

České vysoké učení technické v Praze
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

Katedra jaderné chemie

Obor: Jaderná chemie



**Techniky separace vybraných
radionuklidů ze skupiny d-kovů
extrakčními metodami
z přírodních i umělých vzorků**

**Separation techniques for selected
radionuclides from d-metals group
by extraction methods from
natural and artificial samples**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Vypracovala: Simona Fišerová

Vedoucí práce: RNDr. Ing. Petr Distler, Ph.D. et Ph.D.

Rok: 2022

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student: **Simona Fišerová**

Studijní program: Aplikace přírodních věd

Obor: Jaderná chemie

Název práce: **Techniky separace vybraných radionuklidů ze skupiny d-kovů extrakčními metodami z přírodních i umělých vzorků.**

Název práce: Separation techniques for selected radionuclides from d-metals group by extraction methods from natural and artificial samples.
(anglicky)

Pokyny pro vypracování:

1. Rešerše doporučené literatury a dalších zdrojů zaměřených na separaci vybraných d-kovů (štěpných produktů, zejména Ni a Cu), na extrakční metody a techniky vyhodnocení provedených experimentů. (říjen 2020 – březen 2021)
2. Příprava experimentů pro separaci vybraných zástupců d-kovů s využitím vhodné instrumentální techniky a zhodnocení jejich aplikovatelnosti a relevance. (leden – duben 2021)
3. Sepsání bakalářské práce. (květen – červen 2021)

Doporučená literatura:

[1] Merchel, S., Herpers, U.: An Update on Radiochemical Separation Techniques for the Determination of Long-Lived Radionuclides via Accelerator Mass Spectrometry. *Radiochimica Acta*, 84(4), str. 215–220, 1999.

[2] Koll, D. et al.: Interstellar ^{60}Fe in Antarctica. *Physical Review Letters* 123, str. 72701-1–72701-6, 2019.

[3] Vockenhuber, Ch.: ^{182}Hf – from Geophysics to Astrophysics. Nuclear Physics A 758, str. 340c–343c, 2005.

[4] Shen, H. et al.: AMS measurements of fission products at CIAE. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 294, str. 136–142, 2013.

Jméno a pracoviště vedoucího práce:

RNDr. Ing. Petr Distler, Ph.D. et Ph.D., Katedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

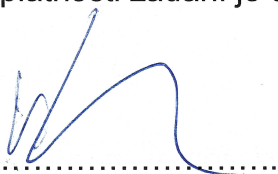
Jméno a pracoviště konzultanta:

Doc. Ing. Mojmír Němec, Ph.D., Katedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

Datum zadání bakalářské práce: 20. 10. 2020

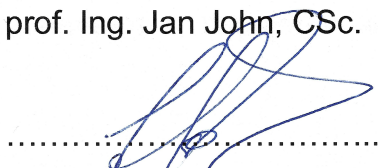
Termín odevzdání bakalářské práce: 7. 7. 2021

Doba platnosti zadání je dva roky od data zadání.



Garant oboru

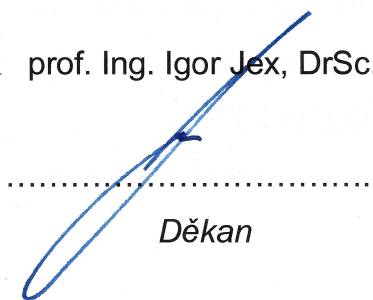
prof. Ing. Jan John, CSc.



Vedoucí katedry



prof. Ing. Igor Jex, DrSc.



Děkan

V Praze dne: 20. 10. 2020

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a veškeré literární, internetové zdroje a jiné podklady jsem řádně a v plnosti citovala.

V Praze dne

.....
Simona Fišerová

Poděkování

Děkuji vedoucímu práce RNDr. Ing. Petru Distlerovi, Ph.D. et Ph.D. za jeho trpělivost, zasvěcení do problematiky, starostlivost a podnětné návrhy. Rovněž děkuji Ing. Miroslavě Semelové, Ph.D. za pomoc při měření na ICP-MS a rady k postupu zpracování dat. V neposlední řadě patří poděkování za celkovou podporu rodině a zvláště manželovi.

Simona Fišerová

Název práce:

Techniky separace vybraných radionuklidů ze skupiny d-kovů extrakčními metodami z přírodních i umělých vzorků

Autor: Simona Fišerová

Studijní program: Aplikace přírodních věd

Obor: Jaderná chemie

Druh práce: Bakalářská práce

Vedoucí práce: RNDr. Ing. Petr Distler, Ph.D. et Ph.D.

Katedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

Konzultant: Doc. Ing. Mojmír Němec, Ph.D.

Katedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

Abstrakt:

V práci je sepsán přehled separací d-kovů vybranými extrakčními činidly. Pro separaci vybraných d-kovů byly zkoumány extrakční systémy z roztoků o různých koncentracích kyseliny dusičné a s/bez kompenzace iontové síly pomocí NaNO_3 , použita byla činidla $\text{CyMe}_4\text{-TPhen}$ a $\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen}$ rozpuštěná v cyklohexanonu. Vyhodnocení bylo provedeno pomocí ICP-MS, jehož princip je v práci podrobně popsán. Činidla neextrahovala kovy: chrom, železo, ytrium a zinek (jen $\text{CyMe}_4\text{-TPhen}$). Lepších výsledků extrakcí při srovnání obou činidel dosahovalo $\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen}$ u kovů: měď, zinek, kadmium. Mírný pozitivní vliv iontové síly (přítomnost NO_3^-) na extrakci byl shledán u niklu a stříbra. Zatímco výrazný negativní vliv měla iontová síla na extrakci mědi a zinku při použití činidla $\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen}$. Vyšší koncentrace kyseliny dusičné (přítomnost H^+) negativně ovlivňovala extrakci stříbra a proměnlivě extrakci kadmia, u ostatních kovů byl vliv pozitivní. Použitá činidla měla na všechny trendy extrakce kadmia vzájemně opačný vliv.

Klíčová slova:

Separace d-kovů, $\text{CyMe}_4\text{-TPhen}$, $\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen}$, ICP-MS

Title:

Separation techniques for selected radionuclides from d-metals group by extraction methods from natural and artificial samples

Author: Simona Fišerová

Abstrakt: This thesis contains the overview of separations of d-metals by selected extractive agents. The extraction systems for the separation of selected d-metals from solutions with different concentrations of nitric acid with and without the reinforcement of ionic strength by NaNO_3 were studied, extractive agents $\text{CyMe}_4\text{-TPhen}$ and $\text{CyMe}_4\text{-BTPhen}$ dissolved in cyclohexanone were used. The evaluation technique was ICP-MS, which is described in detail in the thesis. The agents did not extract following metals: chromium, iron, yttrium and zinc (only $\text{CyMe}_4\text{-TPhen}$). Better extraction results between the agents were achieved by $\text{CyMe}_4\text{-BTPhen}$ with metals: copper, zinc, cadmium. A slight positive influence of ionic strength (presence of NO_3^-) on the extraction was observed in systems with nickel and silver. On the other hand there was a strong negative influence of ionic strength on the extraction of copper and zinc by the agent $\text{CyMe}_4\text{-BTPhen}$. Higher concentration of nitric acid (presence of H^+) had a negative influence on the extraction of silver and a variable effect on the extraction of cadmium, the influence on the extractions of the rest of metals was positive. The extraction agents caused mutually opposite trends on the extraction of cadmium.

Key words: Separation of d-metals, $\text{CyMe}_4\text{-TPhen}$, $\text{CyMe}_4\text{-BTPhen}$, ICP-MS

Obsah

| | |
|--|-----------|
| Seznam použitých zkratek | xv |
| Seznam obrázků | xvii |
| Seznam tabulek | xviii |
| Úvod a cíl práce | 1 |
| 1 Přehled separací d-kovů | 5 |
| 1.1 Extrakční a pomocné sloučeniny | 6 |
| 1.2 Cr – chrom | 9 |
| 1.3 Fe – železo | 9 |
| 1.4 Ni – nikl | 10 |
| 1.5 Cu – měď | 11 |
| 1.6 Zn – zinek | 12 |
| 1.7 Y – ytrium | 12 |
| 1.8 Zr – zirkonium | 13 |
| 1.9 Mo – molybden | 15 |
| 1.10 Ru – ruthenium | 16 |
| 1.11 Rh – rhodium | 17 |
| 1.12 Pd – paladium | 18 |
| 1.13 Ag – stříbro | 19 |
| 1.14 Cd – kadmium | 20 |
| 2 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem | 23 |
| 2.1 Základní princip | 24 |
| 2.2 Zmlžení vzorku | 24 |
| 2.3 Mlžná komora | 26 |
| 2.4 Plazmový hořák | 27 |
| 2.5 Expanzní komora | 28 |
| 2.6 Iontová optika | 30 |
| 2.7 Hmotnostní analyzátor | 32 |
| 2.7.1 Kvadrupólový hmotnostní analyzátor | 32 |
| 2.7.2 Dvouhnikový sektorový hmotnostní analyzátor | 33 |
| 2.7.3 Hmotnostní analyzátor doby letu | 34 |
| 2.7.4 Hmotnostní analyzátor s kolizní/reakční celou | 34 |
| 2.8 Detektor | 36 |
| 2.8.1 Elektronový násobič | 36 |
| 2.8.2 Faradayův pohár | 37 |
| 2.8.3 Diskrétní dynodový elektronový násobič | 37 |
| 3 Metodologie | 39 |
| 3.1 Použité chemikálie a přístroje | 39 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 3.2 | Postup práce | 41 |
| 3.2.1 | Příprava vzorků | 41 |
| 3.2.2 | Extrakce | 42 |
| 3.2.3 | Analýza | 42 |
| 3.3 | Zpracování výsledků | 42 |
| 3.4 | Rozbor možných zdrojů chyb | 45 |
| 4 | Výsledky a diskuze | 47 |
| 4.1 | Cr – chrom | 47 |
| 4.2 | Fe – železo | 48 |
| 4.3 | Ni – nikl | 49 |
| 4.4 | Cu – měď | 51 |
| 4.5 | Zn – zinek | 53 |
| 4.6 | Y – ytrium | 54 |
| 4.7 | Ag – stříbro | 55 |
| 4.8 | Cd – kadmium | 57 |
| | Závěr | 61 |
| | Seznam literatury a jiných zdrojů | 63 |
| | Přílohy | 69 |
| A | Označení vzorků pro měření | 69 |
| B | Naměřené hodnoty chromu a železa | 71 |
| C | Naměřené hodnoty niklu a mědi | 73 |
| D | Naměřené hodnoty zinku a ytria | 75 |
| E | Naměřené hodnoty stříbra a kadmia | 77 |

Seznam použitých zkratek

| | |
|-------------------------------|--|
| BIMET | (2 <i>S</i> ,2' <i>S</i>)-4,4'-(ethan-1,2-diylbis(sulfandiyl))bis(2-aminobutanová kyselina) (<i>(2S,2'S)</i> -4,4'-(ethane-1,2-diylbis(sulfanediyl))bis(2-aminobutanoic acid)) |
| CCD | Chlorovaný kobaltdikarbolid (<i>Chlorinated cobaltdicarbollide</i>) |
| CyMe₄BTBP | 6,6'-bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzo-[1,2,4]-triazin-3-yl)-[2,2']-bipyridin (<i>6,6'-bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzo-[1,2,4]-triazin-3-yl)-[2,2']-bipyridine</i>) |
| CyMe₄BTPhen | 2,9-bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzo[1,2,4]-triazin-3-yl)-1,10-fenantrolin (<i>2,9-bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzo[1,2,4]-triazin-3-yl)-1,10-phenanthroline</i>) |
| CyMe₄TPhen | 2-(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzo[1,2,4]-triazin-3-yl)-1,10-fenantrolin (<i>2-(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzo[1,2,4]-triazin-3-yl)-1,10-phenanthroline</i>) |
| DCP | Stejnoseměrné plazma (<i>Direct Current Plasma</i>) |
| DMDOHEMA | <i>N,N'</i> -dimethyl- <i>N,N'</i> -dioktyl-2-hexylethoxymalonamid (<i>N,N'-dimethyl-N,N'-dioctyl-2-hexylethoxymalonamide</i>) |
| Dyp-1 | <i>N,N'</i> -diethyl- <i>N,N'</i> -difenyl-2,2'-bipyridin-6,6'-dikarboxamid (<i>N,N'-diethyl-N,N'-diphenyl-2,2'-bipyridine-6,6'-dicarboxamide</i>) |
| Dyp-2 | <i>N,N,N',N'</i> -tetrabutyl-2,2'-bipyridin-6,6'-dikarboxamid (<i>N,N,N',N'-tetrabutyl-2,2'-bipyridine-6,6'-dicarboxamide</i>) |
| Et(p)TDPA | <i>N,N'</i> -diethyl- <i>N,N'</i> -di(paratolyl)dipikolinamid (<i>N,N'-diethyl-N,N'-di(paratolyl)dipicolinamide</i>) |
| Et(pFPh)DPA | <i>N,N'</i> -diethyl- <i>N,N'</i> -di(parafluor-fenyl)dipikolinamid (<i>N,N'-diethyl-N,N'-di(parafluor-phenyl)dipicolinamide</i>) |
| F-3 | Metanitrobenzotrifluorid (<i>Metanitrobenzotrifluoride</i>) |

| | |
|----------------------------------|--|
| FAA | Plamenová atomová absorpční spektrometrie (<i>Flame Atomic Absorption</i>) |
| FJFI | Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská Českého vysokého učení technického v Praze |
| FS-13 | Fenyltrifluoromethylsulfon (<i>Phenyltrifluoromethylsulfone</i>) |
| GFAA | Atomová absorpční spektrometrie s grafitovou kyvetou (<i>Graphite Furnace Atomic Absorption</i>) |
| HEDTA | <i>N</i> -(2-Hydroxyethyl)-ethylendiamin- <i>N,N',N'</i> -trioctová kyselina (<i>N</i> -(2-Hydroxyethyl)-ethylendiamin- <i>N,N',N'</i> -triacetic acid) |
| ICP-MS | Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>) |
| ICP-OES | Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>) |
| ICP | Indukčně vázané plazma (<i>Inductively Coupled Plasma</i>) |
| M | mol/dm ³ |
| MIP | Mikrovlnné indukčně vázané plazma (<i>Microwave-Induced Plasma</i>) |
| ppb | počet částic na miliardu – 10 ⁹ (<i>parts per billion</i>) |
| ppt | počet částic na bilión – 10 ¹² (<i>parts per trillion</i>) |
| PUREX | Redoxní extrakce plutonia a uranu (<i>Plutonium Uranium Redox Extraction</i>) |
| PVB-Me₄BTPPhen | <i>N</i> -(polyvinyl benzyl)-4-[2,9-bis(5,6-dimethyl-1,2,4-triazin-3-yl)-1,10-fenantrolin-5-yl]anilin (<i>N</i> -(polyvinyl benzyl)-4-[2,9-bis(5,6-dimethyl-1,2,4-triazin-3-yl)-1,10-phenanthrolin-5-yl]aniline) |
| TEDGA | <i>N,N,N',N'</i> -tetraethyldiglykolamid (<i>N,N,N',N'</i> -tetraethyldiglycolamide) |
| TODGA | <i>N,N,N',N'</i> -tetraoktyldiglykolamid (<i>N,N,N',N'</i> -tetraoctyldiglycolamide) |
| TOF | Hmotnostní analyzátor doby letu (<i>Time of Flight</i>) |
| TPH | Hydrogenovaný tetrapropylen (<i>Hydrogenated tetrapropylene</i>) |

Seznam obrázků

| | | |
|------|---|----|
| 1.1 | BIMET – strukturní vzorec | 6 |
| 1.2 | CCD – strukturní vzorec | 6 |
| 1.3 | CyMe ₄ BTBP – strukturní vzorec | 7 |
| 1.4 | CyMe ₄ BTPhen – strukturní vzorec | 7 |
| 1.5 | DMDOHEMA – strukturní vzorec | 7 |
| 1.6 | Dyp-1 – strukturní vzorec | 7 |
| 1.7 | Dyp-2 – strukturní vzorec | 7 |
| 1.8 | Et(<i>p</i>)TDPA – strukturní vzorec | 7 |
| 1.9 | Et(<i>p</i> FPh)DPA – strukturní vzorec | 8 |
| 1.10 | F-3 – strukturní vzorec | 8 |
| 1.11 | FS-13 – strukturní vzorec | 8 |
| 1.12 | HEDTA – strukturní vzorec | 8 |
| 1.13 | PVB-Me ₄ BTPhen – strukturní vzorec | 8 |
| 1.14 | TEDGA – strukturní vzorec | 8 |
| 1.15 | TODGA – strukturní vzorec | 8 |
| 1.16 | TPH – strukturní vzorec | 8 |
| 2.1 | Celkové schéma ICP-MS | 23 |
| 2.2 | Schéma ICP-MS – zmlžení vzorku | 24 |
| 2.3 | Schéma pneumatických zmlžovačů se sacím účinkem | 25 |
| 2.4 | Schéma pneumatického zmlžovače bez sacího účinku s peristaltickou pumpou | 25 |
| 2.5 | Schéma ICP-MS – mlžná komora | 26 |
| 2.6 | Schéma ICP-MS – plazmový hořák | 27 |
| 2.7 | Schéma plazmového hořáku | 28 |
| 2.8 | Schéma ICP-MS – expanzní komora | 28 |
| 2.9 | Schéma expanzních kuželů | 29 |
| 2.10 | Schéma ICP-MS – iontová optika | 30 |
| 2.11 | Schéma multikomponentové iontové optiky | 31 |
| 2.12 | Schéma jednokomponentové iontové optiky | 31 |
| 2.13 | Schéma ICP-MS – hmotnostní analyzátor | 32 |
| 2.14 | Schéma kvadrupólového hmotnostního analyzátoru | 32 |
| 2.15 | Schéma reverzního Nierova-Johnsonova dvouohniskového sektorového hmotnostního analyzátoru | 33 |
| 2.16 | Schéma ICP-MS – detektor | 36 |
| 2.17 | Schéma elektronového násobiče | 36 |
| 2.18 | Schéma Faradayova poháru | 37 |
| 3.1 | CyMe ₄ TPhen – strukturní vzorec | 39 |
| 3.2 | CyMe ₄ BTPhen – strukturní vzorec | 39 |

| | | |
|-----|---|----|
| 4.1 | Graf závislosti distribučních koeficientů niklu, extrahovaného pomocí CyMe ₄ -TPhen, na koncentraci kyseliny dusičné | 50 |
| 4.2 | Graf závislosti distribučních koeficientů niklu, extrahovaného pomocí CyMe ₄ -BTPhen, na koncentraci kyseliny dusičné | 50 |
| 4.3 | Graf závislosti distribučních koeficientů mědi, extrahované pomocí CyMe ₄ -TPhen, na koncentraci kyseliny dusičné | 52 |
| 4.4 | Graf závislosti distribučních koeficientů mědi, extrahované pomocí CyMe ₄ -BTPhen, na koncentraci kyseliny dusičné | 52 |
| 4.5 | Graf závislosti distribučních koeficientů zinku, extrahovaného pomocí CyMe ₄ -BTPhen, na koncentraci kyseliny dusičné | 54 |
| 4.6 | Graf závislosti distribučních koeficientů stříbra, extrahovaného pomocí CyMe ₄ -TPhen, na koncentraci kyseliny dusičné | 56 |
| 4.7 | Graf závislosti distribučních koeficientů stříbra, extrahované pomocí CyMe ₄ -BTPhen, na koncentraci kyseliny dusičné | 57 |
| 4.8 | Graf závislosti distribučních koeficientů kadmia, extrahovaného pomocí CyMe ₄ -TPhen, na koncentraci kyseliny dusičné | 59 |
| 4.9 | Graf závislosti distribučních koeficientů kadmia, extrahovaného pomocí CyMe ₄ -BTPhen, na koncentraci kyseliny dusičné | 59 |

Seznam tabulek

| | | |
|-----|--|----|
| 1.1 | Složení simulantu PUREX rafinátu | 5 |
| 3.1 | Použité přístroje | 39 |
| 3.2 | Použitá rozpouštědla a soli kovů | 40 |
| 3.3 | Navážky a koncentrace kovů | 41 |
| 4.1 | Distribuční koeficienty extrakcí chromu | 47 |
| 4.2 | Distribuční koeficienty extrakcí železa | 48 |
| 4.3 | Distribuční koeficienty extrakcí niklu | 49 |
| 4.4 | Distribuční koeficienty extrakcí mědi | 51 |
| 4.5 | Distribuční koeficienty extrakcí zinku | 53 |
| 4.6 | Distribuční koeficienty extrakcí yttria | 55 |
| 4.7 | Distribuční koeficienty extrakcí stříbra | 56 |
| 4.8 | Distribuční koeficienty extrakcí kadmia | 58 |

Úvod a cíl práce

Každá lidská činnost má vliv na okolní životní prostředí, některá méně, jiná více. Už jen abychom si zajistili základní potřeby k vlastnímu přežití, nadechli se, napili a najedli se, musíme čerpat z toho, co nám planeta nabízí. Jak se jako lidská rasa rozvíjíme a zvyšujeme komfort svých životů, podnikáme stále složitější cestu od samotných surovin k tomu, co chceme získat. Stavíme domy a zajišťujeme k nim infrastrukturu, abychom měli čím si v nich zatopit, dopravili do nich čistou vodu, vyvedli ven odpad, zajistili si přísun elektrické energie a vše propojili silnicemi, abychom se mohli mezi jednotlivými místy přepravovat rychleji. Zároveň si musíme někde obstarávat potravu. K tomu všemu je potřeba nespočet řetězců těžebních míst, továren, distribučních center, obchodů, elektráren a mnoha dalšího. S vyšším komfortem života jde samozřejmě ruku v ruce i budování nejrůznějších možností, jak trávit volný čas. V obecné rovině však máme vždy jen jeden nejdůležitější cíl a to zajistit dobrý život pro svou rodinu, ať už to slovo chápeme v užším nebo širším smyslu. Při veškerém lidském pokroku je proto třeba mít na zřeteli, že po nás zde budou žít naši potomci, v tom, co jim tu zanecháme. I oni se budou potřebovat nadechnout, napít a najíst. Je proto nezbytné v každém stupni lidského rozvoje chránit životní prostředí.

Jako lidstvo si již většinou uvědomujeme, které naše činnosti jak škodí životnímu prostředí. V poslední době se v rámci snah o ochranu životního prostředí zmiňuje především globální oteplování a množství oxidu uhličitého vypouštěného do atmosféry. Věnuje se tedy velká pozornost ovzduší. Neméně důležité je však hlídání kvality vod a půdy. Tato práce je proto motivována snahou umět účinně separovat d-kovy z přírodních i umělých vzorků. Mnoho d-kovů lze totiž rovněž klasifikovat jako těžké kovy, tedy nebezpečné pro životní prostředí a toxické pro zvířata i lidi. Je proto důležité umět zamezit jejich úniku do životního prostředí a zároveň i dokázat je detekovat, aby mohl být případný únik zjištěn a sledován. Pokud již k úniku do životního prostředí dojde, je nezbytné mít připravené vhodné metody k jejich separaci. Jednou z metod vhodných ke stanovování d-kovů je hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem.

Únik těžkých kovů do přírody může pocházet z hlušiny z povrchové i hloubkové těžby, například hnědého a černého uhlí. Zdrojem znečištění může být i nesprávně uložený průmyslový odpad. Kadmium, chrom a nikl se někdy nacházejí v hnojivech, která byla zpracována z odpadu z oceláren díky vysokému obsahu zinku prospěšného pro růst plodin [1]. Na bázi chromu jsou navíc tvořeny primární (podkladové) nátěry pro letadla, rakety i automobily. Chrom byl též ještě v tomto tisíciletí používán v lacích k ošetření dřeva, které mohou navíc obsahovat i rezidua jiných těžkých kovů. Těžké kovy se ovšem najdou i v některých moderních technologiích, například jako součást katalytického čištění v samočisticích troubách (mimo jiných chrom

a nikl) [2]. Nesprávnou likvidací těchto technologií může být zasaženo životní prostředí.

D-kovy ovšem slouží jako důležité zdroje pro širokou škálu výrobních procesů. Jejich těžba je často náročná pro životní prostředí a může být i nákladná. Kromě toho jejich celkové množství na Zemi samozřejmě není neomezené. Proto je vhodná jejich recyklace, která s sebou přináší problematiku separace d-kovů z umělých vzorků.

V použitém palivu z jaderných elektráren je možné najít širokou škálu d-kovů. Tyto prvky ovšem nejsou, na rozdíl od aktinoidů, zodpovědné za dlouhotrvající radioaktivitu paliva. Jejich separací dosáhneme hned dvou pozitivních efektů. Tím prvním je možná recyklace těchto kovů pro jejich jakékoli další použití i mimo jaderný průmysl. Druhým efektem je snížení množství paliva vyhodnoceného jako radioaktivní odpad určený k dlouhodobému uložení.

Separování d-kovů z umělých vzorků je důležité také pro účinnější detekci vzorků například na hmotnostním spektrometru (libovolného druhu). Některé d-kovy může být vzhledem k jejich podobným vlastnostem těžké účinně separovat od sebe navzájem. Zároveň si však mohou v některých typech analýzy vzájemně zhoršovat výpovědní hodnotu. Při analýze pomocí hmotnostního spektrometru dochází k interferencím mezi izobary různých d-kovů nebo při analýze stvořených sloučenin různých prvků o stejném počtu nukleonů a tedy velmi blízké hmotnosti. Těmito interferencím by se dalo předejít díky účinné separaci určitých problematických dvojic d-kovů.

Všechny výše popsané důvody pro potřebu separace d-kovů z přírodních i umělých vzorků získají ještě více na důležitosti, začneme-li mluvit o jejich radionuklidech. Ty se do životního prostředí dostávají především vlivem lidské nukleární činnosti, ať už se jedná o zkušební atomových zbraní nebo úniky z jaderného průmyslu, anebo průmyslu spojeného s nukleární medicínou, důsledkem havárií či nedostatečného zabezpečení. Nejnebezpečnější pro životní prostředí jsou pak radionuklidy kovů s dlouhým poločasem rozpadu (až statisíce let), ze kterých se stávají trvalé zdroje radio-toxicity [3]. Ke stanovování radionuklidů d-kovů je vhodnou metodou urychlovačová hmotnostní spektrometrie, kterou rovněž ztěžují izobary. Pomocí radionuklidů d-kovů je navíc možné posouvat hranice lidského vědění o vesmíru a dějích v něm. Analýzou meteoritů se můžeme dozvědět mnoho o jejich historii a tím mapovat část vesmíru, odkud pocházejí [4]. Radionuklid železa ^{60}Fe pocházející z mezihvězdného a meziplanetárního prachu nalézáný na povrchu měsíce, ve sněhu na Antarktidě či v sedimentech na dně oceánů, nám může pomoci při trasování pohybu Sluneční soustavy [5]. Bohužel interferuje se stabilním izotopem niklu ^{60}Ni . Jako chronometr vzniku Země, Měsíce a ostatních objektů ve Sluneční soustavě a zároveň k mapování blízkých supernov může sloužit radionuklid hafnia ^{182}Hf , často však nalézáný v matricích s velkým množstvím zirkonia s podobným chemickým chováním, jež ztěžuje jejich vzájemnou separaci [6]. Radionuklid hafnia ^{182}Hf navíc při následné hmotnostní analýze interferuje se stabilním nuklidem wolframu ^{182}W , na který se po dvou beta-rozpadech přeměňuje. Separací d-kovů tak nejen že ochráníme životní prostředí na naší planetě pro další generace, ale navíc se i dozvíme nové informace o blízkém i vzdálenějším vesmíru.

V práci jsou proto popsány extrakční systémy týkající se separace d-kovů. Zároveň je blíže popsána problematika hmotnostního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). Hlavním cílem bakalářské práce bylo vytvořit rešerši o nových možnostech separace vybraných d-kovů a otestovat extrakční systémy pro jejich separaci. Jelikož k vyhodnocení těchto systémů byla zvolena metoda ICP-MS, byly v praktické části využívány pouze stabilní nuklidy, přestože je v názvu práce zmíněná

separace radionuklidů. Není však důvod očekávat odlišné chemické chování radionuklidů a stabilních nuklidů téhož prvku. Pro dosažení hlavního cíle byly stanoveny následující dílčí cíle:

1. Sepsání přehledu o možnostech separace vybraných d-kovů pomocí činidel používaných při přepracování jaderného paliva.
2. Vytvoření popisu součástí a principu ICP-MS jako zvolené měřicí analytické metody.
3. Porovnání extrakčních vlastností dvou *N*-donorových činidel: CyMe₄-TPhen a CyMe₄-BTPPhen.
4. Porovnání vlivu iontové síly oproti vlivu H⁺ iontů na extrakční výsledky.

Kapitola 1

Přehled separací d-kovů

Pro proces zpracování a přepracování vyhořelého paliva z jaderných elektráren bylo vyvinuto několik extrakčních sloučenin. Účelem těchto organických sloučenin je z vyhořelého paliva vyextrahovat aktinoidy, tedy prvky, jejichž izotopy jsou zodpovědné za dlouhotrvající radioaktivitu paliva. Tyto extrakční sloučeniny by však mohly pomoci i při snaze o vzájemné oddělení d-kovů, které tvoří izobary, což znesnadňuje jejich společnou analýzu pomocí ICP-MS. Ve snaze získat informace právě o extrakci d-kovů pomocí těchto sloučenin bylo analyzováno několik desítek vědeckých článků věnujících se problematice zpracování a přepracování vyhořelého jaderného paliva. Nalezené informace týkající se extrakce d-kovů jsou shrnuty v této kapitole.

Obvyklým prvním krokem při přepracování jaderného paliva je tzv. PUREX proces. Jedná se o rozpuštění paliva v kyselině dusičné a provedení extrakce plutonia a uranu. Roztok zbývající po extrakci se nazývá PUREX rafinát. Většina výzkumů extrakčních systémů pro přepracování jaderného paliva vychází právě z PUREX rafinátu či jeho umělého napodobnění. Složení (simulantu) PUREX rafinátu se liší v závislosti na zdroji, avšak odlišnosti nebývají významné. V tabulce 1.1 je příklad složení neaktivního simulantu PUREX rafinátu.

Tabulka 1.1: Koncentrace kovů [g/L] v neaktivním simulantu PUREX rafinátu používaného na FJFI

| | | | | | | | | | |
|----|--------|----|--------|----|--------|----|--------|----|--------|
| Se | 0,0100 | Rb | 0,0660 | Sr | 0,1800 | Y | 0,0940 | Zr | 0,7300 |
| Mo | 0,6900 | Ru | 0,4500 | Rh | 0,0800 | Pd | 0,2600 | Ag | 0,0120 |
| Cd | 0,0170 | Sn | 0,0110 | Sb | 0,0040 | Te | 0,1100 | Cs | 0,5400 |
| Ba | 0,2800 | La | 0,2500 | Ce | 0,5800 | Pr | 0,2400 | Nd | 0,7800 |
| Sm | 0,1600 | Eu | 0,0360 | Gd | 0,0210 | Na | 1,6000 | Cu | 0,0200 |
| Ni | 0,0470 | Fe | 1,9000 | Al | 0,0020 | Cr | 0,0960 | | |

Míra (úspěšnost) provedené extrakce se vyjadřuje buď v procentech nebo pomocí distribučního koeficientu. Ve všech případech popsanych v této kapitole se jedná o extrakci z vodné fáze do organické či na polymer. Procentuální výtěžek kovů je pak chápán jako hmotnostní procento w počítané z hmotnosti kovu v organické fázi či na polymeru m_{org} a původní hmotnosti daného kovu ve vodném roztoku m_0 dle rovnice 1.1. Distribuční koeficient D je hodnota počítaná z koncentrací daného kovu v organické fázi c_{org} a vodné fázi c_{aq} po provedené extrakci dle rovnice 1.2. Pro koncentrace v jednotkách mol/dm³ je v celé této práci uváděno zjednodušené označení této jednotky: M.

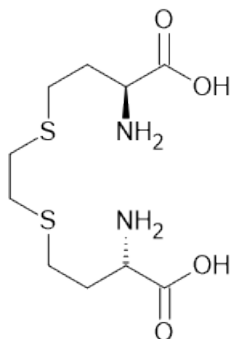
$$w = \frac{m_{org}}{m_0}, \quad (1.1)$$

$$D = \frac{c_{org}}{c_{aq}}. \quad (1.2)$$

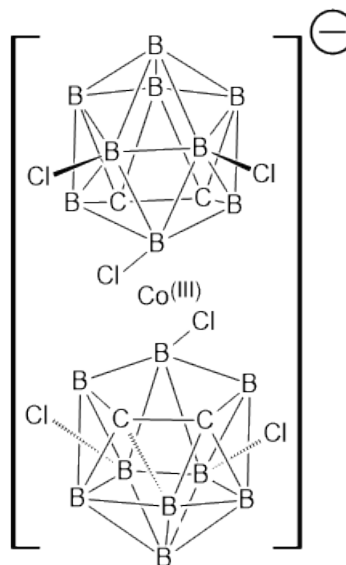
1.1 Extrakční a pomocné sloučeniny

Extrakční sloučeniny, o nichž byly nalezeny informace týkající se d-kovů, jsou představeny v tomto oddílu. Rovněž jsou zde představeny pomocné sloučeniny a rozpouštědla, pro které se mnohdy používají zkratky. Pro snadnější orientaci jsou všechny sloučeniny seřazeny abecedně dle svých zkratk.

