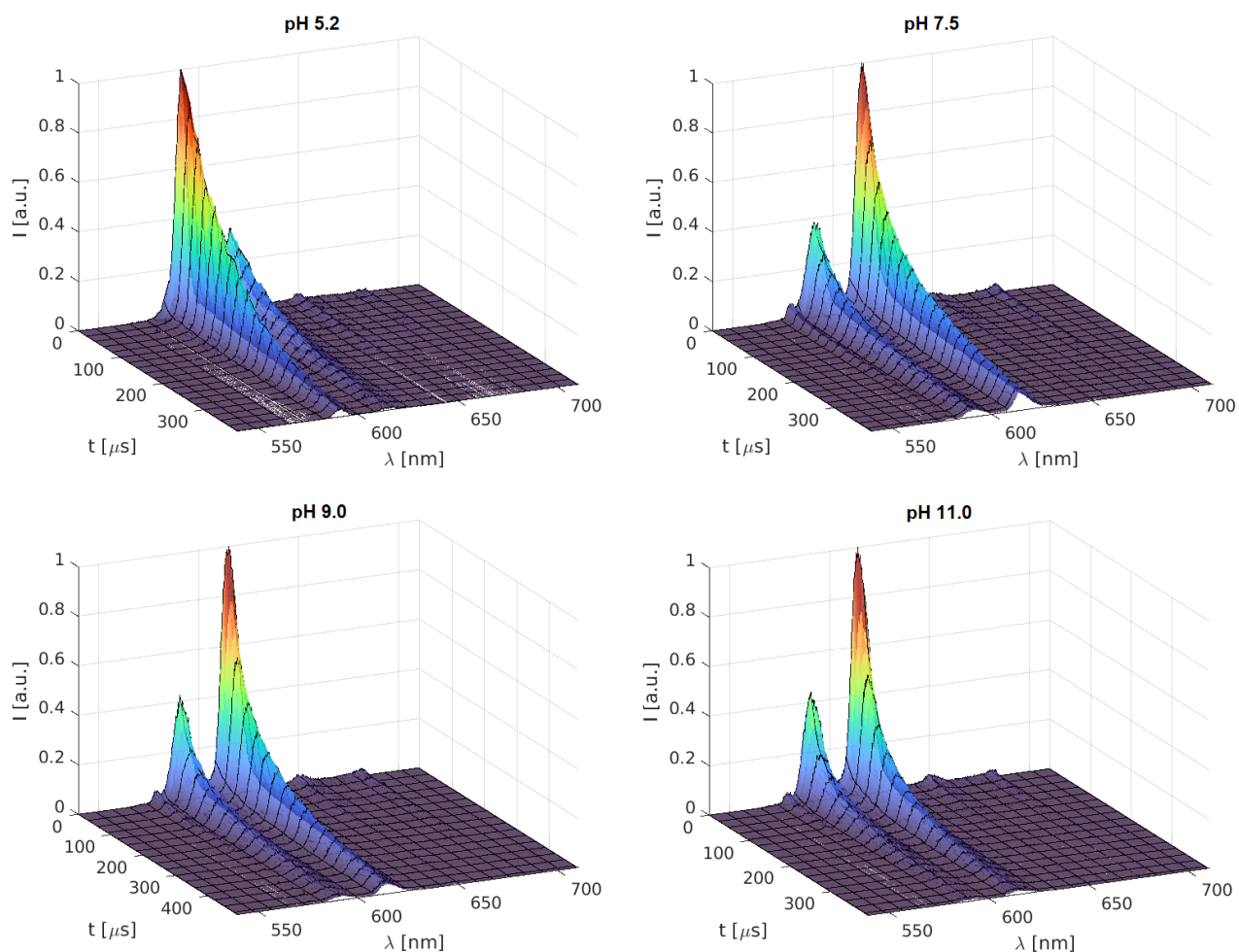
Obr. 23 znázorňuje spektra vybraných vzorků o koncentraci $\text{Eu } 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Na spektru příslušejícím vzorku o pH 5,2 je hypersenzitivní maximum při 618 nm (ozn. I_{618}) daleko méně intenzivní než maximum při 594 nm (I_{594}), což poukazuje na přítomnost volného (nekomplexovaného) Eu^{3+} . Při zvýšení pH již na 7,5 dochází k výraznému nárůstu intenzity hypersenzitivního maxima a tvorbě komplexů. S dále rostoucím pH lze pozorovat pokles poměru intenzit $I_{618} : I_{594}$. Toto chování podle Obr. 12 naznačuje, že s rostoucím pH vzrůstá podíl vyšších hydroxidových komplexů Eu^{3+} , což je v souladu s očekáváním dle Obr. 4.