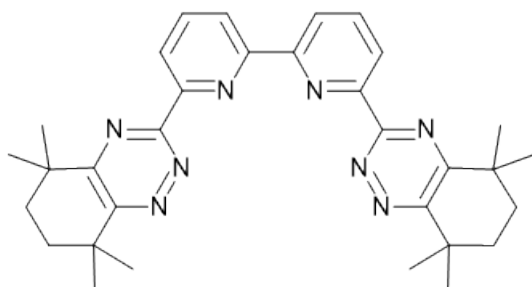
Mezi pomocné sloučeniny lze zařadit BIMET (obr. 1.1), CCD (obr. 1.2), HEDTA (obr. 1.12), TEDGA (obr. 1.14) a TODGA (obr. 1.15). Pomocné sloučeniny se obvykle přidávají, aby potlačily koextrakci prvků, které nepatří mezi aktinoidy, tedy často d-prvků. Jako hlavní extrakční sloučeniny slouží CyMe_4BTBP (obr. 1.3), $\text{CyMe}_4\text{BTPPhen}$ (obr. 1.4), DMDOHEMA (obr. 1.5), Dyp-1 (obr. 1.6), Dyp-2 (obr. 1.7), $\text{Et}(p)\text{TDPA}$ (obr. 1.8), $\text{Et}(p\text{FPh})\text{DPA}$ (obr. 1.9) a $\text{PVB-Me}_4\text{BTPPhen}$ (obr. 1.13). Extrakční sloučeniny bývají rozpuštěné v organické fázi sestávající z látek F-3 (obr. 1.10), FS-13 (obr. 1.11), TPH (obr. 1.16) nebo často oktan-1-ol.



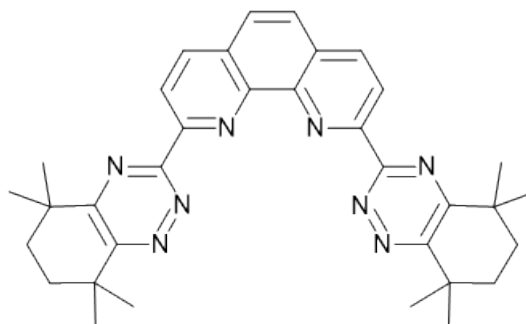
Obrázek 1.1: Strukturální vzorec sloučeniny BIMET: (2*S*,2'*S*)-4,4'-(ethan-1,2-diylbis(sulfandiyl))bis(2-aminobutanová kyselina)



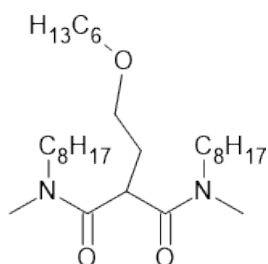
Obrázek 1.2: Strukturální vzorec sloučeniny CCD: chlorovaný kobalt dikarbolid



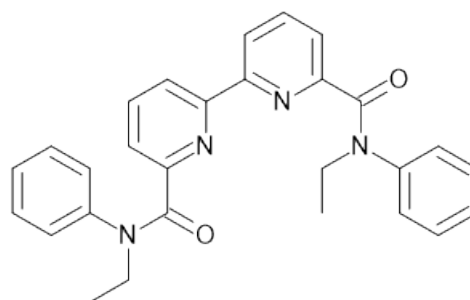
Obrázek 1.3: Strukturální vzorec sloučeniny CyMe₄BTBP: 6,6'-bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzo[1,2,4]-triazin-3-yl)-[2,2']-bipyridin



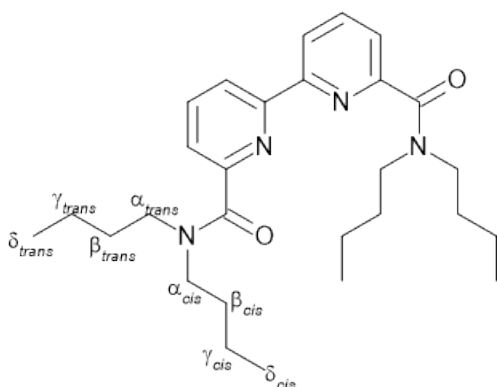
Obrázek 1.4: Strukturální vzorec sloučeniny CyMe₄BTPPhen: 2,9-bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzo[1,2,4]-triazin-3-yl)-1,10-fenantrolin



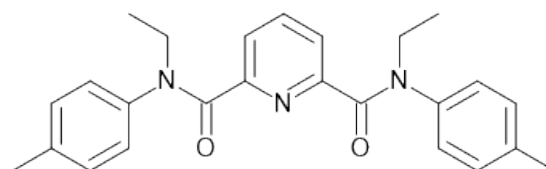
Obrázek 1.5: Strukturální vzorec sloučeniny DMDOHEMA: *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-dioktyl-2-hexylethoxymalonamid



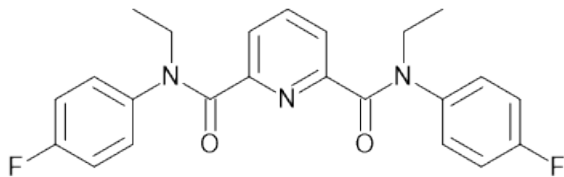
Obrázek 1.6: Strukturální vzorec sloučeniny Dyp-1: *N,N'*-diethyl-*N,N'*-difenyl-2,2'-bipyridin-6,6'-dikarboxamid



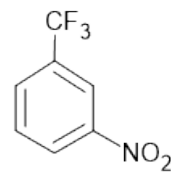
Obrázek 1.7: Strukturální vzorec sloučeniny Dyp-2: *N,N,N',N'*-tetrabutyl-2,2'-bipyridin-6,6'-dikarboxamid



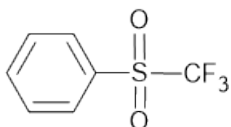
Obrázek 1.8: Strukturální vzorec sloučeniny Et(*p*)TDPA: *N,N'*-diethyl-*N,N'*-di(paratolyl)dipikolinamid



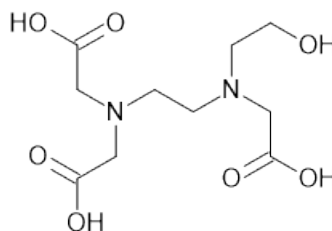
Obrázek 1.9: Strukturální vzorec sloučeniny Et(*p*FPh)DPA: *N,N'*-diethyl-*N,N'*-di(parafluor-fenyl)dipikolinamid



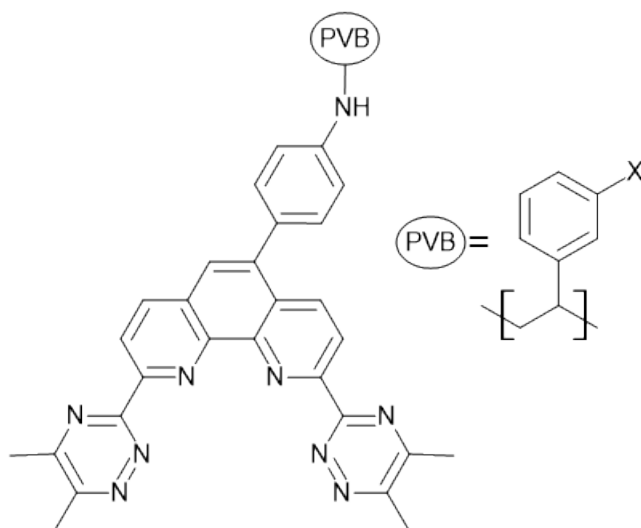
Obrázek 1.10: Strukturální vzorec sloučeniny F-3: metanitrobenzotrifluorid



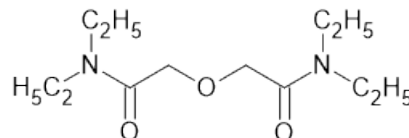
Obrázek 1.11: Strukturální vzorec sloučeniny FS-13: fenyltrifluoromethylsulfon



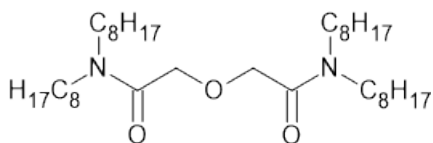
Obrázek 1.12: Strukturální vzorec sloučeniny HEDTA: *N*-(2-Hydroxyethyl)-ethylendiamin-*N,N',N'*-trioctová kyselina



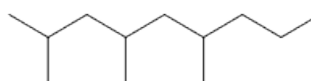
Obrázek 1.13: Strukturální vzorec sloučeniny PVB-Me₄BTPhen: *N*-(polyvinyl benzyl)-4-[2,9-bis(5,6-dimethyl-1,2,4-triazin-3-yl)-1,10-fenantrolin-5-yl]anilin



Obrázek 1.14: Strukturální vzorec sloučeniny TEDGA: *N,N,N',N'*-tetraethyldiglykolamid



Obrázek 1.15: Strukturální vzorec sloučeniny TODGA: *N,N,N',N'*-tetraoktyl diglykolamid



Obrázek 1.16: Strukturální vzorec sloučeniny TPH: hydrogenovaný tetrapropylen

1.2 Cr – chrom

Informace o extrakci chromu byly nalezeny ve třech článcích. V článku [7] byla studována extrakce kovů ze simulovaného PUREX rafinátu. Koncentrace kyseliny dusičné byla 3,2 M, množství chromu v roztoku činilo 93 mg/L. Mísení fází probíhalo při teplotě (22 ± 1) °C po dobu 15 minut. Organickou fází tvořily 0,015M CyMe₄BTBP a 0,005M TODGA ve směsi TPH:oktan-1-ol=40:60. Nebyl-li do vodné fáze přidán žádný komplexant, činil distribuční koeficient chromu 0,02. S komplexantem (ať kyselinou šťavelovou či s HEDTA) byl distribuční koeficient chromu na hodnotě 0,03. Když byly v roztoku oba tyto komplexanty najednou, byl distribuční koeficient chromu 0,04.

Se stejnou organickou fází, tedy 0,015M CyMe₄BTBP a 0,005M TODGA ve směsi TPH:oktan-1-ol=40:60, bylo experimentováno i ve studii [8]. Množství chromu v simulovaném PUREX rafinátu tentokrát činilo 80 mg/L. Nejprve probíhala extrakce z 3M kyseliny dusičné a 0,3M kyseliny šťavelové. Poté proběhla zpětná extrakce metodou scrubbing (k odstranění nechtěných nečistot z extraktu) pomocí 1M kyseliny dusičné a 0,2M kyseliny šťavelové. Distribuční koeficient chromu v obou těchto případech činil méně než 0,1, tedy do organické fáze jej přešlo minimální množství a zpět do vodné fáze se během scrubbingu nejspíše vrátilo neměřitelné množství.

Extrakce chromu byla rovněž pozorována ve studii [9]. Jednalo se opět o extrakci ze simulovaného PUREX rafinátu, tentokrát pomocí CyMe₄BTPPhen, který byl vždy o koncentraci 0,01 M a rozpuštěn v oktan-1-olu. Koncentrace chromu v simulovaném PUREX rafinátu činila (115, 109, 105, 108) mg/L dle koncentrace kyseliny dusičné (1,1 M, 2,0 M, 3,1 M a 4,3 M, v tomto pořadí). Čas mísení organické a vodné fáze byl konstantní – 60 minut a experimenty probíhaly při teplotě (22 ± 1) °C. Sledované proměnné byly dvě: koncentrace kyseliny dusičné ve vodné fázi (hodnoty zmíněny výše) a koncentrace pomocných sloučenin (BIMET a TEDGA) ve vodné fázi. Koncentrace sloučenin BIMET a TEDGA byly následující: nulová obou sloučenin, 0,01M BIMET+0,01M TEDGA, 0,010M BIMET+0,01M TEDGA, 0,010M BIMET+0,02M TEDGA, 0,010M BIMET+0,04M TEDGA, 0,010M BIMET+0,06M TEDGA, 0,010M BIMET+0,08M TEDGA a 0,010M BIMET+0,10M TEDGA. Distribuční koeficient chromu ve většině případů činil méně než 0,02. Při experimentech bez obou pomocných sloučenin byl koeficient chromu nezávisle na koncentraci kyseliny dusičné méně než 0,1.

1.3 Fe – železo

Studie [9] se zabývala extrakcí ze simulovaného PUREX rafinátu pomocí CyMe₄BTPPhen, který byl vždy o koncentraci 0,01 M a rozpuštěn v oktan-1-olu. Koncentrace železa v simulovaném PUREX rafinátu činila (2570, 2305, 2149, 2215) mg/L dle koncentrace kyseliny dusičné (1,1 M, 2,0 M, 3,1 M a 4,3 M, v tomto pořadí). Čas mísení organické a vodné fáze byl konstantní – 60 minut a experimenty probíhaly při teplotě (22 ± 1) °C. Sledované proměnné byly dvě: koncentrace kyseliny dusičné ve vodné fázi (hodnoty zmíněny výše) a koncentrace pomocných sloučenin (BIMET a TEDGA) ve vodné fázi. Koncentrace sloučenin BIMET a TEDGA byly následující: nulová obou sloučenin, 0,01M BIMET+0,01M TEDGA, 0,010M BIMET+0,01M TEDGA, 0,010M BIMET+0,02M TEDGA, 0,010M BIMET+0,04M

TEDGA, 0,010M BIMET+0,06M TEDGA, 0,010M BIMET+0,08M TEDGA a 0,010M BIMET+0,10M TEDGA. Distribuční koeficient železa ve všech případech byl nižší než 0,1. V experimentech s proměnou koncentrací kyseliny dusičné a nulovou či nejnižší koncentrací sloučenin BIMET a TEDGA je udán jako méně než 0,02.

V experimentech popsaných v článku [10] bylo vždy použito extrakční činidlo o koncentraci 0,01 M s přídatkem 0,04M CCD, rozpouštědlem organické fáze bylo F-3. Extrakce probíhala z vodného roztoku s kovy (každý, včetně železa, o koncentraci 10^{-4} M) a kyselinou dusičnou o koncentracích 0,5 M a 1 M. K extrakci železa za těchto podmínek docházelo nejméně při použití Dyp-2 jako extrakčního činidla. Distribuční koeficient byl z 0,5M HNO₃ méně než 0,01, z 1M HNO₃ byl na hodnotě 0,05. Obdobných výsledků bylo dosaženo použitím extrakčního činidla Et(*p*)TDDPA, kdy distribuční koeficient činil 0,024 pro 0,5M HNO₃ a 0,06 pro 1M HNO₃. Použití extrakčního činidla Dyp-1 vedlo k mírně odlišným výsledkům a sice k distribučnímu koeficientu železa 0,50 z 0,5M HNO₃ a 0,47 z 1M HNO₃.

1.4 Ni – nikl

Extrakce niklu pomocí 0,015M CyMe₄BTBP s 0,005M TODGA ve směsi TPH a oktan-1-olu je popsána v článku [11]. Jedná se o proces složený z extrakce z 3M kyseliny dusičné a 0,3M kyseliny šťavelové, dvou scrubbingů (odstranění nečistot z extraktu) pomocí 1M kyseliny dusičné s 0,2M kyselinou šťavelovou a 1M kyseliny dusičné s 0,01M L-cysteinem (ke zpětnému odstranění Pd z organické fáze) a nakonec strippingu (extrakce z organické do vodné fáze) pomocí roztoku o *pH* = 4 s 0,5M kyselinou glykolovou. Výtěžek niklu v organické fázi na konci procesu činil 71,2 %.

Ve studii [7] bylo též použito 0,015M CyMe₄BTBP s 0,005M TODGA ve směsi TPH:oktan-1-olu=40:60. Jednalo se o extrakci ze simulovaného PUREX rafinátu. Koncentrace kyseliny dusičné byla 3,2 M, množství niklu v roztoku činilo 40 mg/L. Mísení fází probíhalo při teplotě (22 ± 1) °C po dobu 15 minut. Nebyl-li do vodné fáze přidán žádný komplexant, činil distribuční koeficient niklu 30,0. S kyselinou šťavelovou jako komplexantem byl distribuční koeficient niklu na hodnotě 18,4, s komplexantem HEDTA činil 32,1. Když byly v roztoku oba tyto komplexanty najednou, byl distribuční koeficient niklu 37,3.

S opět stejnou organickou fází, tedy 0,015M CyMe₄BTBP a 0,005M TODGA ve směsi TPH:oktan-1-ol=40:60, bylo experimentováno i ve studii [8]. Množství niklu v simulovaném PUREX rafinátu činilo 41 mg/L. Nejprve probíhala extrakce z 3M kyseliny dusičné a 0,3M kyseliny šťavelové. Poté proběhla zpětná extrakce metodou scrubbing (k odstranění nechtěných nečistot z extraktu) pomocí 1M kyseliny dusičné a 0,2M kyseliny šťavelové. Distribuční koeficient niklu pro extrakci činil 71. Pro scrubbing byl distribuční koeficient niklu více než 100.

Ve studii [9] byla zkoumána extrakce ze simulovaného PUREX rafinátu pomocí CyMe₄BTPhen, který byl vždy o koncentraci 0,01 M a rozpuštěn v oktan-1-olu. Koncentrace niklu v simulovaném PUREX rafinátu činila (49, 63, 87, 47) mg/L dle koncentrace kyseliny dusičné (1,1 M, 2,0 M, 3,1 M a 4,3 M, v tomto pořadí). Čas mísení organické a vodné fáze byl konstantní – 60 minut a experimenty probíhaly při teplotě (22 ± 1) °C. Sledované proměnné byly dvě: koncentrace kyseliny dusičné ve vodné fázi (hodnoty zmíněny výše) a koncentrace pomocných sloučenin (BIMET a TEDGA)

ve vodné fázi. Koncentrace sloučenin BIMET a TEDGA byly následující: nulová obou sloučenin a 0,01 M BIMET+0,01 M TEDGA při zkoumání závislosti na koncentraci kyseliny dusičné a 0,010 M BIMET+0,01 M TEDGA, 0,010 M BIMET+0,02 M TEDGA, 0,010 M BIMET+0,04 M TEDGA, 0,010 M BIMET+0,06 M TEDGA, 0,010 M BIMET+0,08 M TEDGA a 0,010 M BIMET+0,10 M TEDGA při 3,1M HNO₃. Distribuční koeficient niklu se většinou velmi mírně zvyšoval s rostoucí koncentrací kyseliny dusičné. Konkrétně činil postupně 0,73; 0,74; 1,2 a 1,3 pro nulovou koncentraci pomocných sloučenin a 0,72; 2,3; 3,5 a 3,3 v tomto pořadí pro 0,01M BIMET+0,01M TEDGA. V experimentu s konstantní koncentrací kyseliny dusičné a proměnnými koncentracemi pomocných sloučenin je distribuční koeficient niklu udán jako více než 100 ve všech případech.

1.5 Cu – měď

Extrakce mědi pomocí 0,015M CyMe₄BTBP s 0,005M TODGA ve směsi TPH a oktan-1-olu je popsána v článku [11]. Jedná se o proces složený z extrakce z 3M kyseliny dusičné a 0,3M kyseliny šťavelové, dvou scrubbingů (odstranění nečistot z extraktu) pomocí 1M kyseliny dusičné s 0,2M kyselinou šťavelovou a 1M kyseliny dusičné s 0,01M L-cysteinem (ke zpětnému odstranění Pd z organické fáze) a nakonec strippingu (extrakce z organické do vodné fáze) pomocí roztoku o $pH = 4$ s 0,5M kyselinou glykolovou. Výtěžek mědi v organické fázi na konci procesu činil více než 99,9 %.

Ve studii [7] bylo též použito 0,015M CyMe₄BTBP s 0,005M TODGA ve směsi TPH:oktan-1-olu=40:60. Jednalo se o extrakci ze simulovaného PUREX rafinátu. Koncentrace kyseliny dusičné byla 3,2 M, množství mědi v roztoku činilo 19 mg/L. Mísení fází probíhalo při teplotě (22 ± 1) °C po dobu 15 minut. Nebyl-li do vodné fáze přidán žádný komplexant, činil distribuční koeficient mědi 4,88. S kyselinou šťavelovou jako komplexantem byl distribuční koeficient mědi na hodnotě 15,7, s komplexantem HEDTA činil 19,1. Když byly v roztoku oba tyto komplexanty najednou, byl distribuční koeficient mědi pouhých 5,60.

S opět stejnou organickou fází, tedy 0,015M CyMe₄BTBP a 0,005M TODGA ve směsi TPH:oktan-1-ol=40:60, bylo experimentováno i ve studii [8]. Množství mědi v simulovaném PUREX rafinátu činilo 20 mg/L. Nejprve probíhala extrakce z 3M kyseliny dusičné a 0,3M kyseliny šťavelové. Poté proběhla zpětná extrakce metodou scrubbing pomocí 1M kyseliny dusičné a 0,2M kyseliny šťavelové. Následoval další scrubbing za účelem získání Pd frakce, pro něj byl použit roztok 1M kyseliny dusičné s 0,01M L-cysteinem. Proces zakončil stripping pomocí roztoku o $pH = 4$ s 0,5M kyselinou glykolovou. Distribuční koeficient mědi pro extrakci činil 7,8 a pro všechny následující kroky byl více než 100.

Ve studii [9] byla zkoumána extrakce ze simulovaného PUREX rafinátu pomocí CyMe₄BTPPhen, který byl vždy o koncentraci 0,01 M a rozpuštěn v oktan-1-olu. Koncentrace mědi v simulovaném PUREX rafinátu činila (25, 25, 23, 27) mg/L dle koncentrace kyseliny dusičné (1,1 M, 2,0 M, 3,1 M a 4,3 M, v tomto pořadí). Čas mísení organické a vodné fáze byl konstantní – 60 minut a experimenty probíhaly při teplotě (22 ± 1) °C. Sledované proměnné byly dvě: koncentrace kyseliny dusičné ve vodné fázi (hodnoty zmíněny výše) a koncentrace pomocných sloučenin (BIMET a TEDGA) ve vodné fázi. Koncentrace sloučenin BIMET a TEDGA

byly následující: nulová obou sloučenin a 0,01M BIMET+0,01M TEDGA při zkoumání závislosti na koncentraci kyseliny dusičné a 0,010M BIMET+0,01M TEDGA, 0,010M BIMET+0,02M TEDGA, 0,010M BIMET+0,04M TEDGA, 0,010M BIMET+0,06M TEDGA, 0,010M BIMET+0,08M TEDGA a 0,010M BIMET+0,10M TEDGA při 3,1M HNO₃. V experimentech studujících závislost na postupně se zvyšující koncentraci kyseliny dusičné byly distribuční koeficienty mědi (v tomto pořadí) 1302, 596, 553 a 666 pro extrakce zcela bez pomocných sloučenin. Pro extrakce s 0,01M BIMET a 0,01M TEDGA byly hodnoty distribučních koeficientů postupně 535, 207, 859 a více než 1000. V experimentech sledujících závislost na zvyšující se koncentraci pomocných sloučenin provedených s 3,1M roztokem kyseliny dusičné byly hodnoty distribučního koeficientu mědi ve všech případech větší než 100.

Jiná extrakční činidla používali ve studii [10]. Koncentrace extrakčních činidel byla vždy 0,01 M, pomocné činidlo bylo 0,04M CCD, rozpouštědlem organické fáze bylo F-3. Extrakce probíhala z vodného roztoku s kovy (každý, včetně mědi, o koncentraci 10⁻⁴ M) a kyselinou dusičnou o koncentracích 0,5 M a 1 M. Při použití Dyp-1 jako extrakčního činidla činil distribuční koeficient mědi 73 při 0,5M HNO₃ a 100 při 1M HNO₃. Použitím Dyp-2 se distribuční koeficienty změnilly na 118 z 0,5M HNO₃ a 101 z 1M HNO₃. Menších hodnot bylo dosaženo použitím extrakčního činidla Et(*p*)TDPA a sice 68 při 0,5M HNO₃ a 37 při 1M HNO₃.

Extrakční činidla Et(*p*)TDPA a Et(*p*FPh)DPA byla zkoumána v článku [12]. Vodná fáze sestávala z 3M kyseliny dusičné a kovů, každého o koncentraci 10⁻⁴ M. Organickou fází tvořilo vždy jedno ze zmíněných extrakčních činidel o koncentraci 0,1 M v rozpouštědle FS-13. Odečtením z grafů v článku [12] byly získány distribuční koeficienty mědi pro jednotlivé extrakce. Pro extrakci pomocí Et(*p*)TDPA činil distribuční koeficient přibližně 0,8. Pro extrakci pomocí Et(*p*FPh)DPA byla hodnota distribučního koeficientu přibližně 0,03.

1.6 Zn – zinek

Jediné informace o extrakci zinku byly nalezeny v článku [10]. Zkoumány byly tři extrakční činidla, pokaždé o koncentraci 0,01 M a s přídatkem 0,04M CCD, rozpouštědlem organické fáze bylo F-3. Extrakce probíhala z vodného roztoku s kovy (každý, včetně zinku, o koncentraci 10⁻⁴ M) a kyselinou dusičnou o koncentracích 0,5 M a 1 M. Při použití Dyp-1 jako extrakčního činidla činil distribuční koeficient zinku 1,4 při 0,5M HNO₃ a 9,3 při 1M HNO₃. Použitím Dyp-2 se distribuční koeficienty změnilly na 4,3 z 0,5M HNO₃ a 1,9 z 1M HNO₃. O něco menších hodnot bylo dosaženo použitím extrakčního činidla Et(*p*)TDPA a sice 0,82 při 0,5M HNO₃ a 0,26 při 1M HNO₃.

1.7 Y – ytrium

Extrakce yttria pomocí 0,015M CyMe₄BTBP s 0,005M TODGA ve směsi TPH a oktan-1-olu je popsána v článku [11]. Jedná se o proces složený z extrakce z 3M kyseliny dusičné a 0,3M kyseliny šťavelové, dvou scrubbingů (odstranění nečistot z extraktu) pomocí 1M kyseliny dusičné s 0,2M kyselinou šťavelovou a 1M kyseliny dusičné s 0,01M L-cysteinem (ke zpětnému odstranění Pd z organické fáze) a nakonec strippingu (extrakce z organické do vodné fáze) pomocí roztoku o *pH* = 4

s 0,5M kyselinou glykolovou. Ytrium bylo z organické fáze společně s paladiem odstraněno s výtěžkem 6,0 %. Strippingovým krokem bylo z organické fáze získáno dalších 8,8 %.

Ve studii [7] bylo též použito 0,015M CyMe₄BTBP s 0,005M TODGA ve směsi TPH:oktan-1-olu=40:60. Jednalo se o extrakci ze simulovaného PUREX rafinátu. Koncentrace kyseliny dusičné byla 3,2 M, množství ytria v roztoku činilo 90 mg/L. Mísení fází probíhalo při teplotě (22 ± 1) °C po dobu 15 minut. Nebyl-li do vodné fáze přidán žádný komplexant, činil distribuční koeficient ytria 0,04. S komplexantem HEDTA činil distribuční koeficient ytria 0,15, s kyselinou šťavelovou jako komplexantem byl na hodnotě 0,85. Když byly v roztoku oba tyto komplexanty najednou, měl distribuční koeficient ytria hodnotu 0,73.

S opět stejnou organickou fází, tedy 0,015M CyMe₄BTBP a 0,005M TODGA ve směsi TPH:oktan-1-ol=40:60, bylo experimentováno i ve studii [8]. Množství ytria v simulovaném PUREX rafinátu činilo 78 mg/L. Nejprve probíhala extrakce z 3M kyseliny dusičné a 0,3M kyseliny šťavelové. Poté proběhla zpětná extrakce metodou scrubbing pomocí 1M kyseliny dusičné a 0,2M kyseliny šťavelové. Distribuční koeficient ytria pro extrakci činil 0,7. Pro scrubbing byl distribuční koeficient ytria 0,4. V procesu poté následoval další scrubbing za účelem získání Pd frakce, pro něj byl použit roztok 1M kyseliny dusičné s 0,01M L-cysteinem. Aplikován byl jednak na organickou fázi z předchozí části procesu, jednak na novou organickou fázi o stejném složení. Distribuční koeficient ytria v nové organické fázi měl hodnotu 1,4 a v pokračující 1,2. Proces zakončil stripping pomocí roztoku o $pH = 4$ s 0,5M kyselinou glykolovou. Distribuční koeficient ytria byl pro tento krok menší než 0,1.

Ve studii [9] byla zkoumána extrakce ze simulovaného PUREX rafinátu pomocí CyMe₄BTPPhen, který byl vždy o koncentraci 0,01 M a rozpuštěn v oktan-1-olu. Koncentrace ytria v simulovaném PUREX rafinátu činila (117, 110, 107, 114) mg/L dle koncentrace kyseliny dusičné (1,1 M, 2,0 M, 3,1 M a 4,3 M, v tomto pořadí). Čas mísení organické a vodné fáze byl konstantní – 60 minut a experimenty probíhaly při teplotě (22 ± 1) °C. Sledované proměnné byly dvě: koncentrace kyseliny dusičné ve vodné fázi (hodnoty zmíněny výše) a koncentrace pomocných sloučenin (BIMET a TEDGA) ve vodné fázi. Koncentrace sloučenin BIMET a TEDGA byly následující: nulová obou sloučenin a 0,01M BIMET+0,01M TEDGA při zkoumání závislosti na koncentraci kyseliny dusičné a 0,010M BIMET+0,01M TEDGA, 0,010M BIMET+0,02M TEDGA, 0,010M BIMET+0,04M TEDGA, 0,010M BIMET+0,06M TEDGA, 0,010M BIMET+0,08M TEDGA a 0,010M BIMET+0,10M TEDGA při 3,1M HNO₃. Ve všech experimentech byly hodnoty distribučních koeficientů ytria menší než 0,02.

Extrakce z roztoku pomocí polymeru (PVB-Me₄BTPPhen) byla zkoumána v článku [13]. Ytrium o koncentraci 1 mg/ml tvořilo spolu s dalšími kovy o téže koncentraci a 4M kyselinou dusičnou vodný roztok. 1 ml tohoto roztoku byl po 90 minut ve styku s 20 mg polymeru PVB-Me₄BTPPhen. Výtěžek ytria na polymeru činil 2 %.

1.8 Zr – zirkonium

Extrakce zirkonia pomocí 0,015M CyMe₄BTBP s 0,005M TODGA ve směsi TPH:oktan-1-olu=40:60 byla zaznamenána v článku [7]. Jednalo se o extrakci ze simulovaného PUREX rafinátu. Koncentrace kyseliny dusičné byla 3,2 M, množství zirkonia v roztoku činilo 1071 mg/L. Mísení fází probíhalo při teplotě (22 ± 1) °C

po dobu 15 minut. Nebyl-li do vodné fáze přidán žádný komplexant, činil distribuční koeficient zirkonia 0,50. S komplexantem HEDTA činil 0,23. Pokud byla jako komplexant přidána kyselina šťavelová, ať sama či společně s HEDTA, byl distribuční koeficient zirkonia pouhých 0,01.

Se stejnou organickou fází, tedy 0,015M CyMe₄BTBP a 0,005M TODGA ve směsi TPH:oktan-1-ol=40:60, bylo experimentováno i ve studii [8]. Množství zirkonia v simulovaném PUREX rafinátu činilo 698 mg/L. Nejprve probíhala extrakce z 3M kyseliny dusičné a 0,3M kyseliny šťavelové. Poté proběhla zpětná extrakce metodou scrubbing pomocí 1M kyseliny dusičné a 0,2M kyseliny šťavelové. Distribuční koeficient zirkonia pro extrakci činil méně než 0,1. Pro scrubbing byl distribuční koeficient zirkonia na hodnotě 0,1. V procesu poté následoval další scrubbing za účelem získání Pd frakce, pro něj byl použit roztok 1M kyseliny dusičné s 0,01M L-cysteinem. Aplikován byl jednak na organickou fázi z předchozí části procesu, jednak na novou organickou fázi o stejném složení. Distribuční koeficient zirkonia v nové organické fázi měl hodnotu 0,2 a v pokračující 0,6. Proces zakončil stripping pomocí roztoku o $pH = 4$ s 0,5M kyselinou glykolovou. Distribuční koeficient zirkonia byl pro tento krok menší než 0,1.

Ve studii [9] byla zkoumána extrakce ze simulovaného PUREX rafinátu pomocí CyMe₄BTPPhen, který byl vždy o koncentraci 0,01 M a rozpuštěn v oktan-1-olu. Koncentrace zirkonia v simulovaném PUREX rafinátu činila (682, 984, 956, 1006) mg/L dle koncentrace kyseliny dusičné (1,1 M, 2,0 M, 3,1 M a 4,3 M, v tomto pořadí). Čas mísení organické a vodné fáze byl konstantní – 60 minut a experimenty probíhaly při teplotě (22 ± 1) °C. Sledované proměnné byly dvě: koncentrace kyseliny dusičné ve vodné fázi (hodnoty zmíněny výše) a koncentrace pomocných sloučenin (BIMET a TEDGA) ve vodné fázi. Koncentrace sloučenin BIMET a TEDGA byly následující: nulová obou sloučenin a 0,01M BIMET+0,01M TEDGA při zkoumání závislosti na koncentraci kyseliny dusičné a 0,010M BIMET+0,01M TEDGA, 0,010M BIMET+0,02M TEDGA, 0,010M BIMET+0,04M TEDGA, 0,010M BIMET+0,06M TEDGA, 0,010M BIMET+0,08M TEDGA a 0,010M BIMET+0,10M TEDGA při 3,1M HNO₃. Ve všech případech s výjimkou jednoho byla hodnota distribučního koeficientu zirkonia menší než 0,1. Při extrakci z roztoku 1,1M kyseliny dusičné bez pomocných sloučenin měl distribuční koeficient zirkonia hodnotu 0,19.

V experimentech popsaných v článku [10] bylo vždy použito extrakční činidlo o koncentraci 0,01 M s přídavkem 0,04M CCD, rozpouštědlem organické fáze bylo F-3. Extrakce probíhala z vodného roztoku s kovy (každý, včetně zirkonia, o koncentraci 10⁻⁴ M) a kyselinou dusičnou o koncentracích 0,5 M a 1 M. Při použití Dyp-1 jako extrakčního činidla činil distribuční koeficient zirkonia 1,5 při 0,5M HNO₃ a 0,31 při 1M HNO₃. S použitím Dyp-2 byly distribuční koeficienty 1,4 z 0,5M HNO₃ a 0,52 z 1M HNO₃. Když bylo jako extrakční činidlo použito Et(*p*)TDPA byly hodnoty distribučních koeficientů 0,57 při 0,5M HNO₃ a 0,28 při 1M HNO₃.

Extrakční činidla Et(*p*)TDPA a Et(*p*FPh)DPA byla zkoumána v článku [12]. Vodná fáze sestávala z 3M kyseliny dusičné a kovů, každého o koncentraci 10⁻⁴ M. Organickou fází tvořilo vždy jedno ze zmíněných extrakčních činidel o koncentraci 0,1 M v rozpouštědle FS-13. Odečtením z grafů v článku [12] byly získány distribuční koeficienty zirkonia pro jednotlivé extrakce. Pro extrakci pomocí Et(*p*)TDPA činil distribuční koeficient přibližně 10. Pro extrakci pomocí Et(*p*FPh)DPA byla hodnota distribučního koeficientu přibližně 2.

1.9 Mo – molybden

Extrakce molybdenu pomocí 0,015M CyMe₄BTBP s 0,005M TODGA ve směsi TPH:oktan-1-olu=40:60 je zaznamenána v článku [7]. Jednalo se o extrakci ze simulovaného PUREX rafinátu. Koncentrace kyseliny dusičné byla 3,2 M, množství molybdenu v roztoku činilo 678 mg/L. Mísení fází probíhalo při teplotě (22 ± 1) °C po dobu 15 minut. Nebyl-li do vodné fáze přidán žádný komplexant, činil distribuční koeficient molybdenu 2,57. Přidání samotného komplexantu HEDTA jej zvýšilo na 3,76, zatímco samotná kyselina šťavelová jako komplexant způsobila snížení distribučního koeficientu molybdenu na 0,21. Použití obou komplexantů najednou vedlo k hodnotě distribučního koeficientu 0,18.

Stejná organická extrakční fáze (0,015M CyMe₄BTBP s 0,005M TODGA ve směsi TPH:oktan-1-olu=40:60) byla použita též ve studii [14]. Vodní fázi byl simulovaný PUREX rafinát s obsahem molybdenu 678 mg/L. Proces se skládal z extrakce, scrubbingu (odstranění nechtěných nečistot z extraktu) a strippingu (extrakce z organické do vodné fáze). Ve vodní fázi pro extrakční část byla 2,1M kyselina dusičná a 0,25M kyselina šťavelová. Průtoková rychlost fází se postupně snižovala z 40 ml/h přes 20 ml/h na 10 ml/h pro vodní fázi a z 20 ml/h přes 10 ml/h na 5 ml/h pro organickou fázi. Distribuční koeficienty molybdenu dle jednotlivých průtokových rychlostí měly hodnoty 0,07; 0,09 a 0,11, v tomto pořadí. V rovnováze byl distribuční koeficient 0,13. Scrubbing byl proveden 1M kyselinou dusičnou s 0,01M L-cysteinem. Průtoková rychlost obou fází byla 10 ml/h. V průběhu scrubbingu byl zaznamenán distribuční koeficient molybdenu 1,71 a v rovnováze byl na hodnotě 0,16. Nakonec byl proveden stripping pomocí roztoku 0,5M glykolátu v kyselině dusičné, *pH* roztoku bylo 4. Průtoková rychlost obou fází byla opět 10 ml/h. V tomto kroku činil distribuční koeficient molybdenu 0,41.

S opět stejnou organickou fází, tedy 0,015M CyMe₄BTBP a 0,005M TODGA ve směsi TPH:oktan-1-ol=40:60, bylo experimentováno i ve studii [8]. Množství molybdenu v simulovaném PUREX rafinátu činilo 642 mg/L. Nejprve probíhala extrakce z 3M kyseliny dusičné a 0,3M kyseliny šťavelové. Poté proběhla zpětná extrakce metodou scrubbing pomocí 1M kyseliny dusičné a 0,2M kyseliny šťavelové. Distribuční koeficient molybdenu pro oba tyto kroky činil 0,2. V procesu poté následoval další scrubbing za účelem získání Pd frakce, pro něj byl použit roztok 1M kyseliny dusičné s 0,01M L-cysteinem. Aplikován byl jednak na organickou fázi z předchozí části procesu, jednak na novou organickou fázi o stejném složení. Distribuční koeficient molybdenu v nové organické fázi měl opět hodnotu 0,2 a v pokračující 0,8. Proces zakončil stripping pomocí roztoku o *pH* = 4 s 0,5M kyselinou glykolovou. Distribuční koeficient molybdenu byl pro tento krok 0,5.

Ve studii [9] byla zkoumána extrakce ze simulovaného PUREX rafinátu pomocí CyMe₄BTPPhen, který byl vždy o koncentraci 0,01 M a rozpuštěn v oktan-1-olu. Koncentrace molybdenu v simulovaném PUREX rafinátu činila (104, 729, 696, 747) mg/L dle koncentrace kyseliny dusičné (1,1 M, 2,0 M, 3,1 M a 4,3 M, v tomto pořadí). Čas mísení organické a vodné fáze byl konstantní – 60 minut a experimenty probíhaly při teplotě (22 ± 1) °C. Sledované proměnné byly dvě: koncentrace kyseliny dusičné ve vodné fázi (hodnoty zmíněny výše) a koncentrace pomocných sloučenin (BIMET a TEDGA) ve vodné fázi. Koncentrace sloučenin BIMET a TEDGA byly následující: nulová obou sloučenin a 0,01M BIMET+0,01M TEDGA při zkoumání závislosti na koncentraci kyseliny dusičné a 0,010M BIMET+0,01M TEDGA, 0,010M BIMET+0,02M TEDGA, 0,010M BIMET+0,04M TEDGA, 0,010M BIMET+0,06M

TEDGA, 0,010M BIMET+0,08M TEDGA a 0,010M BIMET+0,10M TEDGA při 3,1M HNO₃. V experimentech studujících závislost na postupně se zvyšující koncentraci kyseliny dusičné byly distribuční koeficienty molybdenu (v tomto pořadí) 0,40; 0,51; 0,77 a 0,84 pro extrakce zcela bez pomocných sloučenin. Pro extrakce s 0,01M BIMET a 0,01M TEDGA byly hodnoty distribučních koeficientů postupně 0,35; 1,0; 1,7 a 1,9. V experimentech sledujících závislost na zvyšující se koncentraci pomocných sloučenin provedených s 3,1M roztokem kyseliny dusičné byly hodnoty distribučního koeficientu molybdenu postupně 1; 1,2; 1,7; 3,4; 1,5 a 1,2.

Extrakce z roztoku pomocí polymeru (PVB-Me₄BTPPhen) byla zkoumána v článku [13]. Molybden o koncentraci 1 mg/ml tvořilo spolu s dalšími kovy o téže koncentraci a 4M kyselinou dusičnou vodný roztok. 1 ml tohoto roztoku byl po 90 minut ve styku s 20 mg polymeru PVB-Me₄BTPPhen. Výtěžek molybdenu na polymeru činil 9 %.

V experimentech popsáných v článku [10] bylo vždy použito extrakční činidlo o koncentraci 0,01 M s přídatkem 0,04M CCD, rozpouštědlem organické fáze bylo F-3. Extrakce probíhala z vodného roztoku s kovy (každý, včetně molybdenu, o koncentraci 10⁻⁴ M) a kyselinou dusičnou o koncentracích 0,5 M a 1 M. Při použití Dyp-1 jako extrakčního činidla činil distribuční koeficient molybdenu 0,13 při 0,5M HNO₃ a 0,06 při 1M HNO₃. Použitím Dyp-2 byly získány distribuční koeficienty 0,3 z 0,5M HNO₃ a 0,12 z 1M HNO₃. Hodnoty se o mnoho nezměnily ani pomocí extrakčního činidla Et(*p*)TDPA, činily 0,14 při 0,5M HNO₃ a 0,12 při 1M HNO₃.

1.10 Ru – ruthenium

Extrakce ruthenia pomocí 0,015M CyMe₄BTBP s 0,005M TODGA ve směsi TPH:oktan-1-olu=40:60 je zaznamenána v článku [7]. Jednalo se o extrakci ze simulovaného PUREX rafinátu. Koncentrace kyseliny dusičné byla 3,2 M, množství ruthenia v roztoku činilo 356 mg/L. Mísení fází probíhalo při teplotě (22 ± 1) °C po dobu 15 minut. Nebyl-li do vodné fáze přidán žádný komplexant, činil distribuční koeficient ruthenia 0,09. Přidání samotného komplexantu HEDTA jej mírně zvýšilo na 0,10, zatímco samotná kyselina šťavelová jako komplexant způsobila mírné snížení distribučního koeficientu ruthenia na 0,07. Použití obou komplexantů najednou vedlo k hodnotě distribučního koeficientu 0,05.

Se stejnou organickou fází, tedy 0,015M CyMe₄BTBP a 0,005M TODGA ve směsi TPH:oktan-1-ol=40:60, bylo experimentováno i ve studii [8]. Množství ruthenia v simulovaném PUREX rafinátu činilo 368 mg/L. Nejprve probíhala extrakce z 3M kyseliny dusičné a 0,3M kyseliny šťavelové. Poté proběhla zpětná extrakce metodou scrubbing (k odstranění nechtěných nečistot z extraktu) pomocí 1M kyseliny dusičné a 0,2M kyseliny šťavelové. Distribuční koeficient ruthenia pro extrakci činil 0,1. Pro scrubbing byl distribuční koeficient ruthenia 1,2. V procesu poté následoval další scrubbing za účelem získání Pd frakce, pro něj byl použit roztok 1M kyseliny dusičné s 0,01M L-cysteinem. Aplikován byl jednak na organickou fází z předchozí části procesu, jednak na novou organickou fází o stejném složení. Distribuční koeficient ruthenia v nové organické fázi měl hodnotu 0,3 a v pokračující 2,6. Proces zakončil stripping (extrakce z organické do vodné fáze) pomocí roztoku o *pH* = 4 s 0,5M kyselinou glykolovou. Distribuční koeficient ruthenia byl pro tento krok 5,5.

Ve studii [9] byla zkoumána extrakce ze simulovaného PUREX rafinátu pomocí CyMe₄BTPPhen, který byl vždy o koncentraci 0,01 M a rozpuštěn v oktan-1-olu. Koncentrace ruthenia v simulovaném PUREX rafinátu činila (414, 423, 393, 421) mg/L dle koncentrace kyseliny dusičné (1,1 M, 2,0 M, 3,1 M a 4,3 M, v tomto pořadí). Čas mísení organické a vodné fáze byl konstantní – 60 minut a experimenty probíhaly při teplotě (22 ± 1) °C. Sledované proměnné byly dvě: koncentrace kyseliny dusičné ve vodné fázi (hodnoty zmíněny výše) a koncentrace pomocných sloučenin (BIMET a TEDGA) ve vodné fázi. Koncentrace sloučenin BIMET a TEDGA byly následující: nulová obou sloučenin a 0,01M BIMET+0,01M TEDGA při zkoumání závislosti na koncentraci kyseliny dusičné a 0,010M BIMET+0,01M TEDGA, 0,010M BIMET+0,02M TEDGA, 0,010M BIMET+0,04M TEDGA, 0,010M BIMET+0,06M TEDGA, 0,010M BIMET+0,08M TEDGA a 0,010M BIMET+0,10M TEDGA při 3,1M HNO₃. V experimentech bez přítomnosti pomocných sloučenin činil distribuční koeficient ruthenia vždy méně než 0,1. V experimentech studujících závislost na postupně se zvyšující koncentraci kyseliny dusičné za přítomnosti pomocných sloučenin 0,01M BIMET a 0,01M TEDGA byly distribuční koeficienty ruthenia (v tomto pořadí) 0,08; 0,14; 0,22 a 0,21. V experimentech sledujících závislost na zvyšující se koncentraci pomocných sloučenin provedených s 3,1M roztokem kyseliny dusičné byly hodnoty distribučního koeficientu ruthenia postupně 0,19; 0,19; 0,2; 0,42; 0,22 a 0,21.

1.11 Rh – rhodium

Ve studii [7] byla zkoumána extrakce ze simulovaného PUREX rafinátu pomocí 0,015M CyMe₄BTBP s 0,005M TODGA ve směsi TPH:oktan-1-olu=40:60. Koncentrace kyseliny dusičné byla 3,2 M, množství rhodia v roztoku činilo 73 mg/L. Mísení fází probíhalo při teplotě (22 ± 1) °C po dobu 15 minut. Bez ohledu na to, zda byl do vodné fáze přidán nějaký komplexant (HEDTA, kyselina štavelová, oba) či nikoliv, byl distribuční koeficient rhodia méně než 0,01.

Se stejnou organickou fází, tedy 0,015M CyMe₄BTBP a 0,005M TODGA ve směsi TPH:oktan-1-ol=40:60, bylo experimentováno i ve studii [8]. Množství rhodia v simulovaném PUREX rafinátu činilo 77 mg/L. Extrakce probíhala z 3M kyseliny dusičné a 0,3M kyseliny štavelové. Distribuční koeficient rhodia pro extrakci činil méně než 0,1.

Ve studii [9] byla zkoumána extrakce ze simulovaného PUREX rafinátu pomocí CyMe₄BTPPhen, který byl vždy o koncentraci 0,01 M a rozpuštěn v oktan-1-olu. Koncentrace rhodia v simulovaném PUREX rafinátu činila (102, 104, 98, 104) mg/L dle koncentrace kyseliny dusičné (1,1 M, 2,0 M, 3,1 M a 4,3 M, v tomto pořadí). Čas mísení organické a vodné fáze byl konstantní – 60 minut a experimenty probíhaly při teplotě (22 ± 1) °C. Sledované proměnné byly dvě: koncentrace kyseliny dusičné ve vodné fázi (hodnoty zmíněny výše) a koncentrace pomocných sloučenin (BIMET a TEDGA) ve vodné fázi. Koncentrace sloučenin BIMET a TEDGA byly následující: nulová obou sloučenin a 0,01M BIMET+0,01M TEDGA při zkoumání závislosti na koncentraci kyseliny dusičné a 0,010M BIMET+0,01M TEDGA, 0,010M BIMET+0,02M TEDGA, 0,010M BIMET+0,04M TEDGA, 0,010M BIMET+0,06M TEDGA, 0,010M BIMET+0,08M TEDGA a 0,010M BIMET+0,10M TEDGA při 3,1M HNO₃. Ve všech provedených experimentech byla hodnota distribučního koeficientu rhodia menší než 0,02.

1.12 Pd – paladium

Extrakce paladia pomocí 0,015M CyMe₄BTBP s 0,005M TODGA ve směsi TPH a oktan-1-olu je popsána v článku [11]. Jedná se o proces složený z extrakce z 3M kyseliny dusičné a 0,3M kyseliny šťavelové, dvou scrubbingů (odstranění nečistot z extraktu) pomocí 1M kyseliny dusičné s 0,2M kyselinou šťavelovou a 1M kyseliny dusičné s 0,01M L-cysteinem (ke zpětnému odstranění Pd z organické fáze) a nakonec strippingu (extrakce z organické do vodné fáze) pomocí roztoku o $pH = 4$ s 0,5M kyselinou glykolovou. Paladium bylo z organické fáze odstraněno s více než 99% výtěžkem. Strippingovým krokem bylo z organické fáze získáno dalších 0,8 %.

Ve studii [7] bylo též použito 0,015M CyMe₄BTBP s 0,005M TODGA ve směsi TPH:oktan-1-olu=40:60. Jednalo se o extrakci ze simulovaného PUREX rafinátu. Koncentrace kyseliny dusičné byla 3,2 M, množství paladia v roztoku činilo 168 mg/L. Mísení fází probíhalo při teplotě (22 ± 1) °C po dobu 15 minut. Nebyl-li do vodné fáze přidán žádný komplexant, činil distribuční koeficient paladia 6,19. Přidání samotného komplexantu HEDTA jej mírně zvýšilo na 6,63, samotná kyselina šťavelová jako komplexant způsobila též zvýšení distribučního koeficientu paladia a to na 8,81. Zatímco použití obou komplexantů najednou vedlo ke snížené hodnotě distribučního koeficientu 4,69.

Stejná organická extrakční fáze (0,015M CyMe₄BTBP s 0,005M TODGA ve směsi TPH:oktan-1-olu=40:60) byla použita též ve studii [14]. Vodní fází byl simulovaný PUREX rafinát s obsahem paladia 168 mg/L. Proces se skládal z extrakce, scrubbingu a strippingu. Ve vodní fázi pro extrakční část byla 2,1M kyselina dusičná a 0,25M kyselina šťavelová. Průtoková rychlost fází se postupně snižovala z 40 ml/h přes 20 ml/h na 10 ml/h pro vodní fázi a z 20 ml/h přes 10 ml/h na 5 ml/h pro organickou fázi. Distribuční koeficienty paladia dle jednotlivých průtokových rychlostí měly hodnoty 3,89; 5,29 a 7,89, v tomto pořadí. V rovnováze byl distribuční koeficient 6,66. Scrubbing byl proveden 1M kyselinou dusičnou s 0,01M L-cysteinem. Průtoková rychlost obou fází byla 10 ml/h. V průběhu scrubbingu byl zaznamenán distribuční koeficient paladia 0,313 a v rovnováze byl na hodnotě 0,022. Nakonec byl proveden stripping pomocí roztoku 0,5M glykolátu v kyselině dusičné, pH roztoku bylo 4. Průtoková rychlost obou fází byla opět 10 ml/h. V tomto kroku činil distribuční koeficient paladia 5,47.

S opět stejnou organickou fází, tedy 0,015M CyMe₄BTBP a 0,005M TODGA ve směsi TPH:oktan-1-ol=40:60, bylo experimentováno i ve studii [8]. Množství paladia v simulovaném PUREX rafinátu činilo 102 mg/L. Nejprve probíhala extrakce z 3M kyseliny dusičné a 0,3M kyseliny šťavelové. Poté proběhla zpětná extrakce metodou scrubbing pomocí 1M kyseliny dusičné a 0,2M kyseliny šťavelové. Distribuční koeficient paladia pro extrakci činil 3,4. Po scrubbingu měl distribuční koeficient hodnotu 5,2. V procesu poté následoval další scrubbing za účelem získání Pd frakce, pro něj byl použit roztok 1M kyseliny dusičné s 0,01M L-cysteinem. Aplikován byl jednak na organickou fázi z předchozí části procesu, jednak na novou organickou fázi o stejném složení. Distribuční koeficient paladia v nové organické fázi měl hodnotu menší než 0,1 a v pokračující činil 0,6. Proces zakončil stripping pomocí roztoku o $pH = 4$ s 0,5M kyselinou glykolovou. Distribuční koeficient paladia byl pro tento krok 0,2.

Ve studii [9] byla zkoumána extrakce ze simulovaného PUREX rafinátu pomocí CyMe₄BTPPhen, který byl vždy o koncentraci 0,01 M a rozpuštěn v oktan-1-olu. Koncentrace paladia v simulovaném PUREX rafinátu činila (112, 226, 108, 231) mg/L

dle koncentrace kyseliny dusičné (1,1 M, 2,0 M, 3,1 M a 4,3 M, v tomto pořadí). Čas mísení organické a vodné fáze byl konstantní – 60 minut a experimenty probíhaly při teplotě (22 ± 1) °C. Sledované proměnné byly dvě: koncentrace kyseliny dusičné ve vodné fázi (hodnoty zmíněny výše) a koncentrace pomocných sloučenin (BIMET a TEDGA) ve vodné fázi. Koncentrace sloučenin BIMET a TEDGA byly následující: nulová obou sloučenin a 0,01M BIMET+0,01M TEDGA při zkoumání závislosti na koncentraci kyseliny dusičné a 0,010M BIMET+0,01M TEDGA, 0,010M BIMET+0,02M TEDGA, 0,010M BIMET+0,04M TEDGA, 0,010M BIMET+0,06M TEDGA, 0,010M BIMET+0,08M TEDGA a 0,010M BIMET+0,10M TEDGA při 3,1M HNO₃. V experimentech studujících závislost na postupně se zvyšující koncentraci kyseliny dusičné byly distribuční koeficienty paladia (v tomto pořadí) 9,1; 18; 9,2 a 21 pro extrakce zcela bez pomocných sloučenin. Pro extrakce s přítomností pomocných sloučenin byl distribuční koeficient vždy menší než 0,02.

V experimentech popsáných v článku [10] bylo vždy použito extrakční činidlo o koncentraci 0,01 M s přídatkem 0,04M CCD, rozpouštědlem organické fáze bylo F-3. Extrakce probíhala z vodného roztoku s kovy (každý, včetně paladia, o koncentraci 10^{-4} M) a kyselinou dusičnou o koncentracích 0,5 M a 1 M. Při použití Dyp-1 jako extrakčního činidla činil distribuční koeficient paladia 1,6 při 0,5M HNO₃ a 0,49 při 1M HNO₃. Použitím Dyp-2 se distribuční koeficienty mírně zvýšily na 2,9 z 0,5M HNO₃ a 1,2 z 1M HNO₃. Použitím extrakčního činidla Et(*p*)TDPA byly získány hodnoty distribučního koeficientu 2,5 při 0,5M HNO₃ a 0,60 při 1M HNO₃.

1.13 Ag – stříbro

Extrakce stříbra pomocí 0,015M CyMe₄BTBP s 0,005M TODGA ve směsi TPH a oktan-1-olu je popsána v článku [11]. Jedná se o proces složený z extrakce z 3M kyseliny dusičné a 0,3M kyseliny šťavelové, dvou scrubbingů (odstranění nečistot z extraktu) pomocí 1M kyseliny dusičné s 0,2M kyselinou šťavelovou a 1M kyseliny dusičné s 0,01M L-cysteinem (ke zpětnému odstranění Pd z organické fáze) a nakonec strippingu (extrakce z organické do vodné fáze) pomocí roztoku o *pH* = 4 s 0,5M kyselinou glykolovou. Stříbro bylo s výtěžkem 0,4 % získáno výsledkem strippingu do jeho fáze.

Ve studii [7] bylo též použito 0,015M CyMe₄BTBP s 0,005M TODGA ve směsi TPH:oktan-1-olu=40:60. Jednalo se o extrakci ze simulovaného PUREX rafinátu. Koncentrace kyseliny dusičné byla 3,2 M, množství stříbra v roztoku bylo 12 mg/L. Mísení fází probíhalo při teplotě (22 ± 1) °C po dobu 15 minut. Nebyl-li do vodné fáze přidán žádný komplexant, činil distribuční koeficient stříbra 0,88. Přidání samotné kyseliny šťavelové jako komplexantu vedlo ke zvýšení distribučního koeficientu na 2,48, samotný komplexant HEDTA jej zvýšil na 3,59. Zatímco použití obou komplexantů najednou vedlo ke snížení distribučního koeficientu stříbra na 0,51.

S opět stejnou organickou fází, tedy 0,015M CyMe₄BTBP a 0,005M TODGA ve směsi TPH:oktan-1-ol=40:60, bylo experimentováno i ve studii [8]. Množství stříbra v simulovaném PUREX rafinátu činilo 9 mg/L. Nejprve probíhala extrakce z 3M kyseliny dusičné a 0,3M kyseliny šťavelové. Poté proběhla zpětná extrakce metodou scrubbing pomocí 1M kyseliny dusičné a 0,2M kyseliny šťavelové. Distribuční

koeficient stříbra pro extrakci činil méně než 0,1. Pro scrubbing byl distribuční koeficient stříbra více než 100. V procesu poté následoval další scrubbing za účelem získání Pd frakce, pro něj byl použit roztok 1M kyseliny dusičné s 0,01M L-cysteinem. Aplikován byl jednak na organickou fázi z předchozí části procesu, jednak na novou organickou fázi o stejném složení. Distribuční koeficient stříbra v nové organické fázi měl hodnotu 0,1 a v pokračující 4,3. Proces zakončil stripping pomocí roztoku o $pH = 4$ s 0,5M kyselinou glykolovou. Distribuční koeficient stříbra byl pro tento krok 6,6.

V článku [9] byla studována extrakce kovů ze simulovaného PUREX rafinátu pomocí $CyMe_4BTPPhen$, který byl vždy o koncentraci 0,01 M a rozpuštěn v oktan-1-olu. Koncentrace stříbra v simulovaném PUREX rafinátu činila (19, 21, 17, 22) mg/L dle koncentrace kyseliny dusičné (1,1 M, 2,0 M, 3,1 M a 4,3 M, v tomto pořadí). Čas mísení organické a vodné fáze byl konstantní – 60 minut a experimenty probíhaly při teplotě $(22 \pm 1) ^\circ C$. Sledované proměnné byly dvě: koncentrace kyseliny dusičné ve vodné fázi (hodnoty zmíněny výše) a koncentrace pomocných sloučenin (BIMET a TEDGA) ve vodné fázi. Koncentrace sloučenin BIMET a TEDGA byly následující: nulová obou sloučenin, 0,01M BIMET+0,01M TEDGA, 0,010M BIMET+0,01M TEDGA, 0,010M BIMET+0,02M TEDGA, 0,010M BIMET+0,04M TEDGA, 0,010M BIMET+0,06M TEDGA, 0,010M BIMET+0,08M TEDGA a 0,010M BIMET+0,10M TEDGA. Distribuční koeficient stříbra byl méně než 0,1 ve všech případech s pomocnými sloučeninami. Bez pomocných sloučenin byly hodnoty distribučního koeficientu stříbra postupně 4,9; 1,1; 0,74 a 0,99 se zvyšující se koncentrací kyseliny dusičné.

Extrakce z roztoku pomocí polymeru (PVB- $Me_4BTPPhen$) byla zkoumána v článku [13]. Stříbro o koncentraci 1 mg/ml tvořilo spolu s dalšími kovy o téže koncentraci a 4M kyselinou dusičnou vodný roztok. 1 ml tohoto roztoku byl po 90 minut ve styku s 20 mg polymeru PVB- $Me_4BTPPhen$. Výtěžek stříbra na polymeru činil 2 %.

1.14 Cd – kadmium

Extrakce kadmia pomocí 0,015M $CyMe_4BTBP$ s 0,005M TODGA ve směsi TPH a oktan-1-olu je popsána v článku [11]. Jedná se o proces složený z extrakce z 3M kyseliny dusičné a 0,3M kyseliny šťavelové, dvou scrubbingů (odstranění nečistot z extraktu) pomocí 1M kyseliny dusičné s 0,2M kyselinou šťavelovou a 1M kyseliny dusičné s 0,01M L-cysteinem (ke zpětnému odstranění Pd z organické fáze) a nakonec strippingu (extrakce z organické do vodné fáze) pomocí roztoku o $pH = 4$ s 0,5M kyselinou glykolovou. Výtěžek kadmia v organické fázi na konci procesu činil 74,2 %.

Ve studii [7] bylo též použito 0,015M $CyMe_4BTBP$ s 0,005M TODGA ve směsi TPH:oktan-1-olu=40:60. Jednalo se o extrakci ze simulovaného PUREX rafinátu. Koncentrace kyseliny dusičné byla 3,2 M, množství kadmia v roztoku bylo 15 mg/L. Mísení fází probíhalo při teplotě $(22 \pm 1) ^\circ C$ po dobu 15 minut. Nebyl-li do vodné fáze přidán žádný komplexant, činil distribuční koeficient kadmia 12,3. Přidání samotného komplexantu HEDTA jej zvýšilo na 14,2, zatímco samotná kyselina šťavelová jako komplexant způsobila snížení distribučního koeficientu kadmia na 6,92. Použití obou komplexantů najednou vedlo k hodnotě distribučního koeficientu 4,03.

S opět stejnou organickou fází, tedy 0,015M CyMe₄BTBP a 0,005M TODGA ve směsi TPH:oktan-1-ol=40:60, bylo experimentováno i ve studii [8]. Množství kadmia v simulovaném PUREX rafinátu činilo 19 mg/L. Nejprve probíhala extrakce z 3M kyseliny dusičné a 0,3M kyseliny šťavelové. Poté proběhla zpětná extrakce metodou scrubbing pomocí 1M kyseliny dusičné a 0,2M kyseliny šťavelové. Distribuční koeficient kadmia pro extrakci činil 0,3. Pro scrubbing měl distribuční koeficient hodnotu 77. V procesu poté následoval další scrubbing za účelem získání Pd frakce, pro něj byl použit roztok 1M kyseliny dusičné s 0,01M L-cysteinem. Proces zakončil stripping pomocí roztoku o $pH = 4$ s 0,5M kyselinou glykolovou. Distribuční koeficient kadmia pro oba tyto kroky byl více než 100.

V článku [9] byla studována extrakce kovů ze simulovaného PUREX rafinátu pomocí CyMe₄BTPPhen, který byl vždy o koncentraci 0,01 M a rozpuštěn v oktan-1-olu. Koncentrace kadmia v simulovaném PUREX rafinátu činila (24, 25, 26, 28) mg/L dle koncentrace kyseliny dusičné (1,1 M, 2,0 M, 3,1 M a 4,3 M, v tomto pořadí). Čas mísení organické a vodné fáze byl konstantní – 60 minut a experimenty probíhaly při teplotě (22 ± 1) °C. Sledované proměnné byly dvě: koncentrace kyseliny dusičné ve vodné fázi (hodnoty zmíněny výše) a koncentrace pomocných sloučenin (BIMET a TEDGA) ve vodné fázi. Koncentrace sloučenin BIMET a TEDGA byly následující: nulová obou sloučenin a 0,01M BIMET+0,01M TEDGA při zkoumání závislosti na koncentraci kyseliny dusičné a 0,010M BIMET+0,01M TEDGA, 0,010M BIMET+0,02M TEDGA, 0,010M BIMET+0,04M TEDGA, 0,010M BIMET+0,06M TEDGA, 0,010M BIMET+0,08M TEDGA a 0,010M BIMET+0,10M TEDGA při 3,1M HNO₃. V experimentech studujících závislost na postupně se zvyšující koncentraci kyseliny dusičné byly distribuční koeficienty kadmia (v tomto pořadí) 5,1; 3,0; 3,7 a 4,6 pro extrakce zcela bez pomocných sloučenin. Pro extrakce s 0,01M BIMET a 0,01M TEDGA byly hodnoty distribučních koeficientů postupně 4,9; 4,2; 5,8 a 6,6. V experimentech sledujících závislost na zvyšující se koncentraci pomocných sloučenin provedených s 3,1M roztokem kyseliny dusičné byly hodnoty distribučního koeficientu kadmia postupně 3,7; 2,8; 3,1; 1,8; 3 a 2,5.

Extrakce z roztoku pomocí polymeru (PVB-Me₄BTPPhen) byla zkoumána v článku [13]. Kadmium o koncentraci 1 mg/ml tvořilo spolu s dalšími kovy o téže koncentraci a 4M kyselinou dusičnou vodný roztok. 1 ml tohoto roztoku byl po 90 minut ve styku s 20 mg polymeru PVB-Me₄BTPPhen. Výtěžek kadmia na polymeru činil 20 %.

V experimentech popsaných v článku [10] bylo vždy použito extrakční činidlo o koncentraci 0,01 M s přídatkem 0,04M CCD, rozpouštědlem organické fáze bylo F-3. Extrakce probíhala z vodného roztoku s kovy (každý, včetně kadmia, o koncentraci 10⁻⁴ M) a kyselinou dusičnou o koncentracích 0,5 M a 1 M. Při použití Dyp-1 jako extrakčního činidla činil distribuční koeficient kadmia 730 při 0,5M HNO₃ a 850 při 1M HNO₃. Použitím Dyp-2 se distribuční koeficienty změnilly na 440 z 0,5M HNO₃ a 260 z 1M HNO₃. Mnohem menších hodnot bylo dosaženo použitím extrakčního činidla Et(*p*)TDPA a sice 0,19 při 0,5M HNO₃ a 0,09 při 1M HNO₃.

Extrakční činidla Et(*p*)TDPA a Et(*p*FPh)DPA byla zkoumána v článku [12]. Vodná fáze sestávala z 3M kyseliny dusičné a kovů, každého o koncentraci 10⁻⁴ M. Organickou fází tvořilo vždy jedno ze zmíněných extrakčních činidel o koncentraci 0,1 M v rozpouštědle FS-13, nebo o koncentracích postupně 0,1 M, 0,2 M, 0,3 M, 0,4 M a 0,5 M v rozpouštědle F-3. Odečtením z grafů v článku [12] byly získány distribuční koeficienty kadmia pro jednotlivé extrakce. Pro extrakci pomocí Et(*p*)TDPA

v FS-13 činil distribuční koeficient přibližně 0,5. Při extrakcích pomocí Et(*p*)TDPA o postupně se zvyšující koncentraci v F-3 byly získány přibližné distribuční koeficienty 0,45; 1; 2; 2,1 a 3 v tomto pořadí. Pro extrakci pomocí Et(*p*FPh)DPA v FS-13 činil distribuční koeficient přibližně 0,05. Při extrakcích pomocí Et(*p*FPh)DPA o postupně se zvyšující koncentraci v F-3 byly získány přibližné distribuční koeficienty 0,05; 0,15; 0,2; 0,25 a 0,4 v tomto pořadí.