Obr. 23: Srovnání tvaru emisních spekter Eu^{3+} při různých hodnotách pH a koncentraci Eu $2 \cdot 10^{-4}$ M.

12.2.2 Časově rozlišená spektra

Matematické a grafické zpracování časově rozlišených spekter vzorků Eu bylo provedeno zcela analogicky ke zpracování vzorků U (odd. 12.1.2). Jako příklad jsou uvedena čtyři vybraná časově rozlišená spektra (Obr. 24). Doby života získané rozkladem závislosti integrální intenzity fluorescence na čase jsou uvedeny v Tab. 9.



Obr. 24: Srovnání časově rozlišených emisních spekter Eu^{3+} při různých hodnotách pH a koncentraci $\text{Eu } 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

Zkrácená notace (x,y,z) v následujících tabulkách a textu značí komplex, jehož vzorec je $[\text{Eu}_x(\text{CO}_3)_y(\text{OH})_z]^{2x-2y-z}$.

Tab. 9: Doby života τ_1 , τ_2 , τ_3 pro vzorky o různém pH a celkové koncentraci $\text{Eu } 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

Vzorek	pH	τ_1 [μs]	σ_{τ_1} [μs]	Specie 1	τ_2 [μs]	σ_{τ_2} [μs]	Specie 2	τ_3 [μs]	σ_{τ_3} [μs]	Specie 3
C1	5,2	112,4	1,2	(1,0,0)	-	-	-	-	-	-
C2	6,5	112,8	0,9	(1,0,0)	-	-	-	-	-	-
C3	7,5	23,6	0,8	(1,0,2)	143	4	(1,1,0)	-	-	-
C4	8,0	19,3	1,4	(1,0,2)	141	5	(1,1,0)	-	-	-
C5	9,0	19,9	0,8	(1,0,2)	135	4	(1,1,0)	-	-	-
C6	9,8	12,0	0,4	?	50	4	(1,0,1)	169	12	(1,1,0)
C7	10,0	8,4	0,6	?	37	2	(1,0,1)/(1,0,3)	154	6	(1,1,0)
C8	11,0	7,8	0,9	?	29	4	(1,0,4)	103	6	(1,1,0)
C9	12,0	6,1	0,2	?	30,0	0,8	(1,0,4)	-	-	-
C10	12,3	3,97	0,08	?	17,8	0,3	(1,0,4)	-	-	-

V případě vzorků Eu existuje obecně větší nejednoznačnost přiřazení dob života jednotlivým speciím částečně proto, že bylo pravděpodobně přítomno více složek, než je možno analyzovat použitou metodou, a částečně z toho důvodu, že hydroxidové komplexy Eu mají navzájem velmi podobné až identické doby života (viz Tab. 2).

Oblast pH 5,2–6,5

Poměrně jednoznačná je identifikace volného Eu^{3+} s dobou života (110 ± 10) μs dle [11] a (112 ± 1) μs dle [10]. Získané hodnoty ($112,4 \pm 1,2$) μs při pH 5,2 a ($112,8 \pm 0,9$) μs při pH 6,5 jsou tak ve velmi dobré shodě s literaturou. V obou případech se volný Eu^{3+} jeví jako jediná forma Eu ve vzorku.

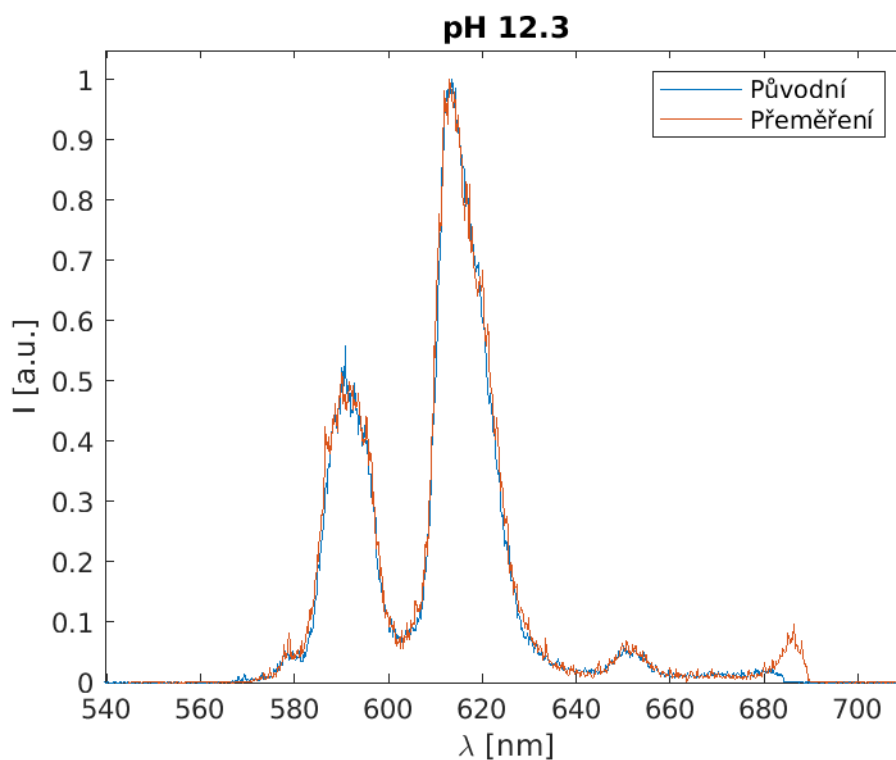
Oblast pH 7,5–12,3

Při pH 7,5 dochází k dramatické změně tvaru emisního spektra, která je diskutována v odd. 12.1.1, a také ke změnám v jeho časovém průběhu. V oblasti pH 7,5–9 lze celkovou fluorescenci rozdělit mezi dvě složky s kratší dobou života okolo 20 μs a delší dobou života okolo 140 μs . Kratší doba života byla přiřazena komplexu (1,0,2) a delší komplexu (1,1,0).

V oblasti pH 9,8–12,3 se objevuje složka s krátkou dobou života 6–12 μs , která neodpovídá žádnému údaji v Tab. 2. Může se jednat o fluorescenci některého směsného komplexu Eu^{3+} s CO_3^{2-} a OH^- , neboť směsné komplexy nebyly v prostudovaných člancích uvažovány, nebo o fluorescenci některé ze známých forem, avšak silně zhasenou. Z dostupných dat není možné tuto dobu života jednoznačně přiřadit jediné specii. Dále lze pozorovat další dobu života τ_2 zpočátku 50 μs , která postupně klesá s rostoucím pH až na přibližně 18 μs . Při pH přibližně 10 byla doba života τ_2 přiřazena specii (1,0,1), ale může se jednat také o specii (1,0,3) s podobnou dobou života. V oblasti pH 11–12,3 byla doba života τ_2 přiřazena specii (1,0,4). V oblasti pH 9,8–11 byla pozorována také složka o delší době života 100–170 μs , která byla identifikována jako komplex (1,1,0).

12.2.3 Přeměření vzorku C10 (pH 12,3)

Pro srovnání byl po uplynutí 1 týdne přeměřen také vzorek C10 o koncentraci $\text{Eu } 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ a původním pH 12,3 (jeho pH mezi měřeními kleslo na 12,2). Z hlediska vzájemného poměru hlavních maxim nejsou patrné žádné změny, pouze se při přeměření objevuje další maximum při přibližně 685 nm, které v původním vzorku není přítomno.



Obr. 25: Srovnání spekter vzorku C10 ($\text{Eu } 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, pH 12,3) z původního měření a po přeměření po 1 týdnu.

13 Závěr

Cílem bakalářské práce bylo v teoretické části poskytnout obecný přehled o problematice speciace vybraných prvků vzácných zemin (uranu a europia) v alkalickém prostředí, shrnout a porovnat dosavadní výzkumy na toto téma, a zasadit tuto poměrně úzce vymezenou oblast zkoumání do širšího kontextu včetně reálných aplikací. Tento cíl byl splněn. Popsán byl praktický význam studia chemie vybraných prvků v alkalické oblasti z hlediska jaderných odpadů a konstrukce jejich úložišť, s důrazem na význam cementu jako inženýrské bariéry, neboť vnitřní pH materiálů na bázi cementu je silně alkalické.