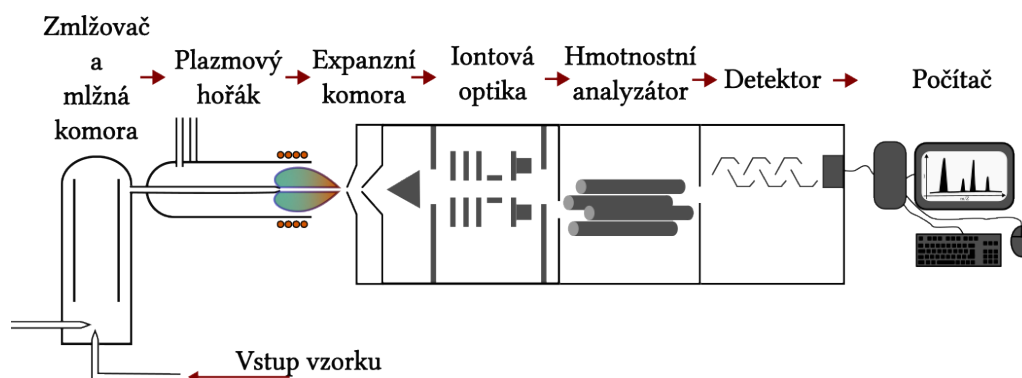
Kapitola 2

Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

ICP-MS, hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, je analytická metoda sloužící ke stanovování stopových množství izotopů. Obvykle bývá přístroj stavěn na detekci izotopů prvků, které tvoří kationty (kovy, část nekovů), nicméně tato metoda umožňuje i stanovování anionty-tvořících prvků (například halogenů). Obdobně jako u většiny hmotnostních spektrometrií se jedná o destruktivní metodu [15]. Spojuje v sobě rychlou kodetekci více prvků (jako ICP-OES) a nízké limity detekce (jako GFAA). Přesto jsou přístroje ICP-MS zatím v laboratořích poměrně málo zastoupené ve srovnání s ostatními atomovými spektrometry (ICP-OES, GFAA, FAA). [16]

Na následujících stránkách bude představen princip ICP-MS a jednotlivé součásti, které bývají v tomto typu spektrometru zabudovány. Záměrem není poskytnout celkový přehled všech možností sestavení a všech možných typů součástí, neboť to není nutné pro pochopení problematiky a bylo by obtížné vše obsáhnout, protože existuje široké spektrum nejrůznějších přizpůsobení přístroje pro konkrétní případy. Výjimkou nejsou sestavení na zakázku. Cílem však je poskytnout dostatečný přehled o nejčastějších součástech ICP-MS s vysvětlením jejich funkce, aby bylo čtenáři umožněno blíže pochopit princip celého ICP-MS.

Na obrázku 2.1 je nakresleno obvyklé schéma hmotnostního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem. Jednotlivé části jsou blíže popsány v následujících odđílech včetně jejich nejčastějších obměn.



Obrázek 2.1: Obvyklé schéma hmotnostního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem

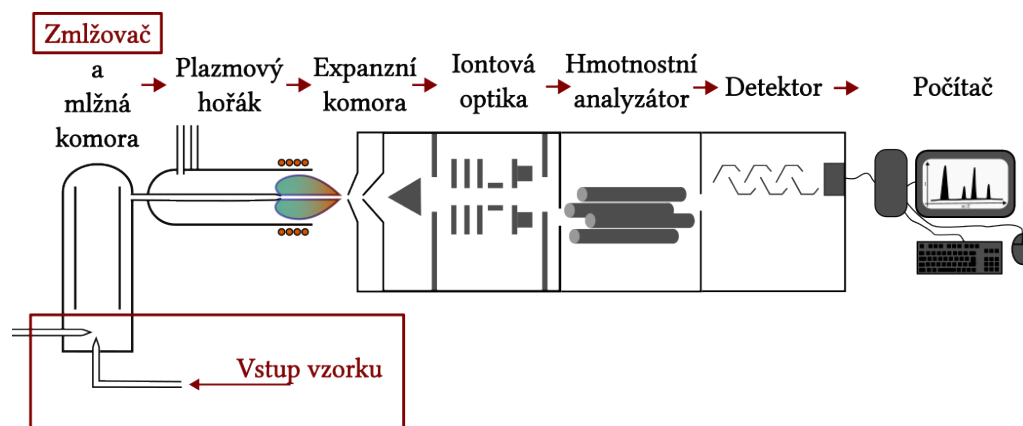
Všechny obrázky v této kapitole jsou dílem autorky práce. Informace v nich jsou převzaté ze zdrojů, které jsou citovány v textu vázajícím se k danému obrázku.

2.1 Základní princip

Vzorek je obvykle třeba před stanovováním převést do kapalné formy. Poté je analyzovaná kapalina vstříknuta do přístroje, kde dojde k jejímu zmlžení a jako jemný aerosol – mlha je vpuštěna do plazmového hořáku. Při průchodu hořákem dochází postupně k vysušení a zplynění vzorku až následně k jeho atomizaci. V analytické části hořáku jsou udržovány teploty mezi 6000 a 7000 K, při kterých dochází k excitaci vnějších elektronů do nestabilních energetických hladin až k jejich odtržení a vytvoření kationtů. Tyto kationty dále putují do hmotnostního spektrometru, kde jsou vyhodnoceny. [15, 16]

Na vstupu do hmotnostního spektrometru jsou umístěny vstupní kužely, které pomáhají k zachování integrity vzniklých iontů při snižování tlaku z atmosférického na vysoké vakuum. Dále následuje jejich fokusace pomocí iontové optiky. V hmotnostním analyzátoru poté dochází k rozdělení iontů podle poměru hmotnosti ku náboji (m/Z) a jejich následné detekci v detektoru. Z detektoru získané signály jsou vyhodnoceny pomocí počítače, který následně poskytne hmotnostní spektrum, čárový graf závislosti množství iontů (absolutní či relativní) na jejich poměru m/Z . [17, 18]

2.2 Zmlžení vzorku

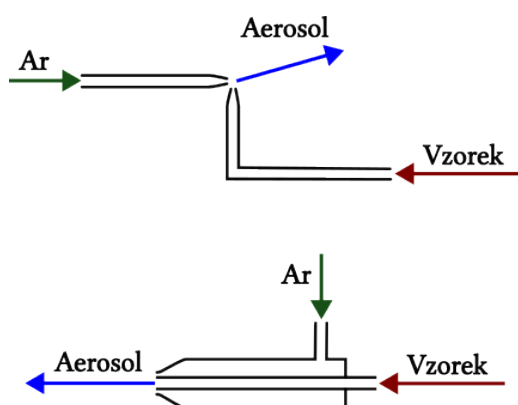


Obrázek 2.2: Vyznačení části ICP-MS o níž pojednává oddíl Zmlžení vzorku

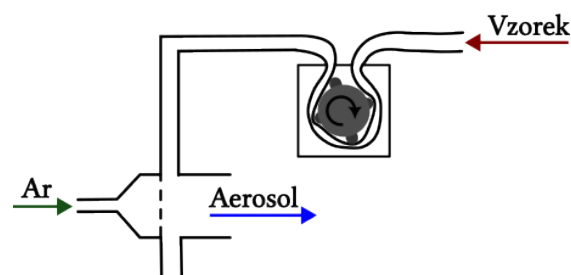
Nejprve je třeba vnést vzorek do přístroje, tzn. dostat dovnitř analyzovanou kapalinu a připravit ji ke vstříknutí do plazmového hořáku. K tomu slouží část zvýrazněná na obrázku 2.2. Aparatura pro vnášení vzorku do přístroje byla označena za Achillovu patu ICP-MS, její slabost tkví v malém množství (1–2 %) vzorku, které se nakonec dostane do plazmového hořáku [19]. Od roku 1983, kdy byla metoda poprvé představena, sice došlo k mírné inovaci, ale nebylo dosaženo dramatického zlepšení. Obvykle je analyzovaná kapalina odčerpána pomocí peristaltické pumpy do zmlžovače. Peristaltická pumpa vytváří otáčením lopatek cílený podtlak

v kapiláře, kterou je kapalina vedena, čímž dochází k jejímu posunutí dále. Použití peristaltické pumpy je výhodné pro zajištění stejné rychlosti dávkování blanku, standardů a vzorku bez ohledu na rozdíly v jejich viskozitě. [20, 21]

Zmlžovače můžeme rozdělit na dva základní druhy: pneumatické a ultrazvukové. Další alternativou mohou být například elektrotermální zmlžovače. Pro účely ICP-MS se zpravidla používají pneumatické zmlžovače. Pneumatický zmlžovač je ve své podstatě rozprašovač, jak jej známe z nejrůznějších sprejů. Pomocí proudu nosného plynu (obvykle argon o tlaku 20–30 psi) je kapalina roztržena na jemné kapičky. Vyrobeny bývají obvykle ze skla, ale rozšiřuje se i použití nejrůznějších polymerů. Dle konkrétní konstrukce dále rozlišujeme pneumatické zmlžovače se sacím účinkem a bez sacího účinku. Má-li zmlžovač sací účinek, není čerpání vzorku pomocí pumpy bezpodmínečně nutné, neboť je nasáván podtlakem vytvářeným proudícím plynem. Pokud jsou roztok i nosný plyn těsně před střetem v kapilárách, jedná se o zmlžovač se sacím účinkem. Postavení těchto kapilár může být kolmé či soustředné, jak lze vidět na obrázku 2.3. Některé přístroje umožňují regulaci vzájemné geometrie kapilár [21]. Soustředné postavení poskytuje jemnější aerosol než kolmé, což je pro analýzu na ICP-MS vhodnější. Nicméně pro rutinní použití (vzhledem k obtížnosti čištění) je výhodnější kolmé uspořádání, přestože poskytuje mírně menší senzitivitu a přesnost. Obvyklý průměr používaných kapilár se pohybuje od 200 do 300 μm [21], což s sebou přináší nevýhodu snadného zanesení a ucpání ústí kapiláry zkrystalizovaným roztokem s vysokým obsahem solí [22]. V pneumatických zmlžovačích bez sacího účinku dochází k narušení filmu kapaliny, který je vytvořen jejím stékáním přes malý otvor, ze kterého proudí nosný plyn. Případně je kapalina přiváděna na povrch frity, skrze kterou proudí nosný plyn. Schéma pneumatického zmlžovače bez sacího účinku je znázorněno na obrázku 2.4. Roztokové kapiláry pneumatických zmlžovačů bez sacího účinku mívají průměr okolo 1 mm [21] a jelikož je ústí kapiláry neustále obmýváno velkým množstvím kapaliny, nedochází na něm ke krystalizaci a nehrozí jeho ucpání [22]. Proto je tento typ zmlžovače používán, pracuje-li se s roztoky s vysokým obsahem solí či o vyšší viskozitě. Výhodou pneumatických zmlžovačů je jednoduchá a nenákladná konstrukce. Jejich účinnost se pohybuje do 5 %, přičemž vyšších hodnot dosahují zpravidla pneumatické zmlžovače se sacím účinkem. [15, 20]



Obrázek 2.3: Schéma pneumatických zmlžovačů se sacím účinkem—výše kolmé postavení kapilár, níže soustředné

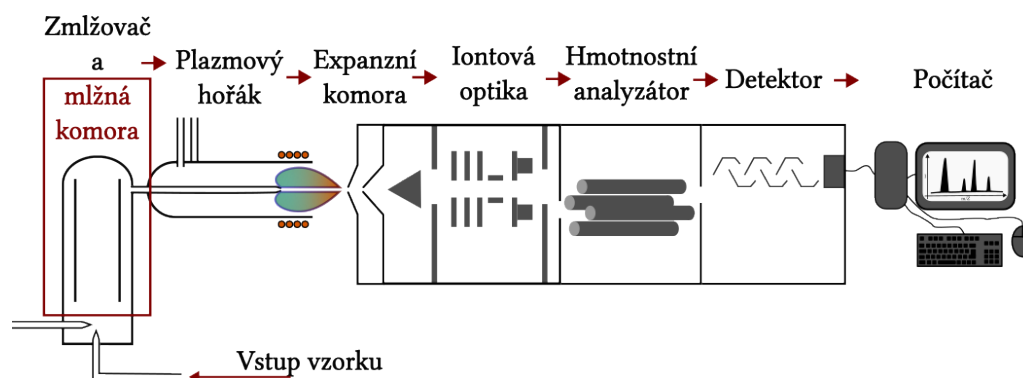


Obrázek 2.4: Schéma pneumatického zmlžovače bez sacího účinku s peristaltickou pumpou

Ultrazvukové zmlžovače vytvářejí aerosol pomocí kmitajících piezoelektrických destiček, například z monokrystalu BaTiO_3 . Frekvence kmitů destičky bývá vyšší než 1 MHz, což umožňuje vznik dostatečně jemného a monodisperzního aerosolu. Kapky aerosolu z ultrazvukového zmlžovače mívají menší průměr (pod $3 \mu\text{m}$) než kapky aerosolu vygenerované pneumatickými zmlžovači. Navíc účinnost ultrazvukových zmlžovačů dosahuje až 70 či 80 % a spotřebovávají relativně malé množství vzorku. Nevýhodou ultrazvukových zmlžovačů je ovšem vysoká cena a složitější obsluha. [15, 21, 22]

Pro úplnost lze ještě zmínit novější techniky zmlžení vzorku s možností tvorby suchého aerosolu. Vzorek může být u těchto technik vypařován z roztoku či přímo z povrchu pevné látky. Je-li rozpouštědlo požadováno a jeho vlastnosti to dovolují, může proudit v tenkém filmu přes povrch vzorku z pevné látky. Tím je umožněna lepší kontrola velikostí kapek ve vznikajícím aerosolu. Aerosol, suchý či s rozpouštědlem, je poté z místa vzniku sbírán a hnán dále do přístroje nosným plynem. Je-li vypaření zajišťováno pulzy krátkovlnného laseru, jedná se o techniku laserové ablace. Druhou metodou umožňující tvorbu suchého aerosolu je elektrotermální vaporizace, při které je vypaření zajištěno pomocí grafitové pece či elektrody. Výhodou těchto technik je malá spotřeba vzorku, neboť vznikající aerosol je dostatečně jemný a není třeba použití mlžné komory nebo je výrazně zkrácena. Nedochozí proto k tolika ztrátám, což umožňuje citlivější a přesnější analýzu. Možnost použití pevného vzorku bez nutnosti jeho rozpuštění navíc výrazně zkracuje čas přípravy vzorku a eliminuje rizika spojená s použitím silných kyselin, kterých je k rozpuštění mnohdy třeba. [20, 23, 24, 25]

2.3 Mlžná komora

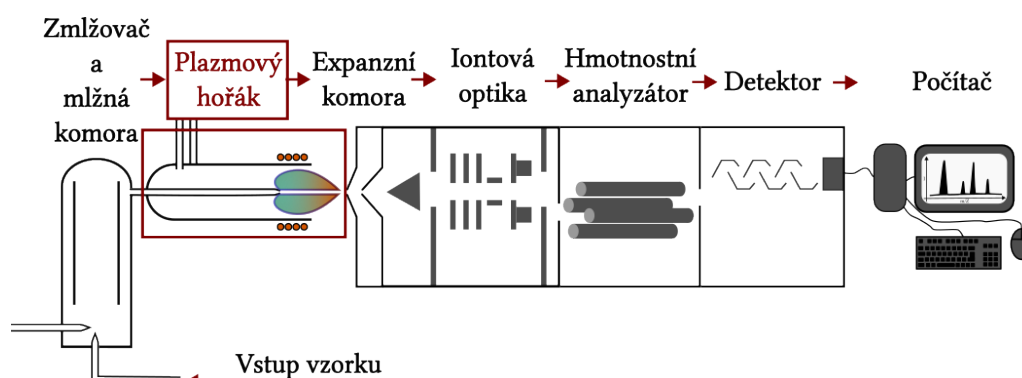


Obrázek 2.5: Vyznačení části ICP-MS o níž pojednává oddíl Mlžná komora

Aerosol ze zmlžovače putuje skrze mlžnou komoru, která je stále součástí aparatury pro vnášení vzorku. Ve schématu je znázorněna na obrázku 2.5. Její hlavní účel je odseparovat velké kapky (s průměrem větším než $10 \mu\text{m}$), jejichž vpuštění do hořáku by bylo neefektivní z hlediska jejich dělení a vysoušení. Vedlejším efektem mlžné komory je zmírnění pulsů způsobených zmlžovačem či pumpou. Mlžnou komoru představuje určitý druh více či méně členěné trubice. Velké kapky jsou odseparovány vždy především díky gravitaci, jelikož propadnou na dno během cesty aerosolu trubicí. Za ideální průměr kapek vpuštěných dále do hořáku je považováno $5\text{--}10 \mu\text{m}$. [20, 26]

Existuje několik základních druhů mlžných komor, liší se dodatečným způsobem separace velkých kapek. Scottova komora změnil směr procházejícího aerosolu o 180° , díky čemuž se velké kapky roztrhají v důsledku vyšší setrvačnosti o stěny komory. Obdobnou komorou je cyklonová, která vůči Scottově dosahuje vyšší účinnosti a vyžaduje menší dobu promývání. Aerosol je do cyklonové komory ze zmlžovače vpouštěn ve směru její tečny, aby se předešlo nežádoucím ztrátám. Nežádoucí velké kapky se na stěny komory dostanou odstředivou silou. Jiné uspořádání poskytuje kónická komora, která se v systémech ICP-MS již běžně nevyužívá. Aerosol ze zmlžovače narazí po vstupu do kónické komory na kulovitou plochu – impaktor. Kapky se o impaktor roztrhají či případně zcela zaniknou. Ve všech mlžných komorách existuje systém sbírání roztoku zachyceného na různých částech komory, ten je následně vyveden ven jako odpad. Mlžné komory mohou být navíc vybaveny chladičím pláštěm, který udržuje v komoře stálou požadovanou teplotu (často $2\text{--}5^\circ\text{C}$). Použití pláště je zvláště výhodné, pracuje-li se s těkavými rozpouštědly nebo termicky méně stabilními vzorky. [20, 26]

2.4 Plazmový hořák



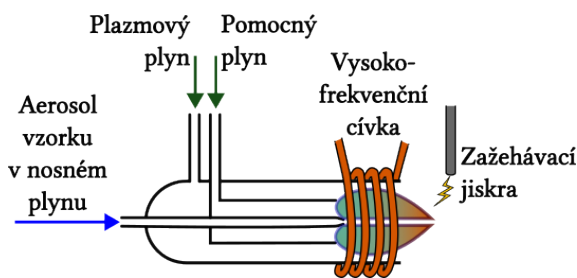
Obrázek 2.6: Vyznačení části ICP-MS o níž pojednává oddíl Plazmový hořák

Z mlžné komory se již jemný aerosol dostává do plazmového hořáku. Jemné kapky vzorku jsou do něho vháněny pomocí proudu nosného plynu. V hořáku dochází k odpaření rozpouštědla a vlivem vysokých teplot až k ionizaci analyzovaných částic. Tato část je zvýrazněna ve schématu ICP-MS na obrázku 2.6.

Předchůdci indukčně vázaného plazmatu (ICP) jsou stejnosměrné plazma (DCP) a mikrovlnné indukčně vázané plazma (MIP). DCP má nedostatky v možné použitelnosti a spolehlivosti, je náchylné k interferencím [27]. Nicméně dosahuje dobrých výsledků při disociaci pevných látek, které nemusí být do takto generovaného plazmatu vháněny skrze omezující vstříkovací systém. Díky této výhodě DCP stále nalézá své využití do detektorů pevných látek. Pro hmotnostní spektrometrii obecně se DCP nikdy příliš nevyužívalo, avšak MIP ano. Nicméně MIP je při vstříknutí kapalných vzorků náchylné ke zhášení a dosahuje maximálních teplot u 3000 K , při kterých je ještě významný vliv matrice. ICP oproti tomu dosahuje až teplot do 7000 K v analytické zóně plazmatu, které vedou k umenšení vlivu matrice. Z těchto důvodů se ICP začalo postupně hojně využívat, a to jak ve spojení do ICP-OES, tak do ICP-MS. [16, 18, 28]

K vytvoření ICP je zapotřebí plazmového hořáku, vysokofrekvenční cívky a jejího napájecího zdroje. Detailnější schéma plazmového hořáku je na obrázku 2.7.

Plazmový hořák tvoří v sobě zanořené tři trubice, obvykle křemenné. Vnitřní trubice pro vstřikování vzorku je obklopena trubicí s pomocným plynem, kterým se reguluje pata plazmatu vzhledem k oběma okolním trubicím. Ve vnější trubicí pak proudí vlastní plazmový plyn. Samotnou vnitřní trubici je v některých provedeních možno vyjmout (vyčistit, vyměnit). Plazmovým plynem bývá argon o průtokové rychlosti 12–17 L/min. Pomocný plyn má průtokovou rychlost srovnatelnou se vstřikováním vzorku, v rozmezí 0,8–1,0 L/min. Pomocným i nosným plynem může být též argon, nicméně různé kombinace plynů přinášejí různé výhody pro určité analýzy. Hrozí-li poškození křemenné trubice vzorkem, používají se alternativy vnitřní trubice z oxidu hlinitého, safíru nebo platiny. [18, 29]

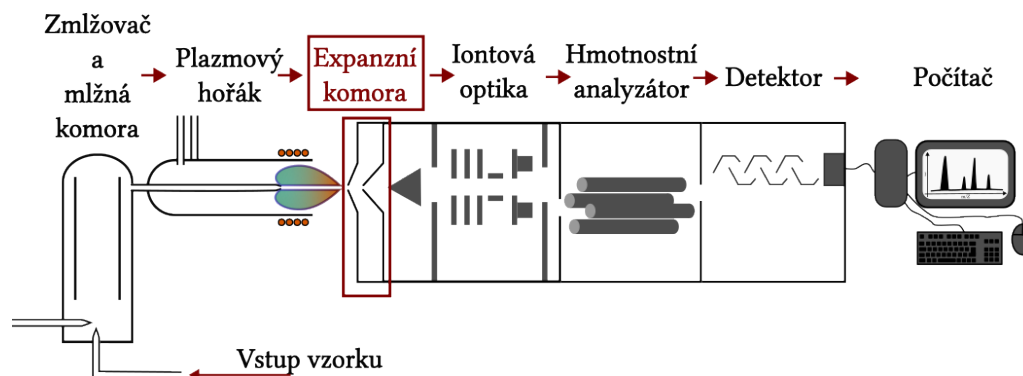


Obrázek 2.7: Schéma plazmového hořáku

Napětí zdroje cívky se pohybuje obvykle od 750 do 1500 W. Generovaný střídavý proud mával frekvenci 27 MHz, u novějších strojů se zavádí 40 MHz. Cívka následně vytváří elektromagnetické pole. Argon, plazmový plyn, je zažehnut jiskrou vysokého napětí a vzniklé plazma je udržováno na místě díky vytvořenému poli, neboli ionty argonu jsou indukčně svázané uvnitř. Mezi cívkou a plazmatem dochází k vytvoření kapacitní vazby s potenciálovým rozdílem 100–200 V. Toto elektrostatické propojení, ač je základem ICP, činilo velké problémy při vývoji ICP-MS kvůli následnému napojení hmotnostního spektrometru. Princip vzniku plazmatu je shodný pro ICP-MS i ICP-OES, ale vzhledem k samotné analýze je zapotřebí jiných parametrů plazmatu. Části tvořící ICP tedy nelze mezi druhy spektrometru vzájemně zaměnit. [18, 21, 30, 31]

Do vytvořeného plazmatu je vstříknut vzorek. Prolétá různými jeho částmi a dochází postupně k vysušení rozpouštědla, zplynění, atomizování a nakonec ionizování analytu. Ionty jsou dále vedeny do hmotnostního spektrometru. [18, 31]

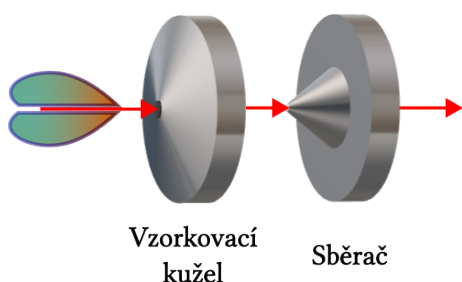
2.5 Expanzní komora



Obrázek 2.8: Vyznačení části ICP-MS o níž pojednává oddíl Expanzní komora

Ionty analytu vygenerované v plazmatu je třeba dopravit do hmotnostního spektrometru. Problematika tohoto propojení tkví v tom, že plazma je tvořeno za atmosférického tlaku, zatímco hmotnostní spektrometr pracuje v oblasti vysokého vakua (okolo 10^{-4} Pa). [31]

Ionty vytvořené v plazmatu jsou vháněny postupně skrze dva kovové kužely s otvory ve vrcholech. Kužely se rozšiřují směrem k iontové optice, jak je patrné z obrázku 2.8. Prostor mezi nimi se nazývá expanzní komora a je v něm pomocí mechanické vývěvy udržován tlak okolo 1–5 mbar (snížením tlaku v tomto rozpětí se zvyšuje citlivost na těžší ionty). Detailnější schéma expanzních kuželů je na obrázku 2.9.



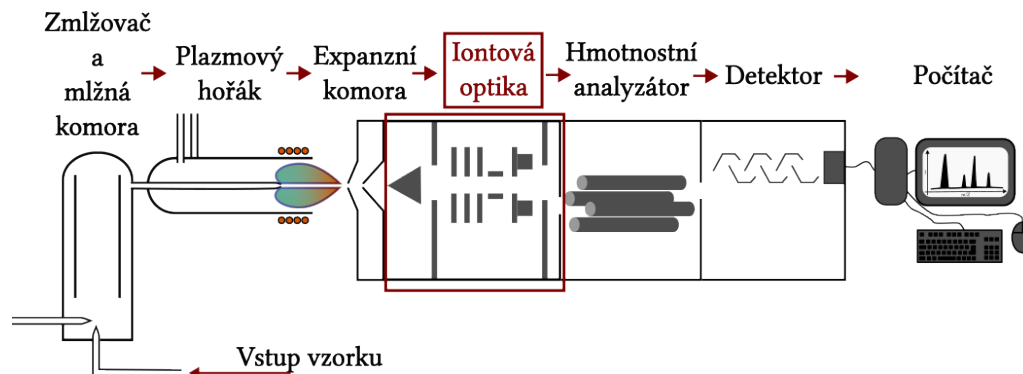
Obrázek 2.9: Schéma expanzních kuželů s vyznačením směru toku iontů

Zvýšení citlivosti na lehké i těžší ionty lze dosáhnout pomocí režimu chladného plazmatu. Napětí zdroje cívky je v tomto režimu menší (500–700 W), rychlost vstřikování vzorku je mírně vyšší (1,0–1,3 L/min) a tlak v expanzní komoře je vyšší. Dosáhne se tím také snížení teploty plazmatu a zmenšení interferencí způsobených argonem a jeho sloučeninami s možnými analyty (^{40}Ar s ^{40}Ca , $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ s ^{56}Fe a ^{38}ArH s ^{39}K). [31, 32]

Kužely se působením plazmatu zahřívají. Toto nežádoucí teplo je odváděno pomocí pláště expanzní komory. Plášť bývá z materiálu, který dobře vede teplo, takže obvykle z mědi či hliníku. Zároveň je aktivně chlazen vodou. [31, 32]

Vytvořená kapacitní vazba mezi cívkou a plazmatem způsobuje rozdílnost elektrického potenciálu plazmatu a vzorkovacího kužele, což vede ke vzniku pinch efektu, neboli zúžení svazku iontů jdoucího z plazmatu. Velikost efektu závisí na vlastnostech plazmatu a velikosti vzorkovacího kužele. Takovéto zúžení svazku může vést až ke srážkám shodně nabitých iontů, které mohou způsobit řadu problémů jako tvorbu dvojnásobně nabitých iontů nebo velké rozdíly v kinetické energii iontů. Rovněž mohou vznikat ionty vyražené ze vzorkovacího kužele, což zneprěsí analýzu a sníží životnost kužele. Aby se tento efekt omezil či zcela eliminoval, využívá se uzemnění v určité části cívky nebo uzemněný plášť okolo plazmatu, vyvažování oscilací uvnitř obvodu vysokofrekvenčního generátoru, anebo použití dvou vzájemně propojených cívek s opačně tvořeným elektromagnetickým polem. Ať je zvolena jakákoli cesta, cílem musí být nulový potenciál plazmatu. [31, 33]

2.6 Iontová optika



Obrázek 2.10: Vyznačení části ICP-MS o níž pojednává oddíl Iontová optika

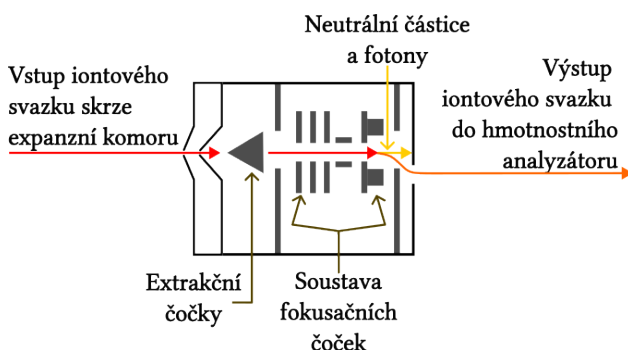
Na ústí expanzní komory (sbírající kužel) navazuje iontová optika, jak lze vidět na obrázku 2.10. Ta má za úkol fokusovat svazek iontů směrem k hmotnostnímu analyzátoru a to ideálně způsobem, který upřednostní ionty analytu a odstraní ze svazku tolik neanalytových částic (zejména z matrice), kolik je možné. Přesto se do hmotnostního analyzátoru dostává průměrně jen jeden ion z miliónu vytvořených v plazmatu. Způsob sestavení a nastavení iontové optiky ovlivňuje, které analyty a jiné složky ze vzorku budou vpuštěny do hmotnostního analyzátoru, a zároveň ovlivňuje stabilitu získaného signálu i pozadový šum přístroje. [34]

Tlak v iontové optice je oproti expanzní komoře dále snížen až na řádově 10^{-4} mbar pomocí turbomolekulární vývěvy. Takovéto snížení tlaku má za následek difuzi svazku. Vzhledem k malé velikosti a hmotnosti elektronů vůči iontům, jsou elektrony difundovány mnohem dál a svazek opouští. Zanechávají tak svazek s celkovým pozitivním nábojem. Uvnitř svazku tedy dochází k vzájemnému odpuzování a svazek se uspořádává dle velikosti iontů s nejtěžšími ve středu svazku a nejlehčími na jeho okraji. To je dáno vyšší kinetickou energií těžších iontů. [34]

Iontová optika sestává z jedné nebo více elektrostaticky kontrolovaných čoček. Nejedná se tedy o klasickou optiku, ale o sérii kovových komponent ve tvaru disků, válců, či sudů, na které je přivedeno napětí. Pro její konstrukci je nutno brát ohled na expanzní komoru i samotné ICP, aby byly zachovány parametry vedoucí k nulovému potenciálu plazmatu a tím i umenšení rozdílů v kinetické energii iontů, aby svazek zůstal celistvý. Pokud by expanzní komora a iontová optika nebyly dobře uzemněné, bylo by velmi těžké správně nastavit iontovou optiku, aby nedocházelo k úplnému ztracení některých analytů a ionty ve svazku měly vhodnou kinetickou energii pro vstup do hmotnostního analyzátoru. Zároveň je však třeba odseparovávat neanalytové složky. Neutrální částice a fotony způsobují v hmotnostním spektrometru nestabilitu signálu a zvyšují pozadový šum, čímž snižují schopnost detekce přístroje. Ionty matrice také zhoršují detekci a navíc způsobují zanášení jednotlivých částí iontové optiky a hmotnostního analyzátoru, čili přispívají k potřebě častější údržby. [34, 35]

Pro dosažení rovnoměrné odpovědi měřicího systému po celé měřené šířce hmotnostního spektra, je zapotřebí zajistit, aby ionty s nízkou hmotností nebyly vytlačeny těžšími ionty ven ze svazku. Za tímto účelem byly starší iontové optiky konstruovány tak, aby celý svazek směrem k hmotnostnímu analyzátoru významně urychlovaly. Nicméně vysoká kinetická energie iontů vstupujících do hmotnostního analyzátoru

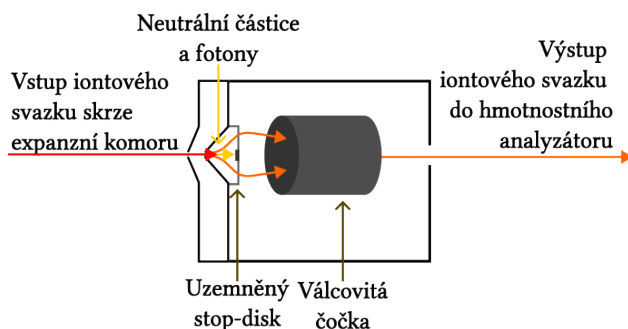
může způsobovat problémy s rozlišovacími schopnostmi systému, proto se v novějších optikách místo toho využívá extrakčních čoček. Tyto čočky jsou umístěny ihned za ústí expanzní komory (viz obrázek 2.11) a zajišťují vytahování iontů z ní pomocí elektrostatické síly. [34, 36]