Z dosavadních výzkumů týkajících se alkalické speciace vybraných prvků byly podrobněji rozebrány čtyři hlavní studie [32], [43]–[45] zabývající se uranem a dvě hlavní studie [11], [29] zabývající se europiem. Na základě těchto studií byla hodnocena specifika a problémy speciální analýzy uranu a europia metodou TRLFS v alkalickém prostředí.

Cílem experimentální části byla pak příprava sady vzorků obsahujících vodný UO_2^{2+} , resp. Eu^{3+} , v oblasti pH 8–12 a ve formě vhodné pro měření pomocí metody TRLFS; určení spektrálních charakteristik těchto vzorků; a identifikace chemických forem daných prvků, které byly ve vzorcích přítomny. Tyto cíle byly také splněny.

Připraveny byly dvě sady vzorků UO_2^{2+} , jedna o koncentraci U 10^{-4} M v rozsahu pH 4,2–12,4 a druhá o koncentraci U $5 \cdot 10^{-5}$ M v rozsahu pH 10,2–12,3, a jedna sada vzorků Eu^{3+} o koncentraci $2 \cdot 10^{-4}$ M v rozsahu pH 5,2–12,3. TRLFS měření bylo provedeno bezprostředně po přípravě vzorků, čímž byl silně omezen vliv rozpouštění vzdušného CO_2 na komplexaci a tím na fluorescenci zkoumaných prvků; pravděpodobně z tohoto důvodu byly ve vzorcích nalezeny převážně hydrolytické specie. Významnější překážkou při měření než přítomnost CO_2 , která byla na základě rešerše původně považována za nejvíce problematický aspekt, se ukázalo být srážení málo rozpustných hydroxidů zkoumaných prvků, $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ a $\text{Eu}(\text{OH})_3$. V průběhu měření v rámci této práce žádné srážení pozorováno nebylo, ale po odstátí vzorků po dobu 1–2 týdnů bylo srážení patrné, a to i v případě vzorků U o poloviční koncentraci, které byly připraveny přímo za účelem omezení srážení. Nepodařilo se tak ověřit, zda při měření mohlo docházet ke srážení, a nelze proto vyloučit vliv na měřená spektra. Tento aspekt chemického chování uranu a europia je třeba vzít v úvahu při dalších experimentech na toto téma.

Identifikace specií byla provedena na základě charakteristických dob života, které byly pro měřené vzorky získány z matematického zpracování závislosti integrální intenzity spekter na čase v průběhu dohasínání a srovnávány s hodnotami dob života určenými v rámci studií [11], [29], [32], [43]–[45]. Protože doba života každé specie je také částečně závislá na podmínkách, jako je teplota, nelze očekávat přesnou shodu s údaji z literatury; ve většině případů byla za dostatečný důkaz přítomnosti specií považována řádová shoda s existujícími údaji. Tento přístup lze považovat spíše za orientační a v dalších studiích na toto téma budou doby života různých specií za daných podmínek nejprve přesně stanoveny.

Ve vzorcích uranylu byly na základě časově rozlišených fluorescenčních spekter identifikovány následující specie: volný UO_2^{2+} a $[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5]^+$ v oblasti pH 4,2–7,0; $[(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2]^{2+}$ v oblasti pH 4,2–9,5; $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ v oblasti pH 8,5–10; $[\text{UO}_2(\text{OH})_3]^-$ v oblasti pH 8,6–12,4; $[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7]^-$ v oblasti pH 10,7–11,9; a $[\text{UO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ v oblasti pH 12,2–12,4.

Ve vzorcích europia byly pozorovány následující specie: volný Eu^{3+} v oblasti pH 5,2–6,5; $[\text{Eu}(\text{OH})_2]^+$ v oblasti pH 7,5–9; $[\text{EuOH}]^{2+}$ v oblasti pH 9,8–10; $[\text{EuCO}_3]^+$ v oblasti pH 7,5–11; potenciálně $\text{Eu}(\text{OH})_3$ při pH 10; a $[\text{Eu}(\text{OH})_4]^-$ v oblasti pH 11–12,3.

Obecně je využití této metody zpracování snadnější pro vzorky UO_2^{2+} , jehož hlavní hydrolytické komplexy mají doby života dostatečně vzájemně odlišné, aby bylo možno v čase rozlišit jednotlivé příspěvky k celkové fluorescenci vzorku. Rozdíly mezi dobami života různých specií, které se mohou vyskytovat současně za stejných chemických podmínek, jsou zpravidla řádové. Naopak pro čtyři různé hydrolytické komplexy europia jsou ve studované literatuře uváděny doby života v úzkém rozmezí 30–50 ns, proto je stanovení obtížnější.

Závěrem lze říci, že metoda TRLFS je vhodná pro speciační analýzu vybraných prvků vzácných zemin, studium jejich chování v alkalickém prostředí má však svá specifika, na která je třeba brát ohled a co nejvíce eliminovat nežádoucí vlivy, jako je zhášení uhlíčitánem a srážení málo rozpustných hydroxidů studovaných prvků.

14 Literatura

- [1] A. M. Ure, "Trace element speciation in soils, soil extracts and solutions," *Mikrochim. Acta*, vol. 104, no. 1–6, pp. 49–57, 1991, doi: 10.1007/BF01245495.
- [2] M. G. Keizer, "Basic principles of chemical speciation calculations." 2012, [Online]. Available: <https://edepot.wur.nl/526118>.
- [3] E. Řibřidová, "Studium speciace komplexů uranu s kovy alkalických zemin metodou TRLFS," FJFI ČVUT v Praze, 2014.
- [4] E. L. Mühr-Ebert, F. Wagner, and C. Walther, "Speciation of uranium: Compilation of a thermodynamic database and its experimental evaluation using different analytical techniques," *Appl. Geochemistry*, vol. 100, no. September 2018, pp. 213–222, 2019, doi: 10.1016/j.apgeochem.2018.10.006.
- [5] V. Majer, *Základy jaderné chemie*, 2. vyd. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1981.
- [6] H. H. Cornehl, C. Heinemann, J. Marçalo, A. P. De Matos, and H. Schwarz, "The 'Bare' Uranyl(2+) Ion, UO₂²⁺," *Angew. Chemie (International Ed. English)*, vol. 35, no. 8, pp. 891–894, May 1996, doi: 10.1002/anie.199608911.
- [7] G. Meinrath, "Aquatic Chemistry of Uranium A Review Focusing on Aspects of Environmental Chemistry," *Freib. On-line Geosci.*, vol. 1, pp. 0–100, 1998.
- [8] C. A. Krestou and D. Panyas, "Uranium (VI) speciation diagrams in the UO₂²⁺/CO₃²⁻/H₂O system at 25," *Eur. J. Miner. Process. Environ. Prot.*, vol. 4, no. 2, pp. 1303–868, 2004.
- [9] N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2. vyd. Elsevier, 1997.
- [10] H. K. Kim, S. Choi, E. C. Jung, H. R. Cho, J. Il Yun, and W. Cha, "TRLFS study of hydrolyzed Eu(III) species," *J. Lumin.*, vol. 202, no. May, pp. 469–474, 2018, doi: 10.1016/j.jlumin.2018.06.003.
- [11] G. Plancque, V. Moulin, P. Toulhoat, and C. Moulin, "Europium speciation by time-resolved laser-induced fluorescence," *Anal. Chim. Acta*, vol. 478, no. 1, pp. 11–22, 2003, doi: 10.1016/S0003-2670(02)01486-1.
- [12] P. Otčenášek, *Skripta předmětu Základy konstrukce a funkce jaderných elektráren*. .
- [13] J. Veliscek-Carolan, "Separation of actinides from spent nuclear fuel: A review," *J. Hazard. Mater.*, vol. 318, pp. 266–281, 2016, doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.07.027.
- [14] "Nuclear Data for Safeguards." <https://www-nds.iaea.org/sgnucdat/c3.htm> (accessed Jul. 01, 2021).
- [15] "Jak radioaktivní odpady ukládáme - SÚRAO." <https://www.surao.cz/pro-verejnost/radioaktivni-odpady/jak-radioaktivni-odpady-ukladame/> (accessed Jul. 01, 2021).
- [16] L. Svoboda, *Stavební hmoty*, 4. vyd. Praha, 2018.
- [17] J. Vohlídal, A. Julák, and K. Štulík, *Chemické a analytické tabulky*, 1. vyd. Praha: Grada Publishing, 1999.
- [18] Y. Sumra, S. Payam, and I. Zainah, "The pH of Cement-based Materials: A Review," *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.*, vol. 35, no. 5, pp. 908–924, 2020, doi: 10.1007/s11595-020-2337-y.