Obrázek 2.11: Schéma multikomponentové iontové optiky s extrakčními čočkami a vyoseným vstupem do hmotnostního analyzátoru

deny do hmotnostního analyzátoru. Může se jednat pouze o mírný posun vstupu do hmotnostního analyzátoru vůči původní ose svazku. Tento případ je znázorněn na obrázku 2.11. Ve druhém případě dojde k separaci na discích. Kationty projdou úzkým otvorem v disku, ale ostatní částice, pohybující se na okraji svazku, se o disk zaráží. Rovněž se tím sníží množství procházejících fotonů. [34, 36, 37]

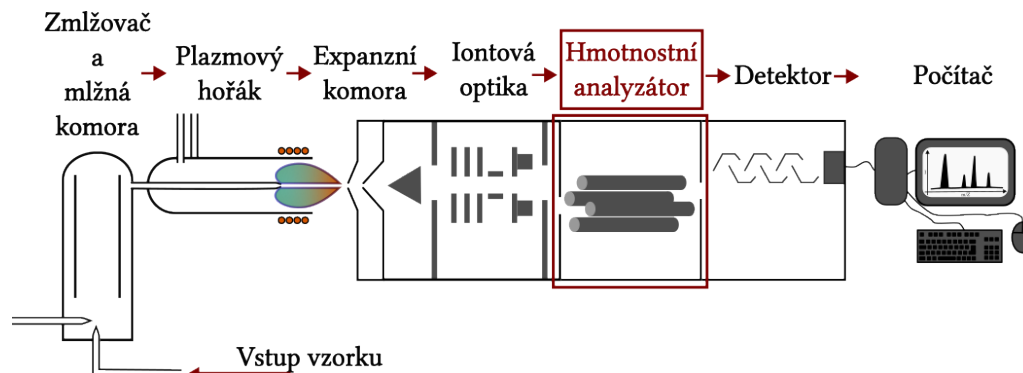
V dnešní době se nejčastěji sestává iontová optika z několika čoček, z nichž každá má specifický účel. V takovém případě lze volit napětí na každé čočce zvlášť. Iontové optiky sestavené tímto způsobem vykazují obvykle velmi nízký pozadový šum, obzvláště v kombinaci s vyoseným vstupem do hmotnostního analyzátoru. Je třeba mít na paměti, že z čím více samostatně nastavitelných komponent se iontová optika sestává, tím více proměnných musí být optimalizováno pro analýzu nového typu vzorku. Tuto optimalizaci samozřejmě usnadňuje počítačové řízení a příslušné programy, které mimo jiného umožňují si určitá nastavení uložit pro obdobný typ vzorku analyzovaný v budoucnu. [34, 38]



Obrázek 2.12: Schéma jednokomponentové iontové optiky s válcovitou čočkou a stop-diskem

Novějším přístupem je konstrukce iontové optiky znázorněná na obrázku 2.12. Sestává z pouze jedné válcovité čočky a uzemněného stop-disku uprostřed výstupu ze sbírajícího kužele. Napětí na čočce se během analýzy dynamicky mění (ve shodě s hmotnostním analyzátozem), aby umožnilo postupný průchod spektru analytů z jednoho vzorku a zároveň zajistilo minimální průchod matrice. Uzemněný stop-disk představuje fyzickou bariéru pro fotony a neutrální částice. Takto sestavená iontová optika sice vykazuje mírně vyšší pozadový šum oproti multikomponentové iontové optice, nicméně poskytuje dlouhotrvající stabilitu při analyzování komplexních (přírodních) vzorků a je nejefektivnější při souběžné analýze nízko- a vysokohmotnostních kationtů. [34, 39]

2.7 Hmotnostní analyzátor



Obrázek 2.13: Vyznačení části ICP-MS o níž pojednává oddíl Hmotnostní analyzátor

Na iontovou optiku navazuje hmotnostní analyzátor (viz obrázek 2.13), který je srdcem celého ICP-MS. Jeho cílem je separovat vcházející ionty dle poměru hmotnosti ku náboji, značeného m/Z . Zároveň také musí oddělit neanalytové složky jako matrix, rozpouštědlo a ionty vzniklé pomocí argonu. Uvnitř hmotnostního analyzátoru je udržované vakuum pomocí další turbomolekulární vývěvy na tlaku řádově 10^{-6} mbar. Existuje více způsobů, jak takového rozdělení docílit, představení čtyř hlavních, komerčně dostupných, druhů hmotnostního analyzátoru následuje v odstavcích níže. Jedná se o kvadrupólový hmotnostní analyzátor, dvouohniskový sektorový hmotnostní analyzátor, hmotnostní analyzátor doby letu a hmotnostní analyzátor s kolizní/reakční celou. [34, 40]

2.7.1 Kvadrupólový hmotnostní analyzátor

Prvním instalovávaným do ICP-MS a dodnes nejvíce používaným je kvadrupólový hmotnostní analyzátor. Tvoří jej čtyři shodné hyperbolické či válcovité tyče z nerezové oceli či molybdenu, někdy pokryté vrstvou keramiky. Při použití do ICP-MS mívají průměr okolo 1 cm a délku od 15 do 20 cm. Na jeden pár protiležících tyčí je přivedeno stejnosměrné napětí a na druhý pár vysokofrekvenční (2–3 MHz) střídavé napětí. Dle konkrétních napětí je umožněno jednomu druhu iontů (z hlediska poměru m/Z) projít kvadrupólem (uprostřed tyčí) do detektoru, zatímco jiné ionty jsou z této oblasti odpuzeny. Trajektorie daného druhu iontů uvnitř tyčí je spirálovitá, což je znázorněno na obrázku 2.14. Změnou napětí lze analyzovat další druh iontů, až se postupně proskenuje celé žádané spektrum. [40, 41]



Obrázek 2.14: Schéma kvadrupólového hmotnostního analyzátoru s vyznačenou trajektorií letu analyzovaný iontů

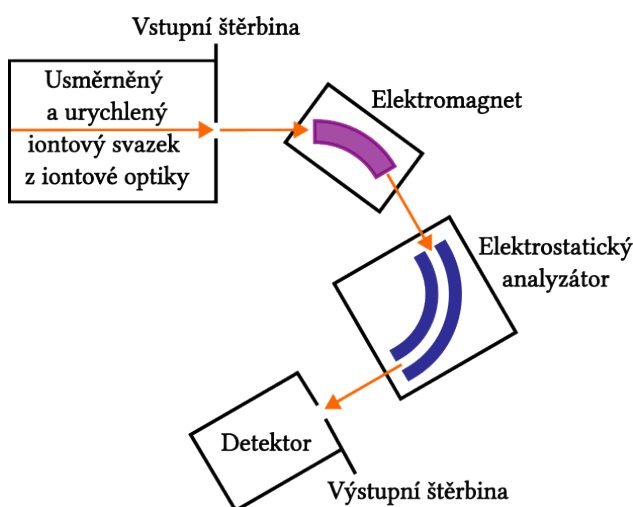
Teoreticky lze zvládnout proskenovat spektrum o 300 hmotnostních jednotkách (amu) za 0,1 s, ovšem skenování reálných vzorků trvá výrazně déle. V praxi duplicitní stanovení 25 prvků s dobrou přesností zabere čas okolo 2 minut. Rozlišení kvadrupólových analyzátorů

bývá 0,7 – 1,0 amu. Schopnost dobře separovat ionty dle poměru m/Z je dána stabilitou iontů při průchodu kvadrupólem. Na stabilitu iontů má přímý vliv mnoho faktorů: rozměry a tvar tyčí, frekvence zdroje napětí, hodnoty používaného napětí, kvalita vakua, kinetická energie a směr iontů na vstupu i při výstupu z kvadrupólu. [40, 42]

Pro zlepšení rozlišovacích schopností existují korekční rovnice, lze využít technologie studeného plazmatu nebo vylepšení separování matrice. Přesto se nelze zcela vyhnout interferencím s argonem, rozpouštědlem či vzorkem u prvků k tomu náchylným. Za prvky náročné v tomto ohledu lze považovat zejména draslík (^{39}K interferuje s ^{38}ArH tvořeným v argonovém plazmatu), vápník (^{40}Ca interferuje s ^{40}Ar), vanad (^{51}V interferuje s $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$), chrom (^{52}Cr interferuje s $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$), železo (^{56}Fe interferuje s $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$), arsen (^{75}As interferuje s $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cr}$) a selen (^{80}Se interferuje s $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$), obzvláště jsou-li obsaženy ve složitých maticích. [42, 43]

2.7.2 Dvouhnikový sektorový hmotnostní analyzátor

Dvouhnikový sektorový hmotnostní analyzátor byl vyvinut právě z důvodu nedostatečného rozlišení kvadrupólového pro analýzu prvků náchylných k nežádoucím interferencím. Sektorový hmotnostní analyzátor se skládá ze sektorů magnetického a/nebo elektrostatického v libovolné kombinaci, oddělených štěrbinami. Existuje několik možných uspořádání. [42]



Obrázek 2.15: Schéma reverzního Nierova-Johnsonova dvouhnikového sektorového hmotnostního analyzátoru

tory zakřivené též směrem, magnetický o 60° a elektrostatický o 90° . Změna polarity elektrického pole v opačnou vede k „zastavení“ analyzované hmoty, během kterého lze změnit jiné parametry, což umožňuje oddělení měření různých analytů v jednom vzorku (čistší získané spektrum). [42, 44, 45]

Skenování dvouhnikovým sektorovým hmotnostním analyzátozem se příliš nehodí k nezacíleným a rutinním analýzám nebo analýzám mnoha analytů, kvůli obvykle dlouhé době takové analýzy. Nicméně již existují i urychlené dvouhnikové sektorové hmotnostní analyzátozem, které se dokáží rychlostí analýzy rovnat kvadrupólovým analyzátozem. Všechny dvouhnikové analyzátozem však vykazují

V dnešní době se nejčastěji používá dvouhnikové uspořádání v Nierově-Johnsonově geometrii a to buď standardní (nejprve sektor elektrostatický, poté magnetický) nebo reverzní (magnetický sektor následovaný elektrostatickým). Schéma reverzního Nierova-Johnsonova dvouhnikového sektorového hmotnostního analyzátozem je na obrázku 2.15. Oba sektory jsou zakřivené a separují složky dle jejich schopnosti změnit směr v daném poli. Magnetický sektor zakřivuje dráhu iontů v závislosti na jejich náboji i hmotnosti, zatímco elektrostatický sektor rozdělí ionty pouze podle náboje. V Nierově-Johnsonově geometrii jsou oba sektory

vysokou citlivost a nízké hodnoty pozadí, což vede k nízkým detekčním limitům, obzvláště u těžkých prvků. Vysoká rozlišovací schopnost (přesnost) tohoto typu analyzátoru umožňuje izotopové analýzy. [42, 44, 45]

2.7.3 Hmotnostní analyzátor doby letu

Nejmladším druhem hmotnostního analyzátoru z hlediska komerčního zabudování do ICP-MS je analyzátor doby letu (TOF, z „time-of-flight“). Nicméně technologie TOF byla vyvinuta a popsána již více než 50 let před tím, než se jí povedlo implementovat do ICP-MS. Výjimečné na této technologii je, že je možné provést analýzu všech iontů vytvořených z jednoho vzorku najednou. Díky tomu umožňuje rychlou víceprvkovou analýzu, což je extrémně výhodné, je-li k dispozici pouze malé omezené množství vzorku nebo se k ionizaci používá takový způsob, při němž jsou ionty tvořeny rychle a po krátkou dobu (například laserová ablace a elektrotermální vaporizace). Zároveň je díky tomu možné dosáhnout vysoké přesnosti při poměrových analýzách jako je zjišťování vzájemného poměru izotopů ve vzorku či používání metody vnitřního standardu (díky které lze dosáhnout vyšší přesnosti analýzy). [46, 47]

Ionty vcházející do TOF analyzátoru jsou nejprve urychleny pomocí napětí, čímž je jim předána energie závisící na jejich náboji. Trvá-li urychlování dostatečně dlouho, tedy dokud všechny ionty neopustí zdroj, dosáhnou všechny stejně nabitě ionty shodné kinetické energie. Ta je přímo závislá na hmotnosti iontu a druhé mocnině jeho rychlosti. Lehčí ionty se stejnou kinetickou energií budou tedy rychlejší než ionty s vyšší hmotností. Letem v evakuovaném válci o pevně dané délce, zakončeném detektorem, se proto na základě rozdílné doby letu rozseparují podle hmotnosti. Vzhledem ke způsobu získávání kinetické energie je docíleno kýženého rozdělení iontů dle poměru jejich hmotnosti a náboje m/Z v závislosti na době letu analyzátozem. [46, 47]

Válec analyzátoru může být vůči svazku z plazmatu orientován kolmo nebo ve stejné ose. Je-li orientován kolmo, bývá urychlující napětí pulzující s frekvencí v řádu kilohertz, aby se dosáhlo rozdělení iontového svazku na části, pro které lze následně zajistit vstup do letového válce ve stejný moment. Navazuje-li válec na iontový svazek v ose, je stejného efektu docíleno pomocí elektrodové mřížky, která slouží jako vstupní brána, jež se uzavírá odpuzováním iontů a znovu otevírá jejich propouštěním. V obou geometriích lze nalézt ještě další prvky, obdobné jako prvky v iontové optice, které zajišťují přesnou dráhu letu částí svazku. [46, 47, 48]

Citlivost TOF analyzátorů bývá oproti nejmodernějším kvadrupólovým analyzátorům významně nižší. Naproti tomu jejich rozlišovací schopnosti bývají mírně vyšší, ačkoli se stále nemohou rovnat rozlišovacím schopnostem dvouohniskových sektorových analyzátorů. Hlavní výhodou TOF analyzátorů ovšem zůstává možnost rychlé víceprvkové analýzy bez významných rozdílů v kvalitě získaných dat. [46, 49, 50]

2.7.4 Hmotnostní analyzátor s kolizní/reakční celou

Hmotnostní analyzátor s kolizní/reakční celou je ze zmíněných analyzátorů nejmladší z hlediska vývoje technologie samotné. Původně byl navržen pro použití v hmotnostních analýzách organické chemie, aby vytvořením dceřiných molekul

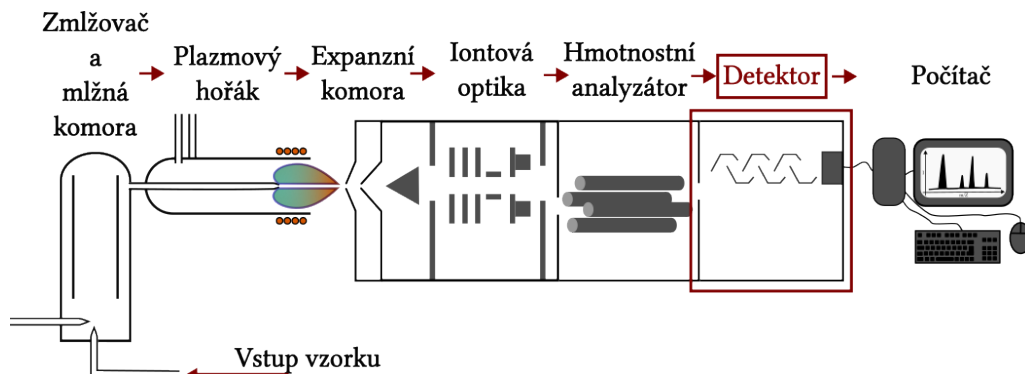
potvrdil strukturu mateřské molekuly. Při použití v ICP-MS pomáhá proti zhoršení výsledků analýzy vlivem tvoření nežádoucích interferenčních iontů v argonovém plazmatu, zmíněných výše. [43, 51]

Jedná se o klasický kvadrupólový hmotnostní analyzátor, kterému předchází právě samotná kolizní/reakční cely, jež navazuje na iontovou optiku. Kolizní/reakční cely bývají multipól (kvadrupól, hexapól nebo oktapól), na který je přiváděno vysokofrekvenční střídavé napětí, které neslouží k separaci iontů dle hmotnosti, ale pouze k jejich usměrnění. Do této cely je vpouštěn kolizní/reakční plyn (obvykle vodík nebo helium), se kterým se ionty srážejí a některé reagují. Díky těmto reakcím může být analyt přeměněn na ion, který již nebude s ničím interferovat, anebo zreagují neanalytové interferující ionty na ionty neškodné pro analýzu. Záleží při tom na konkrétní situaci dle analytu. Například draselný kation $^{39}\text{K}^+$ nebude s vodíkem H_2 v cele nijak reagovat. S ním interferující kation z plazmatu $^{38}\text{ArH}^+$ s vodíkem zreaguje na H_3^+ a Ar, které společně s $^{39}\text{K}^+$ postoupí dále do kvadrupólového hmotnostního analyzátoru, kde již interferovat nebudou. [43, 51, 52]

Nicméně probíhající reakce, obzvláště reakce sekundární, jsou často složitější a mohou vést k řadě jiných, opět nevhodně interferujících, molekul a iontů. Ty je poté třeba odseparovat, čehož lze dosáhnout na základě rozdílné kinetické energie či hmotnosti. Separace dle kinetické energie se využívá u kolizních/reakčních cel z vyšších multipólů (hexa- a okta-). Dosáhne se jí díky mírnému rozdílu potenciálu kolizní/reakční cely a následného hmotnostního analyzátoru, který zapříčiní, že produkty reakcí se do něho již nedostanou. Oproti nezreagovaným iontům mají totiž nižší kinetickou energii a jsou z kolizní/reakční cely vyvedeny jako odpad. Tento způsob odseparování funguje dostatečně pouze při použití méně reaktivních kolizních/reakčních plynů, tedy vodíku, helia a xenonu. [43, 52]

U kvadrupólových kolizních/reakčních cel se používá separace dle hmotnosti, která u vyšších multipólů není možná. Kvadrupólové cely mají významně lépe definované oblasti stability. Tyto cely díky tomu mohou fungovat také jako hmotnostně selektivní filtr. Separace dle hmotnosti umožňuje používání i reaktivnějších kolizních/reakčních plynů jako je amoniak nebo methan. Použití těchto plynů je efektivnější z hlediska odstraňování interferencí právě díky jejich vyšší reaktivitě. Optimalizací elektrického pole kvadrupólové cely lze zabránit nežádoucím reakcím, které by mohly vést k novým interferencím a změnu nastavení je možné provádět i během analýzy. Takové cely se nazývají dynamické reakční. [43, 52]

2.8 Detektor

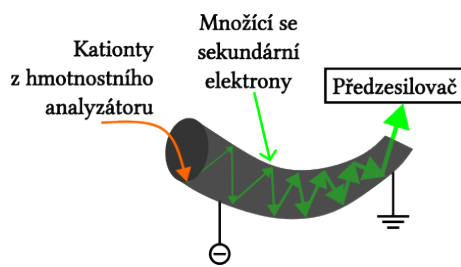


Obrázek 2.16: Vyznačení části ICP-MS o níž pojednává oddíl Detektor

Rozseparované ionty z hmotnostního analyzátoru jsou vedeny na detektor, který zajišťuje vytvoření elektrického pulsu v reakci na dopad iontu. Tyto elektrické pulsy jsou poté sbírány, sčítány a vyhodnocovány systémem. Množství pulsů odpovídá kvantitativnímu výskytu iontu ve vzorku. Kvalitativní určení iontu vychází z aktuálního nastavení hmotnostního analyzátoru a známé kalibrace či za pomoci standardů. Výsledkem je hmotnostní spektrum, čárový graf závislosti množství iontů (absolutní či relativní) na jejich poměru m/Z . Umístění detektoru ve schématu ICP-MS je znázorněno na obrázku 2.16. Mezi dříve hojně užívané detektory do ICP-MS patří elektronový násobič, byl-li nízký počet sbíraných iontů, a Faradayův pohár, pokud počet dopadajících iontů byl velký. V dnešní době se ICP-MS používá zejména ke stanovování stopových množství analytu. Pro toto použití slouží detektory s aktivním filmovým násobičem neboli diskretním dynodovým elektronovým násobičem. Pokud se nejedná o stopovou analýzu, používá se jako detektor jednoduchá kovová elektroda nebo stále Faradayův pohár. [53]

2.8.1 Elektronový násobič

Princip elektronového násobiče, znázorněný na obrázku 2.17, je podobný jako fotonásobiče například v ICP-OES. Místo jednotlivých dynod, ze kterých dopadající fotony vyrážejí elektrony, je však skleněný kužel s otevřenými konci (podobný například jednoduchému lesnímu rohu) pokrytý zevnitř polovodičovým materiálem. Ionty dopadající na polovodičovou vrstvu zajistí vyražení sekundárních elektronů, které putují kuželem, až dojde k jejich opětovnému nárazu do polovodičové vrstvy a vyražení nových sekundárních elektronů. Každý náraz generuje jeden nebo více elektronů, takže postupně se jejich množství zvyšuje. Při detekci kationtů je vstup do kužele udržován v záporném potenciálu a výstup z něho je uzemněn. Tím je zajištěn potenciálový gradient, který urychluje nově vznikající elektrony dále do kuželu. [53]

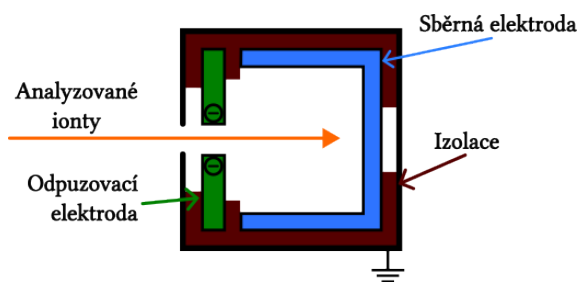


Obrázek 2.17: Schéma elektronového násobiče

Jeden ion díky kuželu způsobí diskretní elektrický puls o síle několika miliónů elektronů [54]. Tento puls je detekován předzesilovačem, který se nachází za výstupem z kuželu. Signál z předzesilovače putuje do digitálního diskriminátoru a poté do čítacích obvodů, které započítají pouze puls nad určitou prahovou úrovní. Tím se vyloučí falešné pulsy způsobené nežádoucími samo-emisemi elektronů v kuželu nebo fotony (zbloudilými z plazmatu či vzniklými po srážce iontů s komponenty hmotnostního analyzátoru). Čítací systém nezvládne reagovat na nový puls dokud ten předchozí nezaznamená, což způsobuje mrtvou dobu. Mrtvá doba tohoto typu detektoru se obvykle pohybuje od 30 do 50 ns. [53, 54]

2.8.2 Faradayův pohár

Faradayův pohár, nebo též Faradayova sonda, je v podstatě vylepšením jednoduché kovové elektrody. Ionty dopadající na elektrodu vytváří elektrický proud, který je měřen ampérmetrem. Velikost tohoto proudu je pak přímo úměrná četnosti dopadajících iontů. Nicméně ionty mohou dopadem na elektrodu způsobit vyražení sekundárních elektronů z jejího povrchu a tím zvýšit celkový změřený proud, čímž přímá úměrnost již nebude platit. Proto obsahuje Faradayův pohár navíc záporně nabitou elektrodu, jejíž účelem je vyražené sekundární elektrony odpuzováním vrátit zpět na elektrodu sběrnou. Se-



Obrázek 2.18: Schéma Faradayova poháru

Všechny tři komponenty bývají vyrobeny z nerezové oceli a izolace mezi nimi je obvykle teflonová nebo keramická [55]. Schéma Faradayova poháru je na obrázku 2.18. [53, 54, 56, 57]

U Faradayova poháru není možné přesně řídit vložené napětí, což znemožňuje její použití pro stopové analýzy. Nejnižší četnosti dopadajících iontů, pro které může Faradayův pohár fungovat jako detektor jsou v řádu 10^4 impulsů za sekundu. Jako samostatný detektor do ICP-MS se proto příliš nehodí, ale je možné jej používat společně s elektronovým násobičem nebo diskretním dynodovým elektronovým násobičem pro rozšíření dynamického rozsahu detektoru, viz níže. [53, 54]

2.8.3 Diskretní dynodový elektronový násobič

Diskretní dynodový elektronový násobič, též zvaný aktivní filmový násobič, funguje obdobně jako elektronový násobič popsany výše. Je zastoupen na obrázku 2.16. K násobení počtu elektronů jsou ovšem použity jednotlivé dynody, nikoli celý kužel. Pro eliminaci šumu způsobeného především neutrálními částicemi bývá posazen mimo osu svazku iontů jdoucích z hmotnostního analyzátoru. Ionty jsou ze svazku usměrněny na první dynodu díky jejímu nabití. Z dynody dopadem emitují sekundární elektrony, které jsou vedeny na další dynodu pomocí elektronové optiky. Na druhé a každé další dynodě pak dopadem přicházejících elektronů dojde k vyražení více sekundárních elektronů, čímž se počet elektronů v pulsu zvyšuje. Na konci

násobiče se nachází sběrná anoda. Díky použitým materiálům a způsobu množení elektronů bývá tento typ detektoru citlivější než kuželový elektronový násobič. [53, 58]

Lineární dynamický rozsah samotného diskrétního dynodového elektronového násobiče je okolo pěti řádů. To znamená, že výsledné získané množství daného iontu ve vzorku je možné zjistit lineární kalibrací jen na rozsahu pěti řádů, například od jednotek ppt (počet částic na bilión – 10^{12}) do stovek ppb (počet částic na miliardu – 10^9), vně tohoto rozsahu se získaná data nebudou chovat lineárně. Ke zlepšení dynamického rozsahu lze využít několika metod. Pokud je obsah analytů ve vzorku zhruba známý, lze pro přesné určení využít metody filtrování iontového svazku. Napětí na některé součásti iontové optiky či hmotnostního analyzátoru se v takovém případě navolí mimo optimum, čímž dojde ke ztrátě části iontového svazku a tedy k „naředění“ iontů žádaného analytu tak, aby jeho množství již bylo v požadovaném rozsahu. Druhou metodou je zapojení více různých detektorů, například některého elektronového násobiče pro nízké iontové výskyty a Faradayova poháru pro ty vyšší. Nevýhodou tohoto přístupu je, že iontový svazek může jít fyzicky pouze do jednoho detektoru, je tedy třeba mezi nimi přepínat v průběhu analýzy. Změna cílového detektoru si ovšem vyžádá několik sekund na stabilizaci, což prodlužuje dobu měření a znemožňuje měření přechodných signálů. Třetí možností je použití pouze jednoho detektoru, ale jak v analogovém režimu (kontinuální měření), tak i v digitálním (pulsním) režimu. Digitální měření zajistí vysokou citlivost pro změřené málo koncentrovaných iontů a analogový mód umožní změřené více koncentrovaných iontů. Je možné jednoduše celé spektrum oskenovat v jednom módu a poté ve druhém, tedy provést dvě analýzy. Zjevná nevýhoda je dlouhý čas k tomu potřebný, výhodou však je, že není třeba předem znát, který mód má být použit. Obdobně lze první sken využít pouze ke zjištění, kdy (na které ionty) bude třeba použít který mód. Ve druhém skenování se pak mód detektoru rychle mění díky změně vkládaného napětí na optimální pro právě analyzovaný ion. Díky systémovému řízení to opět nezatěžuje obsluhu spektrometru, ale s časem potřebným k zanalyzování vzorku tento způsob nepomůže. Čas potřebný na analýzu je zvláště rozhodující, pokud je zdroj vzorku krátkodobý. K tomu dochází při elektrotermální vaporizaci, laserové ablaci nebo při přímém vstříkovaní malého množství vzorku. [38, 53, 59]

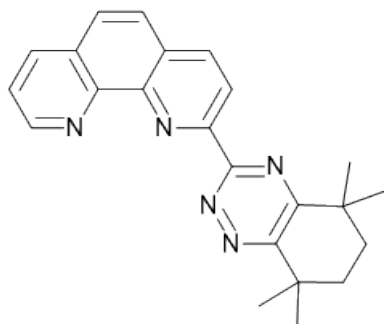
K vyřešení problémů z předchozího odstavce byl vyvinut diskrétní dynodový detektor s duálním módem. Za pomoci tohoto detektoru lze během jednoho měření získat jak analogová, tak digitální data o vzorku. Digitální signál je získáván klasicky na konci dynodového násobiče a analogový signál je sbírán z prostřední dynody. Pokud se sebraný signál na prostřední dynodě dostatečně silný a překročil prahovou úroveň, je vyhodnocen analogově. Je-li jeho síla pod prahovou hranicí, je jako puls vyhodnocen na konci dynodové kaskády. Obvyklá je linearita pulsního módu od 0 do 10^6 impulsů za sekundu a analogového od 10^4 do 10^9 impulsů za sekundu. Nicméně pro každý mód bývá sklon kalibrační křivky mírně odlišný, takže pro získání celkové linearity je třeba udělat křížovou kalibraci pomocí oblasti vhodné pro oba módy. Poté již má následné měření zajištěný lineární dynamický rozsah na úrovni devíti řádů. Diskrétní dynodový detektor s duálním módem proto umožňuje změřené nízkých koncentrací analytů vedle vysokých koncentrací jiných analytů z téhož vzorku během pouze jednoho měření. [53, 60]

Kapitola 3

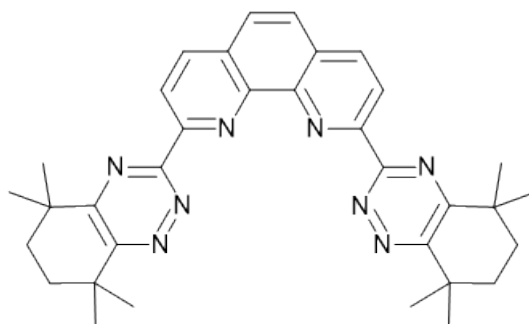
Metodologie

3.1 Použité chemikálie a přístroje

Extrakce byla prováděna pomocí dvou N-donorových činidel: CyMe₄-TPhen (viz obrázek 3.1) a CyMe₄-BTPhen (viz obrázek 3.2). Činidlo CyMe₄-TPhen (molární hmotnost 369 g/mol) bylo syntetizováno Dr. Frankem Lewisem z Northumbria University, Velká Británie, s čistotou 99 %. Činidlo CyMe₄-BTPhen (molární hmotnost 558 g/mol) pocházelo od dodavatele Technocomm z Velká Británie s čistotou 99 %. Ostatní použité chemikálie jsou zaneseny do tabulky 3.2. Voda byla používána destilovaná a demineralizovaná.



Obrázek 3.1: Strukturální vzorec sloučeniny CyMe₄TPhen: 2-(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydrobenzo[1,2,4]-triazin-3-yl)-1,10-fenantrolin



Obrázek 3.2: Strukturální vzorec sloučeniny CyMe₄BTPhen: 2,9-bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydrobenzo[1,2,4]-triazin-3-yl)-1,10-fenantrolin

Použité přístroje jsou zaneseny do tabulky 3.1.

Tabulka 3.1: Použité přístroje

| Přístroj | Typ | Výrobce |
|-----------------------------|----------------|--------------------------------|
| Analytické váhy | SA 210D | Sciencetech, Anselma-Industrie |
| Centrifuga | EBA 20 | Hettich |
| ICP-MS | 7500a | Agilent Technologies |
| Třepačka | Multi Reax | Heidolph |
| Výrobní stanice na demivodu | Direct-Q® 3 UV | Millipore |

Tabulka 3.2: Použitá rozpouštědla a soli kovů

| Název | Vzorec | Čistota | Výrobce |
|---------------------------------|--|----------------------------|-------------------------|
| Cyklohexanon | $(\text{CH}_2)_5\text{CO}$ | $\geq 99\%$, ACS reagent | Sigma-Aldrich |
| 65% kyselina dusičná | HNO_3 | p. a. | Lach-ner |
| Superčistá 69% kyselina dusičná | HNO_3 | max 1,0 ppb kov. příměsí | Carl Roth |
| Dusičnan chromitý | $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | p. a. | Lachema n.p. (Chemapol) |
| Dusičnan kadmennatý | $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | $\geq 99,0\%$, p. a. | Lachema n.p. (Chemapol) |
| Dusičnan měďnatý | $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | $\geq 98\%$, čistý | Carl Roth |
| Dusičnan nikelnatý | $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | p. a. | PENTA |
| Dusičnan sodný | NaNO_3 | p. a. | Lachema n.p. |
| Dusičnan stříbrný | AgNO_3 | p. a. | Lachema n.p. (Chemapol) |
| Dusičnan ytřitý | $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 99,8 %, trace metals basis | Aldrich |
| Dusičnan zinečnatý | $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 98,0 %, p. a. | Lachema n.p. |
| Dusičnan železitý | $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | p. a. | PENTA |

3.2 Postup práce

3.2.1 Příprava vzorků

Z 65% kyseliny dusičné byl pomocí destilované vody vytvořen zásobní roztok 4M kyseliny dusičné tak, že pomocí odměrného válce bylo odměřeno 27,7 ml 65% kyseliny dusičné a toto množství bylo ve 100ml odměrné baňce doplněno po rysku destilovanou vodou. Dále bylo z tohoto 4M roztoku kyseliny dusičné odpipetováno 0,125 ml do 50ml odměrné baňky, v níž po doplnění po rysku destilovanou vodou vznikl zásobní roztok 0,001M kyseliny dusičné.

Pomocí analytických vah byly naváženy soli kovů a rozpuštěny ve 20,0 ml 0,001M kyseliny dusičné. Navážky byly voleny tak, aby bylo po desetinasobném zředění docíleno koncentrace daného kovu blízké složení PUREXU (tabulka 1.1). Bez této volby by nebylo možné provést srovnání s již existujícími pracemi. Výsledné navážky solí a získané koncentrace kovů, po následném desetinasobném zředění popsaném dále, jsou zaneseny do tabulky 3.3.

Tabulka 3.3: Navážky solí kovů do 20 ml 0,001M HNO₃ a získané koncentrace kovů po desetinasobném zředění

| Kov | Navážka soli kovu [g] | Koncentrace kovu [g/L] |
|-----|-----------------------|------------------------|
| Cr | 0,1476 | 0,0959 |
| Fe | 2,7550 | 1,9041 |
| Ni | 0,0469 | 0,0473 |
| Cu | 0,0160 | 0,0210 |
| Zn | 0,0197 | 0,0216 |
| Y | 0,0825 | 0,0958 |
| Ag | 0,0038 | 0,0121 |
| Cd | 0,0091 | 0,0166 |

Roztoky s požadovanou koncentrací kovů a různou koncentrací kyseliny dusičné byly připraveny následovně: do výsledných 30 ml roztoku bylo odpipetováno vždy 3,000 ml roztoku kovů (desetinasobná koncentrace kovů v 0,001M HNO₃) a doplněno 0,001M, 4M kyselinou dusičnou a destilovanou vodou, objemová kontrakce byla zanedbána. Pro získání roztoku v 0,001M HNO₃ (dále jen 0,001M vzorek, ostatní koncentrace obdobně) bylo přidáno 27 ml 0,001M HNO₃. K získání 0,01M vzorku bylo připipetováno 0,0742 ml 4M HNO₃ a přilito 26,9 ml vody. 0,1M vzorek byl získán připipetováním 0,749 ml 4M HNO₃ a doředěním 26,3 ml vody. 0,5M vzorek byl připraven odpipetováním 3,750 ml 4M HNO₃ a dolitím 23,3 ml vody. Dále byl připraven 1M vzorek pomocí odpipetování 7,500 ml 4M HNO₃ a doředěním pomocí 19,50 ml vody. Poslední 2M vzorek byl připraven odměřením 15,00 ml 4M HNO₃ a 12,00 ml vody. Tím byla získána řada 0,001M, 0,01M, 0,1M, 0,5M, 1M, 2M vzorků kovů, jejichž koncentrace jsou v tabulce 3.3.

V polovině (15,0 ml) každého z roztoků vzorků byl rozpuštěn dusičnan sodný, aby výsledná iontová síla této nové řady vzorků byla stejná. Iontová síla byla počítána z vlivu iontů H⁺, NO₃⁻ a Na⁺ z HNO₃ a NaNO₃, ostatní byly zanedbány. Navážky NaNO₃ byly postupně 2,5487 g, 2,5376 g, 2,4230 g, 1,9141 g, 1,2751 g a 0 g do 0,001M, 0,01M, 0,1M, 0,5M, 1M, 2M roztoků. Iontová síla nově vzniklé řady vzorků díky tomu činila 2,00.

3.2.2 Extrakce

Na analytických vahách bylo naváženo 0,0567 g činidla CyMe₄-BTPPhen a dále 0,0370 g činidla CyMe₄-TPhen. Každé extrakční činidlo bylo rozpuštěno v 10 ml cyklohexanonu. Tím byly získány 0,01M roztoky těchto činidel.

Do uzavíratelných 5ml zkumavek bylo odpipetováno vždy 0,800 ml extrakčního činidla a 0,800 ml vzorku. Každý ze vzorků byl použit pro extrakci oběma činidly, tedy vznikly 4 řady po 6 extrakčních zkumavkách. Zkumavky byly umístěny do třepačky. Třepačka byla nastavena na 1800 otáček za minutu a vzorky v ní byly třepány po dobu 60 minut. Teplota v laboratoři během extrakce byla přibližně 26–27 °C.

Po ukončení třepání byly vzorky centrifugovány pro lepší oddělení fází. Centrifuga byla nastavena na 5000 otáček za minutu a běžela po dobu 5 minut. Následně byla ze zkumavek odebrána organická fáze, aby bylo zabráněno další extrakci.

3.2.3 Analýza

Pro účely promývání v průběhu analýzy, rozředění vzorků před analýzou a jako blanky (čisté roztoky bez analytů) byla připravená 2% kyselina dusičná. Bylo odměřeno 42,0 ml 69% superčisté kyseliny dusičné a 1960,0 ml demineralizované vody.

Každý ze vzorků po extrakci byl 1000-krát naředěn, aby množství kovů bylo dostatečně sníženo a nehrozilo zanesení přístroje. Z vodné fáze po extrakci bylo odpipetováno 10,00 μL a naředěno 10,00 ml 2% kyseliny dusičné. Shodně byly naředěny roztoky sloužící jako standardy (náhodně vybrány z řad vzorků připravených před extrakcí): standard 1 z 0,001M vzorku bez NaNO₃, standard 2 z 0,5M vzorku s NaNO₃ a standard 3 z 2M vzorku (do něho nebyl NaNO₃ přidán ani v jedné řadě).

Pomocí autosampleru byly vzorky vpouštěny do ICP-MS a analyzovány. Komponenty a nastavení použitého ICP-MS byly následující: peristaltická pumpa (0,3 otáček za sekundu), pneumatický zmlžovač se sacím účinkem v soustředném postavení, Scottova mlžná komora, plazmový hořák (výkon cívky 1550 W), multikomponentová iontová optika, hyperbolický kvadrupólový hmotnostní analyzátor (bez kolizního plynu) a diskretní dynodový elektronový násobič s proměnným režimem dle koncentrace analytu. Jako plazmový i nosný plyn sloužil argon, průtok nosného plynu byl 1,12 L/min. Měřeno bylo množství signálů pocházejících od přítomnosti nuklidů ⁵³Cr, ⁵⁶Fe, ⁶⁰Ni, ⁶³Cu, ⁶⁶Zn, ⁸⁹Y, ¹⁰⁷Ag, ¹¹¹Cd. Tyto izotopy byly voleny tak, aby měření nebylo zatíženo izobarickými interferencemi.

Jelikož během analýzy došel argon, muselo dojít ke zhasnutí a znovu zažehnutí plazmatu po vyměnění tlakové láhve. Aby byla data co nejméně zatížena touto změnou, byly všechny standardy měřeny na začátku celé analýzy a na jejím konci. Změřená data byla porovnáována vždy se standardy naměřenými v témž zážehu plazmatu. Měření v každém zážehu začínalo i končilo proměřením blanku, který byl rovněž zařazen po každé trojici standardů či vzorků.

3.3 Zpracování výsledků

Sledovanou veličinou vyjadřující míru extrakce byl distribuční koeficient D , tedy poměr koncentrace kovu vyextrahovaného do organické fáze c_{org} ku koncentraci kovu zbylého ve vodné fázi c_{aq} . Vzhledem k tomu, že objem obou fází vstupujících do extrakce byl shodný $V = 0,800$ ml a izotopické složení prvků se extrakcí nemění, je možné v poměru nahradit koncentrace příslušnými četnostmi impulsů daných

nuklidů. Četnost impulsů nuklidu v organické fázi lze vyjádřit jako rozdíl celkové četnosti impulsů nuklidu vstupujícího do extrakce (průměrná četnost impulsů standardu $\overline{I_{std}}$) a četnosti impulsů nuklidu ve vodné fázi (I_{aq}). Tyto úpravy vztahu 1.2 vyjadřuje rovnice 3.1. Zmíněnými četnostmi impulsů jsou v obou případech myšleny čisté četnosti analytu ve vzorku, tedy po odečtení průměrné hodnoty četnosti impulsů daného nuklidu v blanku $\overline{I_{bl}}$. Naměřené četnosti impulsů vzorků a standardů bez odečtení průměrné hodnoty četnosti impulsů blanku jsou v této práci značeny pomocí apostrofu (I'_{aq} , I'_{std}).

$$D = \frac{c_{org}}{c_{aq}} = \frac{\overline{I_{std}} - I_{aq}}{I_{aq}}. \quad (3.1)$$

Určení průměrných četností impulsů standardu a blanku bylo oddělené pro každý zážeh plazmatu a každý nuklid. Průměrnou četností impulsů je v obou případech myšlen aritmetický průměr přijatých hodnot četností impulsů. Hodnoty týkající se standardů byly pro jejich malý počet vždy přijaty všechny. Na hodnoty četností impulsů blanků byl aplikován Deanův–Dixonův test na hladině významnosti 0,05 a odlehle hodnoty byly vyloučeny.

Rovněž odděleně byly stanoveny meze detekce, respektive maximální a minimální detekovatelné distribuční koeficienty D_{max} a D_{min} . Relativní směrodatné odchytky impulsů udané přístrojem byly vynásobením příslušnými četnostmi impulsů přepočteny na absolutní směrodatné odchytky četností impulsů. Z absolutních směrodatných odchylek četností impulsů blanku $\sigma(I_{bl})$ byly poté vypočteny směrodatné odchytky průměru četností impulsů $\sigma(\overline{I_{bl}})$ dle vztahu 3.2:

$$\sigma(\overline{I_{bl}}) = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_i^n \sigma_i(I_{bl})}, \quad (3.2)$$

kde n je počet přijatých hodnot. Úroveň významnosti byla opět volena 0,05, při jejím oboustranném použití na chyby I. i II. druhu (falešně pozitivní i falešně negativní) za předpokladu normálního rozdělení, je mez detekce rovna 3,29-ti násobku směrodatné odchytky. Jelikož se však v tomto případě jedná o párová měření (vzorek mínus blank), je nutné tento koeficient vynásobit $\sqrt{2}$. Tento postup je v souladu s metodickým listem organizace Eurachem¹ [61]. Pro minimální detekovatelnou (čistou) četnost impulsů I_{min} odvozenou v kladném směru od nuly pomocí směrodatné odchytky průměru četností impulsů blanku $\sigma(\overline{I_{bl}})$ pak platí vztah 3.3 a pro maximální detekovatelný distribuční koeficient potom vztah 3.4.

$$I_{min} = \sqrt{2} \cdot 3,29\sigma(\overline{I_{bl}}), \quad (3.3)$$

$$D_{max} = \frac{\overline{I_{std}} - I_{min}}{I_{min}}. \quad (3.4)$$

Obdobným způsobem byly určeny vztahy vedoucí k hodnotě D_{min} . V tomto případě se ovšem jedná o odvozování v záporném směru od hodnot standardu. Jelikož je však nejistota detekovaného množství kovů ve standardu zatížena navíc oproti blanku chybou pipetování, byla používána střední celková chyba průměru četnosti impulsů místo směrodatné odchytky průměru. Střední celková chyba $\Delta(I'_{std})$ jednotlivých četností impulsů nuklidů ve standardu byla vypočtena podle vztahu 3.5, kde

¹Evropská organizace na podporu kvality analytických měření a jejich metrologické návaznosti.

$\sigma(I'_{std})$ značí příslušnou směrodatnou odchylku četnosti impulsů standardu a $u(I_{std})$ představuje odhad chyby pipetování pro příslušnou čistou četnost impulsů standardu. Střední celková chyba průměru četností impulsů standardu $\Delta(\overline{I'_{std}})$ pak byla vypočtena analogicky k 3.2 dle vztahu 3.6, v němž n je opět počet přijatých hodnot. Maximální detekovatelná (čistá) četnost impulsů I_{max} byla následně počítána ze vztahu 3.7 a z ní byl poté vypočten minimální detekovatelný distribuční koeficient dle vztahu 3.8.

$$\Delta(I'_{std}) = \sqrt{\sigma^2(I'_{std}) + u^2(I_{std})}, \quad (3.5)$$

$$\Delta(\overline{I'_{std}}) = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_i^n \Delta_i(I'_{std})}, \quad (3.6)$$

$$I_{max} = \overline{I_{std}} - (\sqrt{2} \cdot 3,29 \Delta(\overline{I'_{std}})), \quad (3.7)$$

$$D_{min} = \frac{\overline{I_{std}} - I_{max}}{I_{max}}. \quad (3.8)$$

Nejistota stanovení distribučních koeficientů kovů $\Delta(D)$ byla vypočtena následujícím způsobem. Vztah 3.5 byl použit nejen na určení střední celkové chyby četností impulsů standardů, ale též vzorků. Aplikováním zákona o šíření chyb (3.9) byly určeny střední celkové chyby čistého průměru četností impulsů standardu ($\Delta(\overline{I_{std}})$), respektive čisté četnosti impulsů vzorků ($\Delta(I_{aq})$) dle vztahu 3.11. Opětovným aplikováním tohoto zákona byly poté již stanoveny nejistoty distribučních koeficientů jako jejich střední celkové chyby (vztah 3.13).

$$\Delta y = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)^2 (\Delta x_1)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2}\right)^2 (\Delta x_2)^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n}\right)^2 (\Delta x_n)^2}, \quad (3.9)$$

kde Δy značí zjišťovanou chybu veličiny y počítané z funkce f s proměnnými x_i , jejichž chyby mají hodnoty Δx_i .

$$\Delta(\overline{I_{std}}) = \sqrt{\left(\frac{\partial(\overline{I_{std}} - \overline{I_{bl}})}{\partial \overline{I'_{std}}}\right)^2 (\Delta(\overline{I'_{std}}))^2 + \left(\frac{\partial(\overline{I_{std}} - \overline{I_{bl}})}{\partial \overline{I_{bl}}}\right)^2 (\sigma(\overline{I_{bl}}))^2}, \quad (3.10)$$

$$\Delta(\overline{I_{std}}) = \sqrt{(\Delta(\overline{I'_{std}}))^2 + (\sigma(\overline{I_{bl}}))^2}, \quad \Delta(I_{aq}) = \sqrt{(\Delta(I_{aq}))^2 + (\sigma(\overline{I_{bl}}))^2}. \quad (3.11)$$

$$\Delta(D) = \sqrt{\left(\frac{\partial\left(\frac{\overline{I_{std}} - I_{aq}}{I_{aq}}\right)}{\partial \overline{I_{std}}}\right)^2 (\Delta(\overline{I_{std}}))^2 + \left(\frac{\partial\left(\frac{\overline{I_{std}} - I_{aq}}{I_{aq}}\right)}{\partial I_{aq}}\right)^2 (\Delta(I_{aq}))^2}, \quad (3.12)$$

$$\Delta(D) = \sqrt{\left(\frac{1}{I_{aq}}\right)^2 (\Delta(\overline{I_{std}}))^2 + \left(\frac{-\overline{I_{std}}}{I_{aq}^2}\right)^2 (\Delta(I_{aq}))^2}. \quad (3.13)$$

3.4 Rozbor možných zdrojů chyb

Příprava zásobních roztoků kyseliny dusičné a později i její ředění na požadované koncentrace ve vzorcích byla zcela jistě zatížena chybami pipetování. Tyto chyby ovšem vedou pouze k nejistotě výsledné koncentrace kyseliny dusičné ve vzorcích a standardech. U těchto koncentrací není potřebné znát zcela přesné hodnoty, proto nebyly nejistoty stanovovány. Je pouze třeba mít na paměti, že mohou zapříčinit mírný posun zjištěných distribučních koeficientů vůči jiným pracím.

Druhým úkonem v přípravě vzorků bylo navážení solí všech kovů. Z tohoto jednonásobného vážení byly připraveny standardy a z nich byly poté tvořeny vzorky, proto tento úkon nemá vliv na výsledné distribuční koeficienty. Chyby navážek se projeví pouze mírnou nejistotou výsledné koncentrace kovů (viz tabulka 3.3), která ovšem nebyla stanovovaná, neboť není pro závěry práce potřebná.

Po rozpuštění kovů následovalo jejich rozpipetování pro tvorbu standardů o různé koncentraci kyseliny dusičné a s/bez přísadků dusičnanu sodného kompenzujícího změny iontové síly. Vzhledem k tomu, že vzorky byly tvořeny až poté z těchto standardů, mělo toto pipetování zcela shodný vliv na koncentraci kovů ve vzorcích a standardech o stejné koncentraci kyseliny dusičné a dusičnanu sodného. Vliv na distribuční koeficienty by tedy nemělo, pokud by byly analyzovány všechny standardy a distribuční koeficienty vzorků byly stanovovány vždy vůči standardu o příslušných koncentracích kyseliny dusičné a dusičnanu sodného. Standardy však byly analyzovány hromadně – pouze tři, náhodně vybrané. Vzhledem ke stejnému výchozímu složení kovů jako reprezentanti celé série stačily. Důvodem bylo ušetření času a nákladů při měření na ICP-MS, které by byly neúměrné zlepšení přesnosti výsledků. Koncentrace kovů v nich je tedy zatížena chybou pipetování, která má vliv na nejistoty distribučních koeficientů a byla zohledněna.

Chyby navážek dusičnanu sodného měly vliv na nejistoty výsledné iontové síly roztoků, kam byl přidán. Jelikož však vážení probíhalo na analytických vahách s nejistotou v řádu miligramů, není příspěvek chyby vážení k výsledné nejistotě iontové síly významný vzhledem k již zmíněné nejistotě koncentrace kyseliny dusičné. Nejistoty iontových sil všech roztoků byly zanedbány vzhledem k velkým změnám koncentrací kyseliny dusičné a potřebné výpovědní hodnotě iontové síly (zda byla kompenzována, či nikoliv).

Snahu o kompenzování iontové síly vzorků s méně koncentrovanou kyselinou dusičnou pomocí přísadků dusičnanu sodného by mohla zhatit extrakce sodíku použitými činidly. Zároveň by v takovém případě sodík mohl způsobovat nasycování činidel, neboť vůči zkoumaným kovům jej tam bylo přidáváno velké množství. Dle publikace [62] však nemá činidlo $\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen}$ k sodíku pozorovatelnou afinitu, podobně jako i jiná příbuzná činidla [63].

Po ukončení třepání vzorků došlo k vzájemně různým časovým prodlevám do ukončení extrakce (odebrání organické fáze). Tyto prodlevy však byly udržovány pouze na nezbytné úrovni potřebné pro manipulaci se vzorky. Vůči době třepání se tak jednalo o zanedbatelné rozdíly doby extrakcí, navíc s menší styčnou plochou fází.

Příprava 2% kyseliny dusičné na ředění před analýzou, blanky a promývání ICP-MS byla připravena do jedné zásobní lahve, z níž byla používána ke všem účelům. Obsah kovových příměsí v ní se tedy nijak neliší napříč vzorky, standardy a blanky, proto nemá na distribuční koeficienty žádný vliv.

Ředění vzorků před analýzou na ICP-MS vyžadovalo ze své podstaty nutnost pipetovat každý vzorek i standard zvlášť. Chyby tohoto pipetování jsou tedy největšími příspěvateli do nejistoty distribučních koeficientů z již zmíněného. Střední nejistota používané automatické 10 μ L pipety činila 1,4 % a 10ml nedělené pipety 0,2 %. S přihlédnutím k již zmíněné chybě pipetování osvětlené ve třetím odstavci byla celková chyba pipetování odhadnuta na 2 %. Do výpočtů pro získání hodnot $u(I_{std})$ a $u(I_{vz})$ byly tedy příslušné četnosti impulsů po odečtení blanku (na množství kovů v blanku neměla tato pipetování vliv) vynásobeny koeficientem 0,02.

Nejistotu samotného naměření příslušných četností impulsů představují relativní směrodatné odchylky udané přístrojem pro každou hodnotu četnosti impulsů. Tyto směrodatné odchylky byly zohledněny a kombinovány s chybami pipetování.

Podmínky analýzy na ICP-MS zůstávaly neměnné v rámci každého zážehu plazmatu. Napříč zážehy je však za neměnné považovat nelze, proto byla data z každého zážehu vyhodnocena odděleně. Týká se to hodnot blanků a standardů používaných pro výpočet distribučních koeficientů ze vzorků z daného zážehu. Rovněž tedy byly odděleně stanoveny i maximální a minimální detekovatelné distribuční koeficienty.

Kapitola 4

Výsledky a diskuze

4.1 Cr – chrom

Naměřená data z extrakce chromu jsou obsažena v příloze B (použité označení vzorků je osvětleno v příloze A, shodně i pro všechny dále uvedené kovy). Z dat z prvního zážehu plazmatu byly stanoveny minimální detekovatelný distribuční koeficient $D_{min,1}(\text{Cr}) = 0,11$ a maximální detekovatelný distribuční koeficient $D_{max,1}(\text{Cr}) = 328$. V tomto zážehu byly stanovovány vzorky s proměnnou iontovou silou extrahované pomocí činidla $\text{CyMe}_4\text{-TPhen}$. Ostatní vzorky byly analyzovány ve druhém zážehu plazmatu, kdy minimální detekovatelný distribuční koeficient chromu měl hodnotu $D_{min,2}(\text{Cr}) = 0,11$ a maximální detekovatelný distribuční koeficient činil $D_{max,2}(\text{Cr}) = 327$.

Tabulka 4.1: Distribuční koeficienty extrakcí chromu D_{Cr} včetně nejistot, dle použitého extrakčního činidla, (ne)udržování stálé iontové síly pomocí přísadků NaNO_3 a koncentrací kyseliny dusičné $c(\text{HNO}_3)$

| Extrakční činidlo $\text{CyMe}_4\text{-TPhen}$ | | | |
|--|---|---|---|
| Proměnná iontová síla | | Stálá iontová síla | |
| $c(\text{HNO}_3)$ [mol/dm ³] | $D_{\text{Cr}} \pm \Delta(D_{\text{Cr}})$ | $c(\text{HNO}_3)$ [mol/dm ³] | $D_{\text{Cr}} \pm \Delta(D_{\text{Cr}})$ |
| 0,001 | $< D_{min,1}(\text{Cr})$ | 0,001 | $0,12 \pm 0,04$ |
| 0,01 | $< D_{min,1}(\text{Cr})$ | 0,01 | $< D_{min,2}(\text{Cr})$ |
| 0,1 | $< D_{min,1}(\text{Cr})$ | 0,1 | $< D_{min,2}(\text{Cr})$ |
| 0,5 | $< D_{min,1}(\text{Cr})$ | 0,5 | $< D_{min,2}(\text{Cr})$ |
| 1 | $< D_{min,1}(\text{Cr})$ | 1 | $< D_{min,2}(\text{Cr})$ |
| 2 | $< D_{min,1}(\text{Cr})$ | 2 | $< D_{min,2}(\text{Cr})$ |

| Extrakční činidlo $\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen}$ | | | |
|--|---|---|---|
| Proměnná iontová síla | | Stálá iontová síla | |
| $c(\text{HNO}_3)$ [mol/dm ³] | $D_{\text{Cr}} \pm \Delta(D_{\text{Cr}})$ | $c(\text{HNO}_3)$ [mol/dm ³] | $D_{\text{Cr}} \pm \Delta(D_{\text{Cr}})$ |
| 0,001 | $< D_{min,2}(\text{Cr})$ | 0,001 | $< D_{min,2}(\text{Cr})$ |
| 0,01 | $< D_{min,2}(\text{Cr})$ | 0,01 | $< D_{min,2}(\text{Cr})$ |
| 0,1 | $< D_{min,2}(\text{Cr})$ | 0,1 | $< D_{min,2}(\text{Cr})$ |
| 0,5 | $< D_{min,2}(\text{Cr})$ | 0,5 | $< D_{min,2}(\text{Cr})$ |
| 1 | $< D_{min,2}(\text{Cr})$ | 1 | $< D_{min,2}(\text{Cr})$ |
| 2 | $< D_{min,2}(\text{Cr})$ | 2 | $< D_{min,2}(\text{Cr})$ |

Stanovené distribuční koeficienty chromu v jednotlivých systémech byly zaneseny do tabulky 4.1. Kromě jedné hodnoty, která leží velmi těsně nad hranicí $D_{min,2}$ (a se svou nejistotou spadá částečně pod tuto hranici), se všechny nacházely pod příslušnými minimálními detekovatelnými distribučními koeficienty. Je možné proto prohlásit, že chrom se ve zkoumaných extrakčních systémech prakticky neextrahuje, bez ohledu na zvolené extrakční činidlo (ze zkoumané dvojice) i kyselost a iontovou sílu roztoku. Toto chování je zcela v souladu se studií [9], kde bylo používáno extrakční činidlo CyMe₄-BTPPhen (blíže popsána v kapitole 1.2).

4.2 Fe – železo

Naměřená data z extrakce železa lze shlédnout v příloze B. Z dat z prvního zážehu plazmatu byly stanoveny minimální detekovatelný distribuční koeficient $D_{min,1}$ (Fe) = 0,11 a maximální detekovatelný distribuční koeficient železa $D_{max,1}$ (Fe) = 860. V tomto zážehu byly stanovovány vzorky s proměnnou iontovou silou extrahované pomocí činidla CyMe₄-TPPhen. Ostatní vzorky byly analyzovány ve druhém zážehu plazmatu, kdy minimální detekovatelný distribuční koeficient železa měl hodnotu $D_{min,2}$ (Fe) = 0,10 a maximální detekovatelný distribuční koeficient činil $D_{max,2}$ (Fe) = 499. Stanovené distribuční koeficienty železa v jednotlivých systémech byly zaneseny do tabulky 4.2.

Tabulka 4.2: Distribuční koeficienty extrakcí železa D_{Fe} včetně nejistot, dle použitého extrakčního činidla, (ne)udržování stálé iontové síly pomocí přísadků NaNO₃ a koncentrací kyseliny dusičné c (HNO₃)

| Extrakční činidlo CyMe ₄ -TPPhen | | | |
|---|-----------------------------|---|-----------------------------|
| Proměnná iontová síla | | Stálá iontová síla | |
| c (HNO ₃) [mol/dm ³] | $D_{Fe} \pm \Delta(D_{Fe})$ | c (HNO ₃) [mol/dm ³] | $D_{Fe} \pm \Delta(D_{Fe})$ |
| 0,001 | $< D_{min,1}$ (Fe) | 0,001 | $0,26 \pm 0,04$ |
| 0,01 | $< D_{min,1}$ (Fe) | 0,01 | $< D_{min,2}$ (Fe) |
| 0,1 | $< D_{min,1}$ (Fe) | 0,1 | $< D_{min,2}$ (Fe) |
| 0,5 | $< D_{min,1}$ (Fe) | 0,5 | $< D_{min,2}$ (Fe) |
| 1 | $< D_{min,1}$ (Fe) | 1 | $< D_{min,2}$ (Fe) |
| 2 | $< D_{min,1}$ (Fe) | 2 | $< D_{min,2}$ (Fe) |
| Extrakční činidlo CyMe ₄ -BTPPhen | | | |
| Proměnná iontová síla | | Stálá iontová síla | |
| c (HNO ₃) [mol/dm ³] | $D_{Fe} \pm \Delta(D_{Fe})$ | c (HNO ₃) [mol/dm ³] | $D_{Fe} \pm \Delta(D_{Fe})$ |
| 0,001 | $< D_{min,2}$ (Fe) | 0,001 | $0,11 \pm 0,03$ |
| 0,01 | $0,13 \pm 0,03$ | 0,01 | $< D_{min,2}$ (Fe) |
| 0,1 | $< D_{min,2}$ (Fe) | 0,1 | $< D_{min,2}$ (Fe) |
| 0,5 | $< D_{min,2}$ (Fe) | 0,5 | $0,16 \pm 0,04$ |
| 1 | $< D_{min,2}$ (Fe) | 1 | $< D_{min,2}$ (Fe) |
| 2 | $< D_{min,2}$ (Fe) | 2 | $< D_{min,2}$ (Fe) |

Jak je z tabulky 4.2 patrné, extrakce probíhala jen velmi málo či vůbec, hodnoty distribučních koeficientů byly pod D_{min} , nebo na této hranici ležely v rámci nejistoty,

případně byly velmi blízko. Žádný patrný rozdíl mezi činidly či vliv iontové síly tudíž nemohl být pozorován. Neextrahování železa pomocí činidla CyMe₄-BTPPhen bylo pozorováno rovněž ve studii [9], blíže popsáno v kapitole 1.3.

4.3 Ni – nikl

Naměřená data z extrakce niklu jsou zaneseny do přílohy C. Z dat z prvního zážehu plazmatu byly stanoveny minimální detekovatelný distribuční koeficient $D_{min,1}$ (Ni) = 0,11 a maximální detekovatelný distribuční koeficient niklu $D_{max,1}$ (Ni) = 578. V tomto zážehu byly stanovovány vzorky s proměnnou iontovou silou extrahované pomocí činidla CyMe₄-TPPhen. Ostatní vzorky byly analyzovány ve druhém zážehu plazmatu, kdy minimální detekovatelný distribuční koeficient niklu měl hodnotu $D_{min,2}$ (Ni) = 0,11 a maximální detekovatelný distribuční koeficient činil $D_{max,2}$ (Ni) = 566.

Stanovené distribuční koeficienty niklu v jednotlivých systémech byly zaneseny do tabulky 4.3. Výsledky extrakce pomocí činidla CyMe₄-TPPhen jsou zobrazeny v grafu na obrázku 4.1, pomocí činidla CyMe₄-BTPPhen pak v grafu na obrázku 4.2.

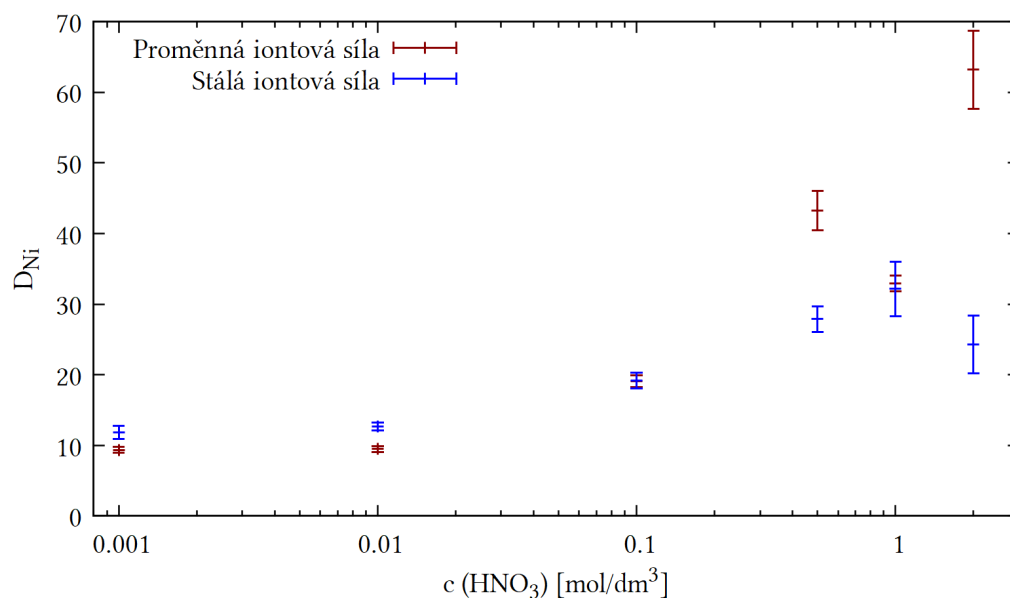
Tabulka 4.3: Distribuční koeficienty extrakcí niklu D_{Ni} včetně nejistot, dle použitého extrakčního činidla, (ne)udržování stálé iontové síly pomocí přísadků NaNO₃ a koncentrací kyseliny dusičné c (HNO₃)

| Extrakční činidlo CyMe ₄ -TPPhen | | | |
|---|-----------------------------|---|-----------------------------|
| Proměnná iontová síla | | Stálá iontová síla | |
| c (HNO ₃) [mol/dm ³] | $D_{Ni} \pm \Delta(D_{Ni})$ | c (HNO ₃) [mol/dm ³] | $D_{Ni} \pm \Delta(D_{Ni})$ |
| 0,001 | 9,34 ± 0,42 | 0,001 | 11,84 ± 0,91 |
| 0,01 | 9,48 ± 0,43 | 0,01 | 12,67 ± 0,53 |
| 0,1 | 19,09 ± 0,83 | 0,1 | 19,2 ± 1,1 |
| 0,5 | 43,2 ± 2,8 | 0,5 | 27,9 ± 1,8 |
| 1 | 32,9 ± 1,1 | 1 | 32,2 ± 3,9 |
| 2 | 63,2 ± 5,6 | 2 | 24,3 ± 4,1 |
| Extrakční činidlo CyMe ₄ -BTPPhen | | | |
| Proměnná iontová síla | | Stálá iontová síla | |
| c (HNO ₃) [mol/dm ³] | $D_{Ni} \pm \Delta(D_{Ni})$ | c (HNO ₃) [mol/dm ³] | $D_{Ni} \pm \Delta(D_{Ni})$ |
| 0,001 | 0,69 ± 0,05 | 0,001 | 1,58 ± 0,08 |
| 0,01 | 1,17 ± 0,06 | 0,01 | 1,49 ± 0,07 |
| 0,1 | 4,42 ± 0,16 | 0,1 | 3,37 ± 0,14 |
| 0,5 | 31,3 ± 2,4 | 0,5 | 8,05 ± 0,33 |
| 1 | 46,2 ± 2,7 | 1 | 10,53 ± 0,46 |
| 2 | 59,5 ± 2,2 | 2 | 37,8 ± 2,6 |

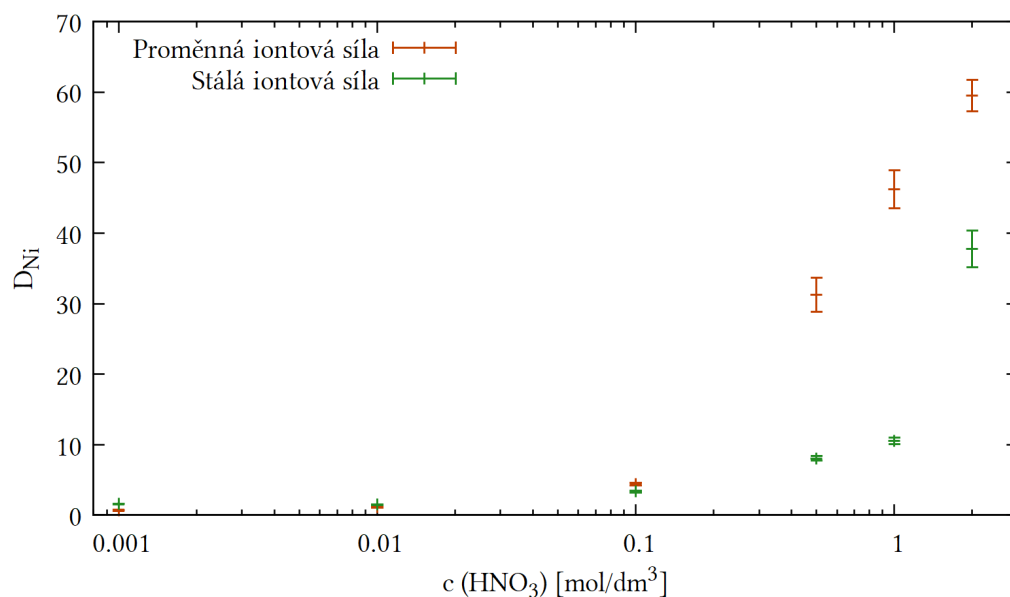
Při nižších koncentracích kyseliny dusičné byl nikl lépe extrahován činidlem CyMe₄-TPPhen, při vyšších koncentracích se rozdíly v extrakci ztrácí. Obě činidla navíc vykazují obdobný rostoucí trend extrakce směrem k vyšším koncentracím kyseliny dusičné. Stálá iontová síla na hodnotě 2 u nižších koncentrací kyseliny dusičné extrakci pomáhá v systémech s oběma činidly, avšak při koncentraci 0,1 M kyseliny

dusičné dochází k otočení tohoto trendu a ionty H^+ (kyselost roztoku) začínají mít na extrakci hlavní pozitivní vliv.