- [19] W. J. Moore, *Fyzikální chemie*, 4. vyd. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1981.
- [20] Z. Fišar, “Principy fluorescenční spektroskopie.” <http://www1.lf1.cuni.cz/~zfiisar/fluorescence/soubory/principy.htm> (accessed Jul. 04, 2021).
- [21] E. Terpetschnig and D. M. Jameson, “ISS | Technical Notes | Fluorescence Lifetime.” http://www.iss.com/resources/research/technical_notes/K2CH_FLT.html (accessed Jul. 04, 2021).
- [22] M. Kasha, “Characterization of Electronic Transitions in Complex Molecules,” *Discuss. Faraday Soc.*, vol. 9, p. 14, 1950.
- [23] A. D. McNaught and A. Wilkinson, “Kasha rule,” in *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 2008.
- [24] A. D. McNaught and A. Wilkinson, “Kasha–Vavilov rule,” in *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 2008.
- [25] A. D. McNaught and A. Wilkinson, “Stokes shift,” in *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 2008.
- [26] R. Brdička, M. Kalousek, and A. Schütz, *Úvod do fyzikální chemie*, 2. přeprac. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1972.
- [27] C. Moulin and P. Mauchien, “Analytical Applications of Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence in the Nuclear Fuel Cycle,” *J. Phys. IV*, no. December, 1991, doi: 10.1051/jp4.
- [28] G. Meinrath, “Uranium (VI) speciation by spectroscopy,” *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 224, pp. 119–126, 1997.
- [29] J. I. Kim, R. Klenze, H. Wimmer, W. Runde, and W. Hauser, “A study of the carbonate complexation of CmIII and EuIII by time-resolved laser fluorescence spectroscopy,” *J. Alloys Compd.*, vol. 213–214, no. C, pp. 333–340, 1994, doi: 10.1016/0925-8388(94)90925-3.
- [30] W. Runde, C. Van Pelt, and P. O. Allen, “Spectroscopic characterization of trivalent f-element (Eu, Am) solid carbonates,” *J. Alloys Compd.*, vol. 303–304, pp. 182–190, 2000, doi: 10.1016/S0925-8388(00)00665-4.
- [31] M. Pokorný, “The Study of Europium Complexation with Selected Agents,” FJFI ČVUT v Praze, 2018.
- [32] V. Eliet, G. Bidoglio, N. Omenetto, L. Parma, and I. Grenthe, “Characterisation of hydroxide complexes of uranium(VI) by time-resolved fluorescence spectroscopy,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 91, no. 15, pp. 2275–2285, 1995, doi: 10.1039/FT9959102275.
- [33] C. Moulin, P. Decambox, V. Moulin, and J. G. Decaillon, “Uranium Speciation in Solution by Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence,” *Anal. Chem.*, vol. 67, no. 2, pp. 348–353, 1995, doi: 10.1021/ac00098a019.
- [34] V. Vallet and I. Grenthe, “On the structure and relative stability of uranyl(VI) sulfate complexes in solution,” *Comptes Rendus Chim.*, vol. 10, pp. 905–915, 2007.