V publikaci [9] (blíže popsáno v kapitole 1.4) byl též nikl extrahován pomocí činidla $CyMe_4-BTPhen$. Extrakční systém byl však složitější (celý PUREX rafinát) a použité rozpouštědlo činidla bylo odlišné (oktan-1-ol). Oproti této publikaci bylo v této práci dosaženo většinou vyšších distribučních koeficientů. Nižší byly vzhledem k systémům, kam byla přidávána další pomocná činidla.



Obrázek 4.1: Graf závislosti distribučních koeficientů niklu D_{Ni} , extrahovaného pomocí $CyMe_4-TPhen$, na koncentraci kyseliny dusičné $c(HNO_3)$ zobrazené v logaritmickém měřítku



Obrázek 4.2: Graf závislosti distribučních koeficientů niklu D_{Ni} , extrahovaného pomocí $CyMe_4-BTPhen$, na koncentraci kyseliny dusičné $c(HNO_3)$ zobrazené v logaritmickém měřítku

Výsledky vykazují mírnou rozdílnost distribučních koeficientů v systémech s 2M koncentrací kyseliny dusičné, kam nebyl dusičnan sodný přidáván v žádném z nich. Přestože pro tento jev nebylo nalezeno jednoznačné vysvětlení, stojí za povšimnutí, že obdobná situace s rozdílem distribučních koeficientů niklu shodných systémů extrahovaných pomocí CyMe₄-BTPPhen nastala i v již zmíněné studii [9]. Vzorek z 1M kyseliny dusičné s proměnnou iontovou silou extrahovaný činidlem CyMe₄-TPhen rovněž vykazuje nižší hodnoty než bylo očekáváno vzhledem k trendu, a to u niklu, mědi i zinku. Nad možné zdroje chyb diskutované v kapitole 3.4 se mohlo jednat o neznámou kontaminaci tohoto vzorku, stejná situace u vzorku označovaného jako 6BI by vysvětlila i nesourodost výsledků příslušných 2M vzorků.

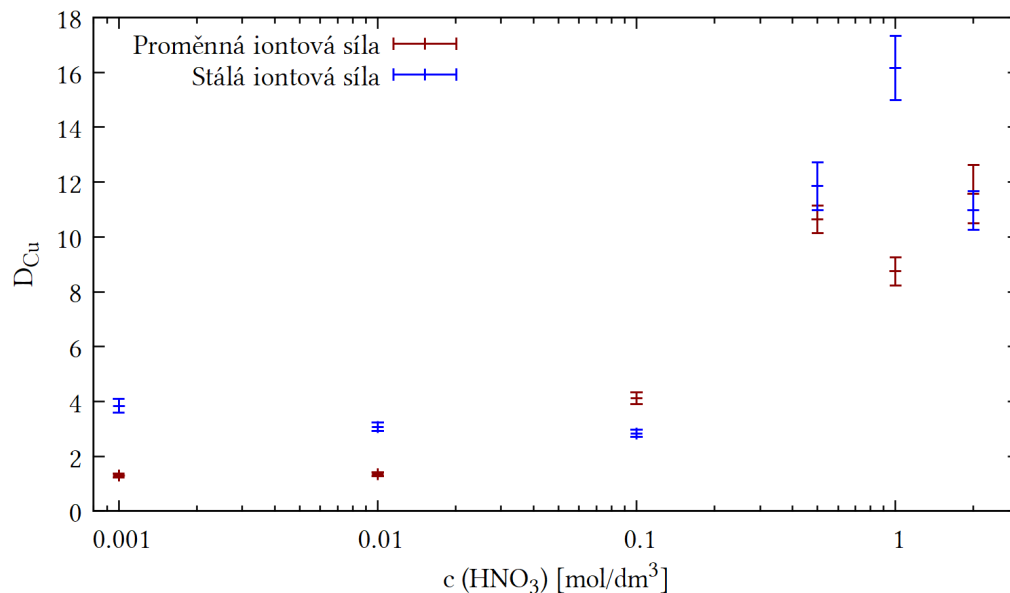
4.4 Cu – měď

Data z měření mědi jsou zaznamenána v příloze C. Z dat z prvního zážehu plazmatu byly stanoveny minimální detekovatelný distribuční koeficient mědi $D_{min,1}$ (Cu) = 0,12 a maximální detekovatelný distribuční koeficient $D_{max,1}$ (Cu) = 147. V tomto zážehu byly stanovovány vzorky s proměnnou iontovou silou extrahované pomocí činidla CyMe₄-TPhen. Ostatní vzorky byly analyzovány ve druhém zážehu plazmatu, ve kterém minimální detekovatelný distribuční koeficient měl hodnotu $D_{min,2}$ (Cu) = 0,11 a maximální detekovatelný distribuční koeficient činil $D_{max,2}$ (Cu) = 62,7.

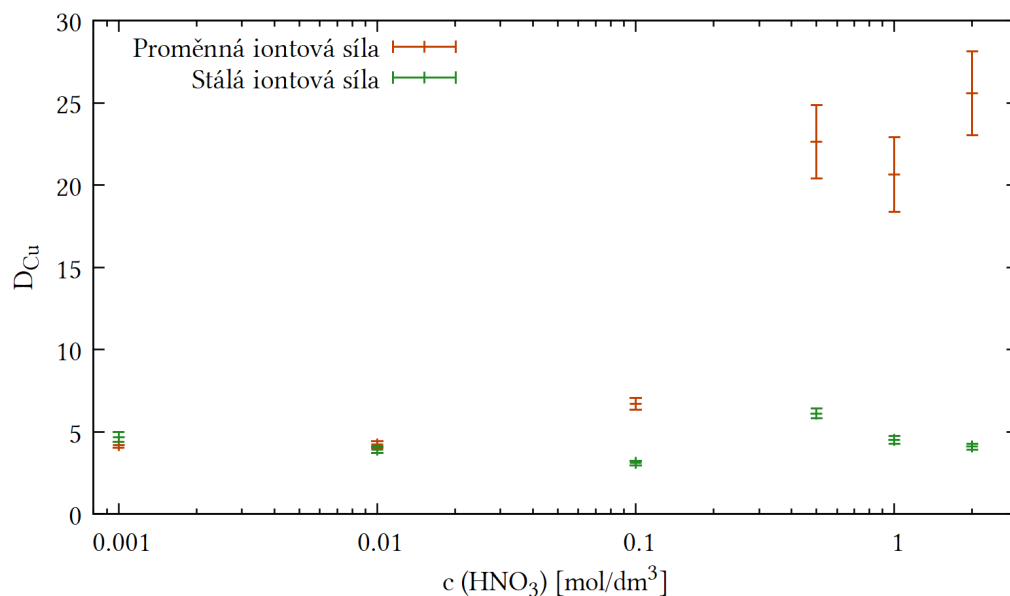
Tabulka 4.4: Distribuční koeficienty extrakcí mědi D_{Cu} včetně nejistot, dle použitého extrakčního činidla, (ne)udržování stálé iontové síly pomocí přísadků NaNO₃ a koncentrací kyseliny dusičné c (HNO₃)

| Extrakční činidlo CyMe ₄ -TPhen | | | |
|---|-----------------------------|---|-----------------------------|
| Proměnná iontová síla | | Stálá iontová síla | |
| c (HNO ₃) [mol/dm ³] | $D_{Cu} \pm \Delta(D_{Cu})$ | c (HNO ₃) [mol/dm ³] | $D_{Cu} \pm \Delta(D_{Cu})$ |
| 0,001 | 1,31 ± 0,07 | 0,001 | 3,84 ± 0,26 |
| 0,01 | 1,35 ± 0,07 | 0,01 | 3,08 ± 0,16 |
| 0,1 | 4,12 ± 0,22 | 0,1 | 2,84 ± 0,14 |
| 0,5 | 10,65 ± 0,50 | 0,5 | 11,85 ± 0,88 |
| 1 | 8,75 ± 0,52 | 1 | 16,2 ± 1,2 |
| 2 | 11,6 ± 1,1 | 2 | 10,97 ± 0,70 |
| Extrakční činidlo CyMe ₄ -BTPPhen | | | |
| Proměnná iontová síla | | Stálá iontová síla | |
| c (HNO ₃) [mol/dm ³] | $D_{Cu} \pm \Delta(D_{Cu})$ | c (HNO ₃) [mol/dm ³] | $D_{Cu} \pm \Delta(D_{Cu})$ |
| 0,001 | 4,21 ± 0,18 | 0,001 | 4,69 ± 0,29 |
| 0,01 | 4,24 ± 0,20 | 0,01 | 3,92 ± 0,19 |
| 0,1 | 6,69 ± 0,36 | 0,1 | 3,10 ± 0,13 |
| 0,5 | 22,6 ± 2,2 | 0,5 | 6,13 ± 0,31 |
| 1 | 20,6 ± 2,3 | 1 | 4,52 ± 0,24 |
| 2 | 25,6 ± 2,6 | 2 | 4,10 ± 0,19 |

Stanovené distribuční koeficienty mědi v jednotlivých systémech byly zaneseny do tabulky 4.4 a do grafů na obrázcích 4.3 (extrakce pomocí činidla $\text{CyMe}_4\text{-TPhen}$) a 4.4 (extrakce pomocí činidla $\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen}$).



Obrázek 4.3: Graf závislosti distribučních koeficientů mědi D_{Cu} , extrahované pomocí $\text{CyMe}_4\text{-TPhen}$, na koncentraci kyseliny dusičné $c(\text{HNO}_3)$ zobrazené v logaritmickém měřítku



Obrázek 4.4: Graf závislosti distribučních koeficientů mědi D_{Cu} , extrahované pomocí $\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen}$, na koncentraci kyseliny dusičné $c(\text{HNO}_3)$ zobrazené v logaritmickém měřítku

Obě činidla dosahovala lepších výsledků při vyšších koncentracích kyseliny dusičné, kromě případu se stálou iontovou silou a použitým CyMe₄-BTPPhen. V tomto případě byla pozorována téměř nezávislost na koncentraci kyseliny dusičné. Při extrakcích činidlem CyMe₄-TPhen se vliv iontové síly téměř neprojevil, případně měl na extrakci mírně pozitivní vliv. Celkově lepších extrakčních výsledků lze dosáhnout spíše pomocí činidla CyMe₄-BTPPhen.

Extrakce činidlem CyMe₄-BTPPhen byla zkoumána i ve studii [9] (blíže popsáno v kapitole 1.5). Bylo v ní dosaženo mnohem vyšších hodnot distribučních koeficientů mědi. Hlavní rozdíl oproti této práci byl v použitém rozpouštědle pro CyMe₄-BTPPhen, v [9] byl používán oktan-1-ol, zatímco zde se jednalo o cyklohexanon.

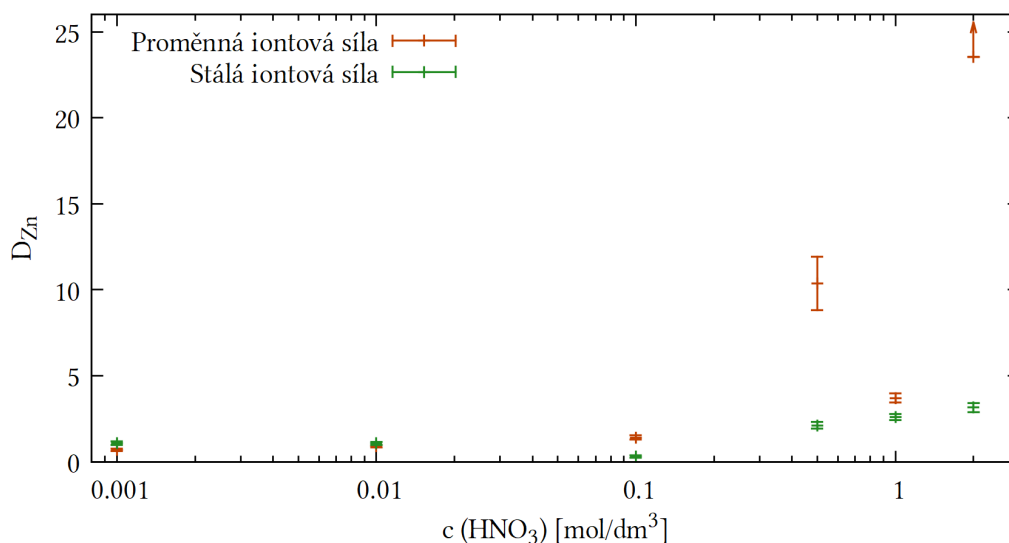
4.5 Zn – zinek

Naměřená data k zinku jsou zanesena v příloze D. Z dat z prvního zážehu plazmatu byly stanoveny minimální detekovatelný distribuční koeficient $D_{min,1}$ (Zn) = 0,16 a maximální detekovatelný distribuční koeficient zinku $D_{max,1}$ (Zn) = 5,53, za tuto nízkou hodnotu může zejména vysoká hodnota směrodatné odchylky prvního blanku. V prvním zážehu byly stanovovány vzorky s proměnnou iontovou silou extrahované pomocí činidla CyMe₄-TPhen. Ostatní vzorky byly analyzovány ve druhém zážehu plazmatu, ve kterém minimální detekovatelný distribuční koeficient zinku měl hodnotu $D_{min,2}$ (Zn) = 0,13 a maximální detekovatelný distribuční koeficient činil $D_{max,2}$ (Zn) = 23,6. Stanovené distribuční koeficienty zinku v jednotlivých systémech byly zaneseny do tabulky 4.5.

Tabulka 4.5: Distribuční koeficienty extrakcí zinku D_{Zn} včetně nejistot, dle použitého extrakčního činidla, (ne)udržování stálé iontové síly pomocí přísadků NaNO₃ a koncentrací kyseliny dusičné c (HNO₃)

| Extrakční činidlo CyMe ₄ -TPhen | | | |
|---|-----------------------------|---|-----------------------------|
| Proměnná iontová síla | | Stálá iontová síla | |
| c (HNO ₃) [mol/dm ³] | $D_{Zn} \pm \Delta(D_{Zn})$ | c (HNO ₃) [mol/dm ³] | $D_{Zn} \pm \Delta(D_{Zn})$ |
| 0,001 | $< D_{min,1}$ (Zn) | 0,001 | $< D_{min,2}$ (Zn) |
| 0,01 | $< D_{min,1}$ (Zn) | 0,01 | $< D_{min,2}$ (Zn) |
| 0,1 | $< D_{min,1}$ (Zn) | 0,1 | $< D_{min,2}$ (Zn) |
| 0,5 | $< D_{min,1}$ (Zn) | 0,5 | $< D_{min,2}$ (Zn) |
| 1 | $< D_{min,1}$ (Zn) | 1 | $< D_{min,2}$ (Zn) |
| 2 | $< D_{min,1}$ (Zn) | 2 | $< D_{min,2}$ (Zn) |
| Extrakční činidlo CyMe ₄ -BTPPhen | | | |
| Proměnná iontová síla | | Stálá iontová síla | |
| c (HNO ₃) [mol/dm ³] | $D_{Zn} \pm \Delta(D_{Zn})$ | c (HNO ₃) [mol/dm ³] | $D_{Zn} \pm \Delta(D_{Zn})$ |
| 0,001 | 0,70 ± 0,08 | 0,001 | 1,08 ± 0,10 |
| 0,01 | 0,91 ± 0,08 | 0,01 | 1,07 ± 0,08 |
| 0,1 | 1,41 ± 0,11 | 0,1 | 0,30 ± 0,06 |
| 0,5 | 10,4 ± 1,6 | 0,5 | 2,11 ± 0,20 |
| 1 | 3,71 ± 0,26 | 1 | 2,61 ± 0,19 |
| 2 | $> D_{max,2}$ (Zn) | 2 | 3,16 ± 0,27 |

Ukázalo se, že činidlo $\text{CyMe}_4\text{-TPhen}$ zinek neextrahuje ani v jednom systému. Distribuční koeficienty z extrakce pomocí $\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen}$ byly vyneseny do grafu na obrázku 4.5. S rostoucí koncentrací kyseliny dusičné vykazovaly růst až nad hodnotu $D_{max,2}$ (Zn), což svědčí o vhodnosti tohoto extrakčního systému. Iontová síla měla ovšem na extrakci většinou brzdící efekt, neboť se stálou iontovou silou 2 byl systém téměř nezávislý na koncentraci kyseliny dusičné. Použitím činidla $\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen}$ byly získány větší distribuční koeficienty než kterýmkoli ze tří jiných činidel zmíněných v kapitole 1.6.



Obrázek 4.5: Graf závislosti distribučních koeficientů zinku D_{Zn} , extrahovaného pomocí $\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen}$, na koncentraci kyseliny dusičné $c(\text{HNO}_3)$ zobrazené v logaritmickém měřítku

4.6 Y – ytrium

Data z měření ytria jsou zanesena v příloze D. Z dat z prvního zážehu plazmatu byly stanoveny minimální detekovatelný distribuční koeficient $D_{min,1}(\text{Y}) = 0,13$ a maximální detekovatelný distribuční koeficient $D_{max,1}(\text{Y}) = 3657$, v tomto případě byly velmi nízké počty impulsů v blankách. V prvním zážehu byly stanovovány vzorky s proměnnou iontovou silou extrahované pomocí činidla $\text{CyMe}_4\text{-TPhen}$. Ostatní vzorky byly analyzovány ve druhém zážehu plazmatu, ve kterém minimální detekovatelný distribuční koeficient ytria měl hodnotu $D_{min,2}(\text{Y}) = 0,11$ a maximální detekovatelný distribuční koeficient činil $D_{max,2}(\text{Y}) = 818$.

Stanovené distribuční koeficienty ytria v jednotlivých systémech byly zaneseny do tabulky 4.6. Všechny výsledky se ukázaly být menší než $D_{min}(\text{Y})$, až na jednu hodnotu, ale i ta pod $D_{min}(\text{Y})$ vniká velkou částí svého intervalu nejistoty. Nebyl tedy pozorován žádný rozdíl mezi použitými činidly či mezi vlivem H^+ iontů a iontové síly. K extrakci ytria pomocí činidla $\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen}$ rovněž nedocházelo ani ve studii [9], popsané v kapitole 1.7. Dlužno dodat, že ani ostatní extrakční systémy popsané v téže kapitole nedosahovaly vysoké míry extrakce ytria.

Tabulka 4.6: Distribuční koeficienty extrakcí yttria D_Y včetně nejistot, dle použitého extrakčního činidla, (ne)udržování stálé iontové síly pomocí přísadků NaNO_3 a koncentrací kyseliny dusičné c (HNO_3)

| Extrakční činidlo $\text{CyMe}_4\text{-TPhen}$ | | | |
|--|-----------------------|--|-----------------------|
| Proměnná iontová síla | | Stálá iontová síla | |
| c (HNO_3) [mol/dm ³] | $D_Y \pm \Delta(D_Y)$ | c (HNO_3) [mol/dm ³] | $D_Y \pm \Delta(D_Y)$ |
| 0,001 | $< D_{min,1}$ (Y) | 0,001 | $0,12 \pm 0,04$ |
| 0,01 | $< D_{min,1}$ (Y) | 0,01 | $< D_{min,2}$ (Y) |
| 0,1 | $< D_{min,1}$ (Y) | 0,1 | $< D_{min,2}$ (Y) |
| 0,5 | $< D_{min,1}$ (Y) | 0,5 | $< D_{min,2}$ (Y) |
| 1 | $< D_{min,1}$ (Y) | 1 | $< D_{min,2}$ (Y) |
| 2 | $< D_{min,1}$ (Y) | 2 | $< D_{min,2}$ (Y) |

| Extrakční činidlo $\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen}$ | | | |
|--|-----------------------|--|-----------------------|
| Proměnná iontová síla | | Stálá iontová síla | |
| c (HNO_3) [mol/dm ³] | $D_Y \pm \Delta(D_Y)$ | c (HNO_3) [mol/dm ³] | $D_Y \pm \Delta(D_Y)$ |
| 0,001 | $< D_{min,2}$ (Y) | 0,001 | $< D_{min,2}$ (Y) |
| 0,01 | $< D_{min,2}$ (Y) | 0,01 | $< D_{min,2}$ (Y) |
| 0,1 | $< D_{min,2}$ (Y) | 0,1 | $< D_{min,2}$ (Y) |
| 0,5 | $< D_{min,2}$ (Y) | 0,5 | $< D_{min,2}$ (Y) |
| 1 | $< D_{min,2}$ (Y) | 1 | $< D_{min,2}$ (Y) |
| 2 | $< D_{min,2}$ (Y) | 2 | $< D_{min,2}$ (Y) |

4.7 Ag – stříbro

Naměřená data z extrakce stříbra jsou zanesena v příloze E. Z dat z prvního zážehu plazmatu byly stanoveny minimální detekovatelný distribuční koeficient $D_{min,1}$ (Ag)= 0,20 a maximální detekovatelný distribuční koeficient stříbra $D_{max,1}$ (Ag)= 119. V prvním zážehu byly stanovovány vzorky s proměnnou iontovou silou extrahované pomocí činidla $\text{CyMe}_4\text{-TPhen}$. Ostatní vzorky byly analyzovány ve druhém zážehu plazmatu, ve kterém minimální detekovatelný distribuční koeficient stříbra měl hodnotu $D_{min,2}$ (Ag)= 0,24 a maximální detekovatelný distribuční koeficient činil $D_{max,2}$ (Ag)= 142.

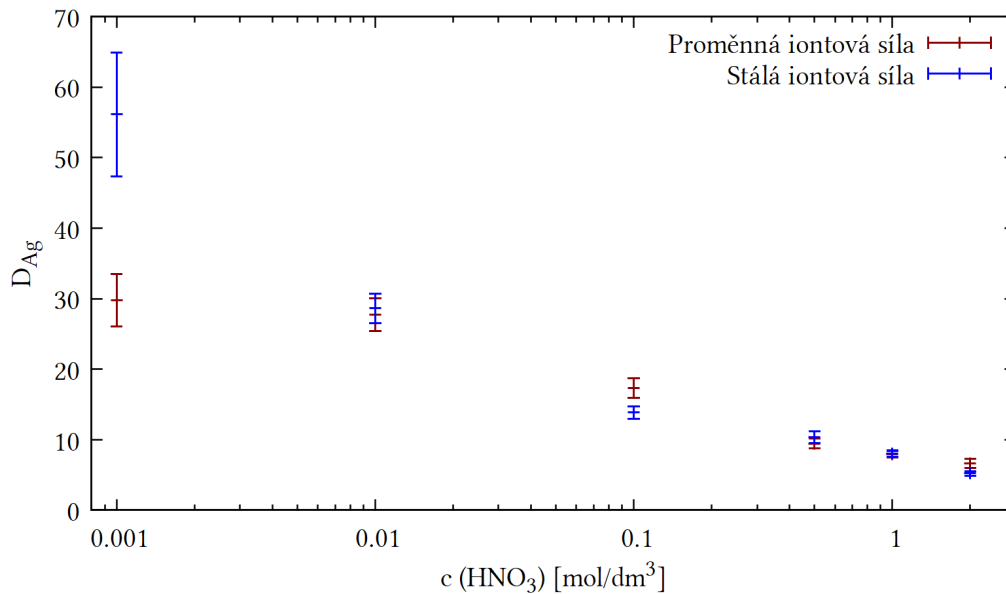
Stanovené distribuční koeficienty stříbra v jednotlivých systémech byly zaneseny do tabulky 4.7, z níž byly následně vytvořeny grafy na obrázcích 4.6 (použité extrakční činidlo $\text{CyMe}_4\text{-TPhen}$) a 4.7 (použité extrakční činidlo $\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen}$).

Extrakce stříbra pomocí činidla $\text{CyMe}_4\text{-TPhen}$ klesá s rostoucí koncentrací kyseliny dusičné. V systému se stálou iontovou silou je trend stejný. Významnější vliv iontové síly byl pozorován pouze u nejméně koncentrovaného vzorku, pozitivním směrem pro extrakci. Činidlo $\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen}$ vykazovalo od 0,01M koncentrace kyseliny dusičné stejný trend a dosahovalo i podobných hodnot distribučních koeficientů. Při nejnižších koncentracích kyseliny dusičné bylo lepších extrakčních výsledků dosaženo pomocí činidla $\text{CyMe}_4\text{-TPhen}$.

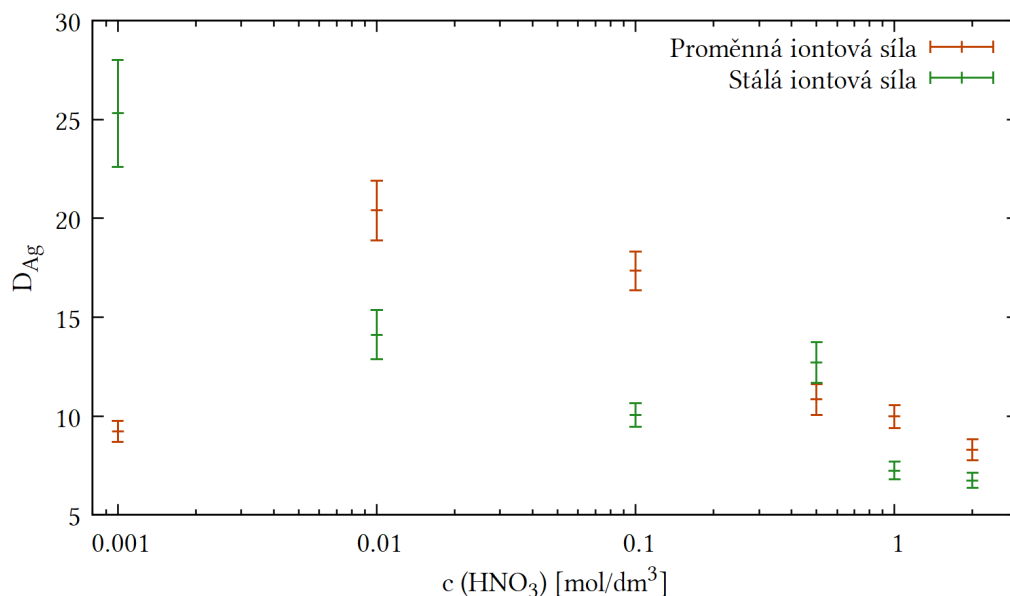
Tabulka 4.7: Distribuční koeficienty extrakcí stříbra D_{Ag} včetně nejistot, dle použitého extrakčního činidla, (ne)udržování stálé iontové síly pomocí přísadků NaNO_3 a koncentrací kyseliny dusičné c (HNO_3)

| Extrakční činidlo $\text{CyMe}_4\text{-TPhen}$ | | | |
|--|-----------------------------|--|-----------------------------|
| Proměnná iontová síla | | Stálá iontová síla | |
| c (HNO_3) [mol/dm ³] | $D_{Ag} \pm \Delta(D_{Ag})$ | c (HNO_3) [mol/dm ³] | $D_{Ag} \pm \Delta(D_{Ag})$ |
| 0,001 | 29,8 ± 3,7 | 0,001 | 56,1 ± 8,8 |
| 0,01 | 27,7 ± 2,3 | 0,01 | 28,6 ± 2,1 |
| 0,1 | 17,3 ± 1,4 | 0,1 | 13,85 ± 0,91 |
| 0,5 | 9,44 ± 0,70 | 0,5 | 10,36 ± 0,82 |
| 1 | 7,96 ± 0,48 | 1 | 8,02 ± 0,47 |
| 2 | 6,63 ± 0,62 | 2 | 5,21 ± 0,29 |

| Extrakční činidlo $\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen}$ | | | |
|--|-----------------------------|--|-----------------------------|
| Proměnná iontová síla | | Stálá iontová síla | |
| c (HNO_3) [mol/dm ³] | $D_{Ag} \pm \Delta(D_{Ag})$ | c (HNO_3) [mol/dm ³] | $D_{Ag} \pm \Delta(D_{Ag})$ |
| 0,001 | 9,24 ± 0,52 | 0,001 | 25,3 ± 2,7 |
| 0,01 | 20,4 ± 1,5 | 0,01 | 14,1 ± 1,3 |
| 0,1 | 17,34 ± 0,99 | 0,1 | 10,07 ± 0,60 |
| 0,5 | 10,85 ± 0,77 | 0,5 | 12,7 ± 1,0 |
| 1 | 9,98 ± 0,59 | 1 | 7,25 ± 0,44 |
| 2 | 8,30 ± 0,53 | 2 | 6,75 ± 0,39 |



Obrázek 4.6: Graf závislosti distribučních koeficientů stříbra D_{Ag} , extrahovaného pomocí $\text{CyMe}_4\text{-TPhen}$, na koncentraci kyseliny dusičné c (HNO_3) zobrazené v logaritmickém měřítku



Obrázek 4.7: Graf závislosti distribučních koeficientů stříbra D_{Ag} , extrahovaného pomocí $\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen}$, na koncentraci kyseliny dusičné $c(\text{HNO}_3)$ zobrazené v logaritmickém měřítku

Klesající trend distribučních koeficientů se vzrůstající koncentrací kyseliny dusičné může být způsoben redukcí stříbra z Ag^+ na koloidní Ag^0 . Vysoké koncentrace kyseliny dusičné mohou totiž zoxidovat rozpouštědlo organické fáze – cyklohexanon až na kyselinu adipovou, během čehož vznikají částice s redukčními vlastnostmi [64]. Tyto částice poté působí na kationty stříbra a redukcí je vyřadí z roztoku (a tedy i z extrakce) jako koloidní částice [65].

V kapitole 1.13 je též popsána extrakce stříbra pomocí činidla $\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen}$ (článek [9]). Distribuční koeficienty získané v této práci jsou mírně vyšší než v daném článku, trend vykazují však shodný. Extrakční systém z článku byl složitější, obsahoval celý PUREX rafinát a činidlo bylo rozpuštěno v jiném rozpouštědle (oktan-1-olu), což může mít na extrakci vliv. Nicméně i v oktan-1-olu může docházet ke zmíněné redukcí stříbrného kationtu.

4.8 Cd – kadmium

Naměřená data kadmia jsou obsažena v příloze E. Z dat z prvního zážehu plazmatu byly stanoveny minimální detekovatelný distribuční koeficient kadmia $D_{min,1}(\text{Cd}) = 0,13$ a maximální detekovatelný distribuční koeficient kadmia $D_{max,1}(\text{Cd}) = 255$. V prvním zážehu byly stanovovány vzorky s proměnnou iontovou silou extrahované pomocí činidla $\text{CyMe}_4\text{-TPPhen}$. Ostatní vzorky byly analyzovány ve druhém zážehu plazmatu, ve kterém minimální detekovatelný distribuční koeficient měl hodnotu $D_{min,2}(\text{Cd}) = 0,12$ a maximální detekovatelný distribuční koeficient činil $D_{max,2}(\text{Cd}) = 330$.