- [35] T. Vercouter, P. Vitorge, B. Amekraz, and C. Moulin, “Stoichiometries and thermodynamic stabilities for aqueous sulfate complexes of U(VI),” *Inorg. Chem.*, vol. 47, no. 6, pp. 2180–2189, 2008, doi: 10.1021/ic701379q.
- [36] I. Bonhoure, S. Meca, V. Marti, J. De Pablo, and J. L. Cortina, “A new time-resolved laser-induced fluorescence spectrometry (TRLFS) data acquisition procedure applied to the uranyl-phosphate system,” *Radiochim. Acta*, vol. 95, no. 3, pp. 165–172, 2007, doi: 10.1524/ract.2007.95.3.165.
- [37] G. Meinrath, R. Klenze, and J. I. Kim, “Direct Spectroscopic Speciation of Uranium(VI) in Carbonate Solutions,” *Radiochim. Acta*, vol. 74, no. 81, pp. 81–86, 1996, doi: 10.1524/ract.1996.74.special-issue.81.
- [38] T. Arnold, S. Utsunomiya, G. Geipel, R. C. Ewing, N. Baumann, and V. Brendler, “Adsorbed U(VI) surface species on muscovite identified by laser fluorescence spectroscopy and transmission electron microscopy,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 40, no. 15, pp. 4646–4652, Aug. 2006, doi: 10.1021/es052507l.
- [39] N. Baumann, V. Brendler, T. Arnold, G. Geipel, and G. Bernhard, “Uranyl sorption onto gibbsite studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS),” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 290, no. 2, pp. 318–324, 2005, doi: 10.1016/j.jcis.2004.10.076.
- [40] T. Philipp, S. Shams Aldin Azzam, A. Rossberg, N. Huittinen, K. Schmeide, and T. Stumpf, “U(VI)sorption on Ca-bentonite at (hyper)alkaline conditions – Spectroscopic investigations of retention mechanisms,” *Sci. Total Environ.*, vol. 676, pp. 469–481, 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.04.274.
- [41] M. H. Baik, E. C. Jung, and J. Jeong, “Determination of uranium concentration and speciation in natural granitic groundwater using TRLFS,” *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 305, no. 2, pp. 589–598, 2015, doi: 10.1007/s10967-015-3971-2.
- [42] G. Bernhard, G. Geipel, V. Brendler, and H. Nitsche, “Uranium speciation in waters of different uranium mining areas,” *J. Alloys Compd.*, vol. 271–273, pp. 201–205, 1998, doi: 10.1016/S0925-8388(98)00054-1.
- [43] A. Kitamura, T. Yamamura, H. Hase, T. Yamamoto, and H. Moriyama, “Measurement of Hydrolysis Species of U(VI) by Time-Resolved Laser Induced Fluorescence Spectroscopy,” *Radiochim. Acta*, vol. 82, no. 1, pp. 147–152, 1998, doi: 10.1524/ract.1998.82.special-issue.147.
- [44] A. Martínez-Torrents *et al.*, “Uranium speciation studies at alkaline pH and in the presence of hydrogen peroxide using time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy,” *Polyhedron*, vol. 55, pp. 92–101, 2013, doi: 10.1016/j.poly.2013.02.075.
- [45] G. Meinrath, Y. Kato, and Z. Yoshida, “Spectroscopic study of the uranyl hydrolysis species (UO₂)₂(OH)₂²⁺,” *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic.*, vol. 174, no. 2, pp. 299–314, 1993, doi: 10.1007/BF02037917.
- [46] D. Behar, G. Czapski, and I. Duchovny, “Carbonate radical in flash photolysis and pulse radiolysis of aqueous carbonate solutions,” *J. Phys. Chem.*, vol. 74, no. 10, pp. 2206–2210, 1970, doi: 10.1021/j100909a029.
- [47] P. Neta, R. E. Huie, and A. B. Ross, “Rate Constants for Reactions of Inorganic Radicals in Aqueous Solution,” *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 17, no. 3, pp. 1027–1284, 1988, doi: 10.1063/1.555808.
- [48] H. D. Burrows and T. J. Kemp, “The photochemistry of the uranyl ion,” *Chemical*

- Society Reviews*, vol. 3, no. 2. The Royal Society of Chemistry, pp. 139–165, Jan. 01, 1974, doi: 10.1039/CS9740300139.
- [49] G. Meinrath, “Study of Hydrolysis and Carbonate Complexation of Actinide Ions,” Tokai-mura, Japan, 1993.
- [50] J. Tits, G. Geipel, N. Macé, M. Eilzer, and E. Wieland, “Determination of uranium(VI) sorbed species in calcium silicate hydrate phases: A laser-induced luminescence spectroscopy and batch sorption study,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 359, no. 1, pp. 248–256, 2011, doi: 10.1016/j.jcis.2011.03.046.
- [51] G. Geipel, S. Amayri, and G. Bernhard, “Mixed complexes of alkaline earth uranyl carbonates: A laser-induced time-resolved fluorescence spectroscopic study,” *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 71, no. 1, pp. 53–58, 2008, doi: 10.1016/j.saa.2007.11.007.
- [52] G. Bernhard, G. Geipel, T. Reich, V. Brendler, S. Amayri, and H. Nitsche, “Uranyl(VI) carbonate complex formation: Validation of the $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq.})$ species,” *Radiochim. Acta*, vol. 89, pp. 511–518, 2001.