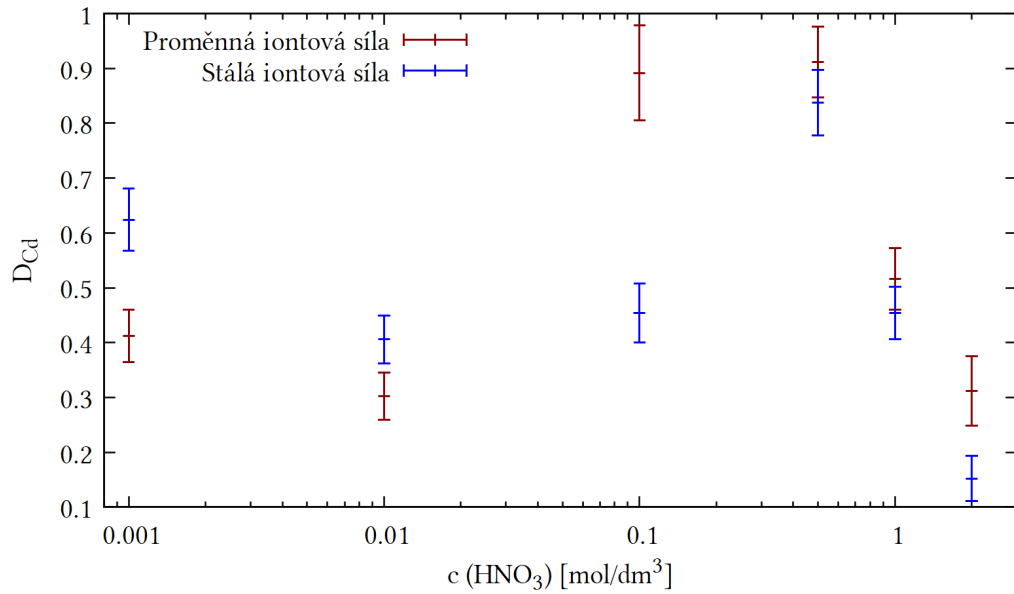
Stanovené distribuční koeficienty kadmia v jednotlivých systémech jsou zaneseny do tabulky 4.8. Výsledky lze rovněž vidět v grafu extrakce pomocí činidla $\text{CyMe}_4\text{-TPhen}$ na obrázku 4.8 a v grafu extrakce pomocí činidla $\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen}$ na obrázku 4.9. Trendy při extrakcích oběma činidly jsou proměnlivé v závislosti na rostoucí koncentraci kyseliny dusičné: při použití $\text{CyMe}_4\text{-TPhen}$ je patrný pokles v 0,01M kyselině dusičné, poté nárůst a opětovný pokles; při použití $\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen}$ se jedná opačně o nárůst do 0,1M kyseliny dusičné a poté o pokles – zprvu prudký, dále velmi mírný. Tyto trendy zůstaly u obou činidel zachovány s proměnlivou i stálou iontovou silou. Ačkoli se zdá, že pro činidlo $\text{CyMe}_4\text{-TPhen}$ stálá iontová síla zmírňuje extrémy a u činidla $\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen}$ je naopak podporuje. Zmírnění extrémů vlivem iontové síly svědčí v její větší vliv na extrakční systém než H^+ iontů a naopak. Činidlo $\text{CyMe}_4\text{-TPhen}$ vykazovalo celkově malé míry extrakce kadmia (< 1), zatímco činidlem $\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen}$ bylo dosaženo i hodnot nad D_{max} (Cd).

Extrakce kadmia pomocí činidla $\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen}$ byla pozorována též ve studii [9], popsané v kapitole 1.14. Oproti této studii bylo dosaženo výrazně lepších extrakčních výsledků. Mohlo by to být způsobeno tím, že by byly jiné kovy oproti kadmiumu činidlem $\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen}$ extrahovány přednostně, neboť ve zmíněné publikaci byl v extrakčním systému celý PUREX rafinát a počáteční koncentrace samotného kadmia v něm byla téměř dvojnásobná proti koncentraci použité v této práci. Trend poklesu distribučního koeficientu od 1M do 2M kyseliny dusičné však zůstal zachován.

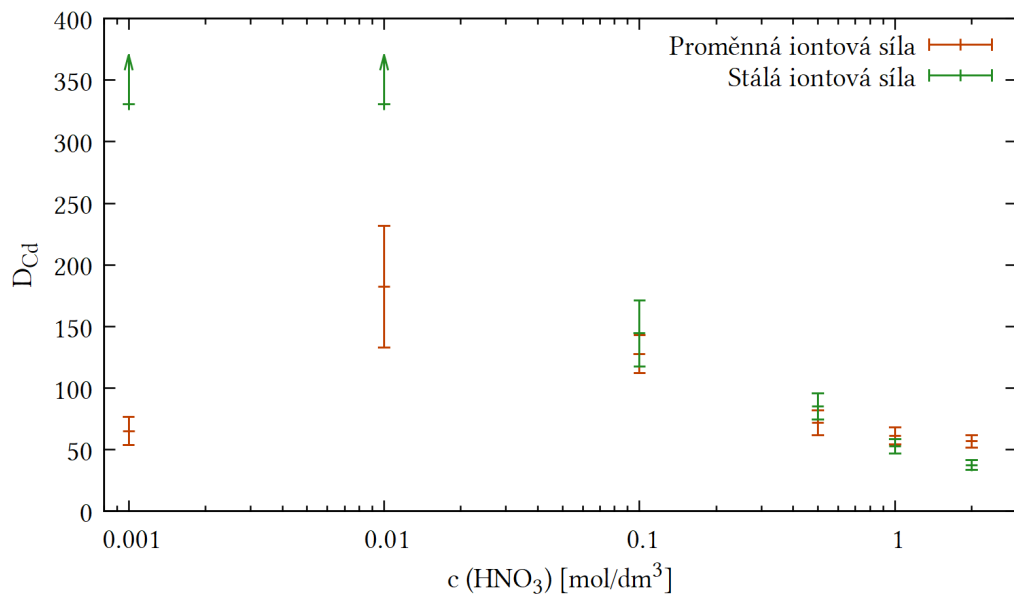
Tabulka 4.8: Distribuční koeficienty extrakcí kadmia D_{Cd} včetně nejistot, dle použitého extrakčního činidla, (ne)udržování stálé iontové síly pomocí přísad NaNO_3 a koncentrací kyseliny dusičné c (HNO_3)

| Extrakční činidlo $\text{CyMe}_4\text{-TPhen}$ | | | |
|--|---|--|---|
| Proměnná iontová síla | | Stálá iontová síla | |
| c (HNO_3) [mol/dm ³] | $D_{\text{Cd}} \pm \Delta(D_{\text{Cd}})$ | c (HNO_3) [mol/dm ³] | $D_{\text{Cd}} \pm \Delta(D_{\text{Cd}})$ |
| 0,001 | 0,41 ± 0,05 | 0,001 | 0,62 ± 0,06 |
| 0,01 | 0,30 ± 0,04 | 0,01 | 0,41 ± 0,04 |
| 0,1 | 0,89 ± 0,09 | 0,1 | 0,45 ± 0,05 |
| 0,5 | 0,91 ± 0,06 | 0,5 | 0,84 ± 0,06 |
| 1 | 0,52 ± 0,06 | 1 | 0,45 ± 0,05 |
| 2 | 0,31 ± 0,06 | 2 | 0,15 ± 0,04 |

| Extrakční činidlo $\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen}$ | | | |
|--|---|--|---|
| Proměnná iontová síla | | Stálá iontová síla | |
| c (HNO_3) [mol/dm ³] | $D_{\text{Cd}} \pm \Delta(D_{\text{Cd}})$ | c (HNO_3) [mol/dm ³] | $D_{\text{Cd}} \pm \Delta(D_{\text{Cd}})$ |
| 0,001 | 65 ± 11 | 0,001 | $> D_{max,2}$ (Cd) |
| 0,01 | 183 ± 49 | 0,01 | $> D_{max,2}$ (Cd) |
| 0,1 | 128 ± 15 | 0,1 | 144 ± 27 |
| 0,5 | 72 ± 10 | 0,5 | 85 ± 11 |
| 1 | 61,3 ± 7,1 | 1 | 52,8 ± 5,7 |
| 2 | 56,8 ± 5,1 | 2 | 37,7 ± 3,8 |



Obrázek 4.8: Graf závislosti distribučních koeficientů kadmia D_{Cd} , extrahovaného pomocí CyMe₄-TPhen, na koncentraci kyseliny dusičné $c(HNO_3)$ zobrazené v logaritmickém měřítku



Obrázek 4.9: Graf závislosti distribučních koeficientů kadmia D_{Cd} , extrahovaného pomocí CyMe₄-BTPhen, na koncentraci kyseliny dusičné $c(HNO_3)$ zobrazené v logaritmickém měřítku

Závěr

V rámci teoretické části práce byla provedena rešerše separací d-kovů (konkrétně chromu, železa, niklu, mědi, zinku, yttria, zirkonia, molybdenu, ruthenia, rhodia, paladia, stříbra a kadmia) zejména pomocí *N*-donorových extrakčních činidel. Nalezené informace byly pečlivě sepsány a tvoří kapitolu 1 Přehled separací d-kovů. Vzhledem k seskládání informací o separaci d-kovů z mnoha vědeckých studií může tento přehled sloužit jako základní odrazový můstek pro další práce zabývající se tímto tématem.

Druhá polovina teoretické části práce byla věnována popisu hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem a detailního vysvětlení jejího principu. Pro názornost a ucelenost předávaných informací je text doplněn o autorská schémata jednotlivých částí. Problematika hmotnostního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem je čtenáři přiblížena edukativním stylem, proto může tato část práce sloužit komukoli, kdo by se chtěl o tomto druhu hmotnostní spektrometrie dozvědět více.

V praktické části byly zkoumány extrakční vlastnosti činidel $\text{CyMe}_4\text{-TPhen}$ a $\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen}$ rozpuštěných v cyklohexanonu. Analyzovány byly extrakce d-kovů (chromu, železa, niklu, mědi, zinku, yttria, stříbra a kadmia) za různých koncentrací kyseliny dusičné ve vodné fázi a bez i s kompenzací iontové síly roztoků pomocí dusičnanu sodného. Vyhodnocení bylo provedeno měřeními na hmotnostním spektrometru s indukčně vázaným plazmatem a stanovením distribučních koeficientů.

Chrom nebyl extrahován ani jedním ze zkoumaných extrakčních systémů. Vzhledem k údajům získaným v rešerši se jedná o očekávatelné chování při extrakci činidlem $\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen}$. Extrakce činidlem $\text{CyMe}_4\text{-TPhen}$ nemohla být u žádného kovu porovnána s výsledky jiných prací, protože nejsou publikovány ($\text{CyMe}_4\text{-TPhen}$ je nové činidlo).

Obdobného výsledku bylo dosaženo u železa, jež se extrahovalo minimálně nebo vůbec ($\leq D_{min}$), bez možnosti pozorovat v extrakci jakékoli trendy. Stejně jako v případě chromu již bylo takového výsledku dosaženo při extrakci činidlem $\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen}$ v dřívějších pracích (popsáno v Přehledu separací d-kovů).

Extrakce niklu se u obou činidel zlepšuje s rostoucí koncentrací kyseliny dusičné a u 2M dosahuje shodných hodnot, v nižších koncentracích byla pozorována lepší extrakce pomocí $\text{CyMe}_4\text{-TPhen}$. Dominantní pozitivní vliv na extrakci oběma činidly mají ionty H^+ , avšak při jejich nízké koncentraci je znatelné mírné zlepšení extrakce vlivem iontové síly (přítomnost dusičnanových aniontů).

S rostoucí koncentrací kyseliny dusičné se zlepšovaly extrakce oběma činidly i v případě mědi, z nichž lepších výsledků dosahovalo činidlo $\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen}$. Extrakce mědi činidlem $\text{CyMe}_4\text{-TPhen}$ se ukázala být téměř nezávislou na vlivu iontové síly, případně extrakci mírně podporovala. Oproti tomu extrakční systém s činidlem

CyMe₄-BTPhen byl zjevně iontovou silou (vysokou koncentrací dusičnanu sodného) zbržděn.

Zinek nebyl činidlem CyMe₄-TPhen vůbec extrahován. Pomocí činidla CyMe₄-BTPhen bylo však u zinku dosaženo až hodnoty nad D_{max} (Zn) a to při použití 2M kyseliny dusičné. S neměnnou iontovou silou se distribuční koeficient významně neměnil, zatímco v systémech, kde na ni nebyla korekce (byla nižší), bylo dosahováno vyšších hodnot distribučních koeficientů.

Ytrium nebylo extrahováno žádným ze zkoumaných extrakčních systémů, nebyl tedy mezi nimi pozorován žádný rozdíl vlivem výběru činidla či kompenzace iontové síly. Neochota yttria k extrakci stejným či obdobnými činidly byla též popsána v Přehledu separací d-kovů.

Extrakce stříbra probíhá pomocí obou činidel velmi podobně. Byl pozorován klesající trend míry extrakce se zvyšující se koncentrací kyseliny dusičné, což může být způsobeno redukcí stříbra. Při nižších koncentracích H⁺ iontů byl zjištěn pozitivní vliv iontové síly na extrakci, ve vyšších koncentracích se již pozorovatelný vliv nenacházel.

Extrakce kadmia probíhala lépe pomocí činidla CyMe₄-BTPhen, obzvláště za nižších koncentrací kyseliny dusičné. Závislost míry extrakce na koncentraci H⁺ iontů je však proměnlivá. Vliv iontové síly (přítomnost dusičnanu sodného) je mírný, zvyšující extrémy. Činidlo CyMe₄-TPhen vykazuje přesně opačné trendy včetně naopak zmírňování extrémů vlivem iontové síly. Všechny distribuční koeficienty extrakce pomocí CyMe₄-TPhen byly méně než 1.

Zkoumané d-kovy byly navzdory dosavadním zkušenostem lépe extrahovány činidlem CyMe₄-BTPhen oproti činidlu CyMe₄-TPhen. Při nižších koncentracích HNO₃ (0,001 a 0,01 M) dosahovaly lepších extrakčních výsledků zpravidla systémy se stálou iontovou silou. Pravděpodobným důvodem je přítomnost dostatku iontů NO₃⁻ potřebných pro tvorbu neutrálních komplexů. Za vyšších koncentrací HNO₃ (většinou od 0,5 M) byl již dostatek dusičnanových aniontů, vzniklých z disociace HNO₃, a přídavek NaNO₃ k udržení konstantní iontové síly měl na extrakci sledovaných kovů negativní vliv. Ve většině případů měla přítomnost H⁺ iontů (koncentrace HNO₃) větší vliv na extrakční výsledky než iontová síla (přítomnost přidaných NO₃⁻ iontů).

Vytvořený přehled separací d-kovů může sloužit jako zdroj informací pro další výzkumy. Popis ICP-MS je připravený k širšímu použití nejen na akademické půdě. Z praktické části je pak možno čerpat cenné informace o vhodném nastavení extrakčních systémů k podpoření či naopak potlačení extrakce vybraného kovu. Obě zkoumaná činidla se navíc jeví jako potenciálně vhodná pro separaci izobarických dvojic ⁵⁸Fe – ⁵⁸Ni či ⁶⁰Fe – ⁶⁰Ni a nabízí se provést další výzkum tímto směrem.

Seznam literatury a jiných zdrojů

1. BROADLEY, M.R.; WHITE, P.J.; HAMMOND, J.P.; ZELKO, I.; LUX, A. Zinc in plants. *New Phytologist*. 2007, roč. 173, č. 4, s. 677–702. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2007.01996.x>.
2. STILES, A.B. *Catalytic method for cleaning soiled oven surfaces*. Vynálezce: A.B. STILES. Publ.: 1970-Prosinec. 3549419. Dostupné také z: <https://www.freepatentsonline.com/3549419.html>.
3. SHEN, H. et al. AMS measurements of fission products at CIAE. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 294. 2013, s. 136–142.
4. MERCHEL, S.; HERPERS, U. An Update on Radiochemical Separation Techniques for the Determination of Long-Lived Radionuclides via Accelerator Mass Spectrometry. *Radiochimica Acta*. 1999, roč. 84, č. 4, s. 215–220.
5. KOLL, D. et al. Interstellar ^{60}Fe in Antarctica. *Physical Review Letters* 123. 2019, s. 72701-1 - 72701–6.
6. VOCKENHUBER, Ch. ^{182}Hf – from Geophysics to Astrophysics. *Nuclear Physics A* 758. 2005, s. 340c–343c.
7. WILDEN, A.; SCHREINEMACHERS, Ch.; SYPULA, M.; MODOLO, G. Direct Selective Extraction of Actinides (III) from PUREX Raffinate using a Mixture of CyMe4BTBP and TODGA as 1-cycle SANEX Solvent. *Solvent extraction and ion exchange*. 2011, roč. 29, č. 2, s. 190–212. ISSN 0736-6299. Dostupné z DOI: 10.1080/07366299.2011.539122.
8. WILDEN, A.; MODOLO, G.; SCHREINEMACHERS, Ch.; SADOWSKI, F.; LANGE, S.; SYPULA, M.; MAGNUSSON, D.; GEIST, A.; LEWIS, F.W.; HARWOOD, L.M.; HUDSON, M.J. Direct Selective Extraction of Actinides (III) from PUREX Raffinate using a Mixture of CyMe4BTBP and TODGA as 1-cycle SANEX Solvent Part III: Demonstration of a Laboratory-Scale Counter-Current Centrifugal Contactor Process. *Solvent extraction and ion exchange*. 2013, roč. 31, č. 5, s. 519–537. ISSN 0736-6299. Dostupné z DOI: 10.1080/07366299.2013.775890.
9. LANGE, S.; WILDEN, A.; MODOLO, G.; SADOWSKI, F.; GERDES, M.; BOSBACH, D. Direct Selective Extraction of Trivalent Americium from PUREX Raffinate Using a Combination of CyMe(4)BTPhen and TEDGA-A Feasibility Study. *Solvent extraction and ion exchange*. 2017, roč. 35, č. 3, s. 161–173. ISSN 0736-6299. Dostupné z DOI: 10.1080/07366299.2017.1326761.

10. ALYAPYSHEV, M.; BABAIN, V.; BORISOVA, N.; ELISEEV, I.; KIRSANOV, D.; KOSTIN, A.; LEGIN, A.; RESHETOVA, M.; SMIRNOVA, Z. 2,2'-Dipyridyl-6,6'-dicarboxylic acid diamides: Synthesis, complexation and extraction properties. *Polyhedron*. 2010, roč. 29, č. 8, s. 1998–2005. ISSN 0277-5387. Dostupné z DOI: 10.1016/j.poly.2010.03.021.
11. MODOLO, G.; WILDEN, A.; GEIST, A.; MAGNUSSON, D.; MALMBECK, R. A review of the demonstration of innovative solvent extraction processes for the recovery of trivalent minor actinides from PUREX raffinate. *Radiochimica acta*. 2012, roč. 100, č. 8-9, SI, s. 715–725. ISSN 0033-8230. Dostupné z DOI: 10.1524/ract.2012.1962.
12. ALYAPYSHEV, M. Yu.; BABAIN, V. A.; TKACHENKO, L. I.; ELISEEV, I. I.; DIDENKO, A. V.; PETROV, M. L. Dependence of Extraction Properties of 2,6-Dicarboxypyridine Diamides on Extractant Structure. *Solvent extraction and ion exchange*. 2011, roč. 29, č. 4, s. 619–636. ISSN 0736-6299. Dostupné z DOI: 10.1080/07366299.2011.581049.
13. HIGGINSON, M.A.; MARSDEN, O.J.; THOMPSON, P.; LIVENS, F.R.; HEATH, S.L. Separation of americium from complex radioactive mixtures using a BTPPhen extraction chromatography resin. *Reactive & functional polymers*. 2015, roč. 91-92, s. 93–99. ISSN 1381-5148. Dostupné z DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2015.05.002.
14. MAGNUSSON, D.; GEIST, A.; WILDEN, A.; MODOLO, G. Direct Selective Extraction of Actinides(III) from PUREX Raffinate Using a Mixture of CyMe4-BTBP and TODGA as 1-cycle SANEX Solvent PART II: Flow-sheet Design for a Counter-Current Centrifugal Contactor Demonstration Process. *Solvent extraction and ion exchange*. 2013, roč. 31, č. 1, s. 1–11. ISSN 0736-6299. Dostupné z DOI: 10.1080/07366299.2012.700596.
15. MIERTUŠ, S. *Atómová a molekulová spektroskopie*. Sv. 351 s. Bratislava: Alfa, 1992. Č. 1. vyd. ISBN 80-050-0946-1.
16. THOMAS, R. A Beginner's Guide to ICP-MS part I. *Spectroscopy*. 2001, roč. 16, č. 4, s. 38–42.
17. PARÉ, J.R.J.; YAYLAYAN, V. Mass Spectrometry: Principles and Applications. 1997, s. 239–266. Dostupné z DOI: 10.1016/S0167-9244(97)80016-9.
18. THOMAS, R. A Beginner's Guide to ICP-MS Part III: The Plasma Source. *Spectroscopy*. 2001, roč. 16, č. 6, s. 26–30.
19. BROWNER, R.F.; BOORN, A.W. Sample introduction - the achilles heel of atomic spectroscopy. *Analytical chemistry*. 1984, roč. 56, č. 7, 786–798A.
20. THOMAS, R. A Beginner's Guide to ICP-MS Part II: The Sample-Introduction System. *Spectroscopy*. 2001, roč. 16, č. 5, s. 56–60.
21. SOMMER, L. *Optická emisní spektrometrie v indukčně vázaném plazmatu a vyso- koteplotních plamenech*. Sv. 151 s. Praha: Academia, 1992. Č. 1. vyd. ISBN 80-200-0215-4.
22. ČERNOHORSKÝ, T. *Atomová spektroskopie*. Sv. 218 s. Pardubice: Alfa, 1997. Č. 1. vyd. ISBN 80-719-4114-X.
23. DOWDING, C. 19 - Laser ablation. 2010, s. 575–628. ISBN 978-1-84569-474-6. Dostupné z DOI: 10.1533/9781845699819.7.575.

24. HUANG, L.; BEAUCHEMIN, D. Chapter 9 - Electrothermal vaporization. 2020, s. 411–467. ISBN 978-0-444-59482-2. Dostupné z DOI: 10.1016/B978-0-444-59482-2.00009-9.
25. HOWE, T.; SHKOLNIK, J.; THOMAS, R. A solid sampling tool finally reaches maturity - What drove the development of laser ablation sample introduction for atomic spectroscopy? *Spectroscopy*. 2001, roč. 16, č. 2, s. 54+. ISSN 0887-6703.
26. OTRUBA, V. (ed.). *6. kurz ICP spektrometrie: Brno 24.-26. května 2011*. Sv. 308 s. Brno: Spektroskopická společnost Jana Marka Marci, 2011. ISBN 978-80-904539-1-3.
27. GRAY, A.L. Mass-spectrometric analysis of solutions using an atmospheric pressure ion source. *Analyst*. 1975, roč. 100, s. 289–299. Dostupné z DOI: 10.1039/AN9750000289.
28. COLEMAN, G.N.; MILLER, D.E.; STAREK, R.W. A new look at direct current plasma spectrometry. *American Laboratory*. 1998, roč. 30, č. 4, 33R+. ISSN 0044-7749.
29. LAM, J.W.; MCLAREN, J.W. Use of aerosol processing and nitrogen - argon plasmas for reduction of oxide interference in inductively coupled plasma mass-spectrometry. *Journal of analytical atomic spectrometry*. 1990, roč. 5, č. 6, s. 419–424. ISSN 0267-9477. Dostupné z DOI: 10.1039/ja9900500419.
30. HARAGUCHI, H.; HASEGAWA, T.; ABDULAH, M. Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry. *Pure and Applied Chemistry – PURE APPL CHEM*. 1988, roč. 60, s. 685–696. Dostupné z DOI: 10.1351/pac198860050685.
31. THOMAS, R. A Beginner's Guide to ICP-MS Part IV: The Interface Region. *Spectroscopy*. 2001, roč. 16, č. 7, s. 26–28.
32. KANICKÝ, V. *Analytické vlastnosti ICP-MS: Princip ICP-MS* [online]. Laboratoř atomové spektrochemie Ústav chemie Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity, 2010. [cit. 2021-10-03]. Dostupné z: <https://slidetodoc.com/analytick-vlastnosti-icpms-viktor-kanick-laborato-atomov-spektrochemie-2/>.
33. PLASMA-UNIVERSE.COM. *Pinch* [online]. Knowledge Computing, 2007-2021. [cit. 2021-10-03]. Dostupné z: <https://www.plasma-universe.com/pinch/>.
34. THOMAS, R. A Beginner's Guide to ICP-MS Part V: The Ion Focusing System. *Spectroscopy*. 2001, roč. 16, č. 9, s. 38–44.
35. DOUGLAS, D.J.; FRENCH, J.B. An improved interface for inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 1986, roč. 41, č. 3, s. 197–204. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: 10.1016/0584-8547(86)80159-8.
36. DENOYER, E.R.; JACQUES, D.; DEBRAH, E.; TANNER, S.D. Practical benefits of a new ICP-MS lens system: Determination of trace elements in uranium. *Atomic Spectroscopy*. 1995, roč. 16, č. 1.
37. POTTER, D. An ICP-MS instrument for the modern laboratory. *American Laboratory*. 1994, roč. 26, č. 11, s. 35–37. ISSN 0044-7749.

38. KISHI, Y. A benchtop inductively coupled plasma mass spectrometer. *Hewlett-packard journal*. 1997, roč. 48, č. 4, 72–79. ISSN 0018-1153.
39. TANNER, S.D.; COUSINS, L.M.; DOUGLAS, D.J. Reduction of space-charge effects using a 3-aperture gas-dynamic vacuum interface for inductively-coupled plasma-mass spectrometry. *Applied spectroscopy*. 1994, roč. 48, č. 11, 1367–1372. ISSN 0003-7028. Dostupné z DOI: {10.1366/0003702944028100}.
40. THOMAS, R. A Beginner's Guide to ICP-MS Part VI: The Mass Analyzer. *Spectroscopy*. 2001, roč. 16, č. 10, s. 44–48.
41. PETER, H.D. (ed.). *Quadrupole Mass Spectrometry and its Applications*. Elsevier, 1976. ISBN 978-0-444-41345-1. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-41345-1.50005-8>.
42. THOMAS, R. A Beginner's Guide to ICP-MS Part VII: Mass Separation Devices — Double-Focusing Magnetic-Sector Technology. *Spectroscopy*. 2001, roč. 16, č. 11, s. 22–27.
43. THOMAS, R. A Beginner's Guide to ICP-MS Part IX: Mass Analyzers: Collision/Reaction Cell Technology. *Spectroscopy*. 2002, roč. 17, č. 2, s. 42–48.
44. HUTTON, R.; WALSH, A.; MILTON, D.; CANTLE, J. Ultratrace Analysis by Plasma Source High-Resolution Mass Spectrometry. *ChemSA*. 1991, č. 17, s. 213–215.
45. GIESSMANN, U.; GREB, U. High-Resolution ICP-MS – a new concept for elemental mass-spectrometry. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. 1994, roč. 350, č. 4-5, s. 186–193. ISSN 0937-0633. Dostupné z DOI: 10.1007/BF00322469.
46. THOMAS, R. A Beginner's Guide to ICP-MS Part VIII: Mass Analyzers: Time-of-Flight Technology. *Spectroscopy*. 2002, roč. 17, č. 1, s. 36–41.
47. WILEY, W.C.; MCLAREN, I.H. Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution. *Review of Scientific Instruments*. 1955, roč. 26, č. 12, s. 1150–1157. Dostupné z DOI: 10.1063/1.1715212.
48. MYERS, D.P.; YANG, G.L.P.; HIEFTJE, G.M. An inductively-coupled plasma time-of-flight mass-spectrometer for elemental analysis. Part I: Optimization and characteristics. *Journal of the American society for mass spectrometry*. 1994, roč. 5, č. 11, s. 1008–1016. ISSN 1044-0305. Dostupné z DOI: 10.1016/1044-0305(94)80019-7.
49. STURGEON, R.E.; LAM, J.W.H.; SAINT, A. Analytical characteristics of a commercial ICP orthogonal acceleration time-of-flight mass spectrometer (ICP-MS). *Journal of analytical atomic spectrometry*. 2000, roč. 15, č. 6, s. 607–616. ISSN 0267-9477. Dostupné z DOI: 10.1039/b000496k.
50. BRADSHAW, N.; HALL, E.F.H.; SANDERSON, N.E. Inductively coupled plasma as an ion-source for high-resolution mass-spectrometry. *Journal of analytical atomic spectrometry*. 1989, roč. 4, č. 8, s. 801–803. ISSN 0267-9477. Dostupné z DOI: 10.1039/ja9890400801.

51. THOMSON, B.A.; DOUGLAS, D.J.; CORR, J.J.; HAGER, J.W.; JOLLIFFE, C.L. Improved collisionally activated dissociation efficiency and mass resolution on a triple quadrupole mass-spectrometer system. *Analytical chemistry*. 1995, roč. 67, č. 10, s. 1696–1704. ISSN 0003-2700. Dostupné z DOI: 10.1021/ac00106a008.
52. TURNER, P.; MERREN, T.; SPEAKMAN, J.; HAINES, C. *Plasma Source Mass Spectrometry: Developments and Applications*. 1996. ed.: HOLLAND, G.; TANNER, S. (Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK).
53. THOMAS, R. A Beginner's Guide to ICP-MS Part X: Detectors. *Spectroscopy*. 2002, roč. 17, č. 4, s. 34–39.
54. MONTASER, A. (ed.). *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Berlín, Německo: Wiley-VCH, 1998. ISBN 978-0-471-18620-5.
55. SHUN'KO, E.V. *Langmuir Probe in Theory and Practice*. Sv. 249. Boca Raton, Florida, USA: Universal-Publishers, 2009. ISBN 1-59942-935-7, 978-1-59942-935-9.
56. BROWN, K.L.; TAUTFEST, G.W. Faraday-Cup Monitors for High-Energy Electron Beams. *Review of Scientific Instruments*. 1956, roč. 27, č. 9, s. 696–702. Dostupné z DOI: 10.1063/1.1715674.
57. JOCH, V. *Diagnostika a optimalizace parametrů Wienova filtru pro hmotnostní separaci iontů*. 2009. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství. Vedoucí práce Ing. Stanislav Voborný, Ph.D.
58. HUNTER, K. Ion detection in ICP-mass spectrometry using active film multipliers. *Atomic spectroscopy*. 1994, roč. 15, č. 1, s. 17–20. ISSN 0195-5373.
59. HUTTON, R.C.; EATON, A.N.; GOSLAND, R.M. Application of a dual-mode detection system for ICP-MS .1. Determination of majors, minors, and traces in geostandards. *Applied spectroscopy*. 1990, roč. 44, č. 2, s. 238–242. ISSN 0003-7028. Dostupné z DOI: 10.1366/0003702904085697.
60. DENOYER, E.R.; THOMAS, R.J.; COUSINS, L.M. A new approach to extending the dynamic range in ICP mass spectrometry. *Spectroscopy*. 1997, roč. 12, č. 2, s. 56–61. ISSN 0887-6703.
61. PLZÁK, Z.; MILDE, D. *Metodický list 7: Detekční schopnost analytické metody, mez detekce, mez stanovitelnosti*. Eurachem-ČR, 2011. Dostupné také z: <http://www.eurachem.cz/metodicke-listy.php>.
62. AFSAR, A.; BABRA, J.S.; DISTLER, P.; HARWOOD, L.M.; HOPKINS, I.; JOHN, J.; WESTWOOD, J.; SELFE, Z.Y. Extraction properties of 4-tetra(hydroxyphenyl)BTPhen in liquid-liquid extraction systems with cyclohexanone/octanol or in a solid-phase extraction system. *Heterocycles*. 2020, roč. 101, č. 1, s. 209–222. ISSN 0385-5414. Dostupné z DOI: 10.3987/COM-19-S(F)14.
63. AFSAR, A.; DISTLER, P.; HARWOOD, L.M.; JOHN, J.; WESTWOOD, J. Extraction of minor actinides, lanthanides and other fission products by silica-immobilized BTBP/BTPhen ligands. *Chemical communications*. 2017, roč. 53, č. 28, s. 4010–4013. ISSN 1359-7345. Dostupné z DOI: 10.1039/c7cc01286a.

64. VANASSELT, W.J.; VANKREVELEN, D.W. Preparation of adipic acid by oxidation of cyclohexanol and cyclohexanone with nitric acid: 1. reaction mechanism. *Recueil des travaux chimiques des pays-bas-journal of the Royal Netherlands chemical society*. 1963, roč. 82, č. 1, s. 51–&. ISSN 0165-0513.
65. AZIZ, S.B.; HUSSEIN, G.; BRZA, M.A.; MOHAMMED, S.J.; ABDULWAHID, R.T.; SAEED, S.R.; HASSANZADEH, A. Fabrication of Interconnected Plasmonic Spherical Silver Nanoparticles with Enhanced Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) Peaks Using Quince Leaf Extract Solution. *Nanomaterials*. 2019, roč. 9, č. 11. Dostupné z DOI: [10.3390/nano9111557](https://doi.org/10.3390/nano9111557).

Přílohy

A Označení vzorků pro měření

| Označení vzorku | Konc. HNO ₃ <i>c</i> (HNO ₃) [mol/dm ³] | Extrakční činidlo | Kompensace iontové síly pomocí NaNO ₃ |
|-----------------|---|---------------------------|--|
| blank | – | – | – |
| STD1 | 0,001 | žádné | ne |
| STD2 | 0,5 | žádné | ano |
| STD3 | 2 | žádné | netřeba |
| 1A0 | 0,001 | CyMe ₄ -TPhen | ne |
| 2A0 | 0,01 | CyMe ₄ -TPhen | ne |
| 3A0 | 0,1 | CyMe ₄ -TPhen | ne |
| 4A0 | 0,5 | CyMe ₄ -TPhen | ne |
| 5A0 | 1 | CyMe ₄ -TPhen | ne |
| 6A0 | 2 | CyMe ₄ -TPhen | netřeba |
| 1AI | 0,001 | CyMe ₄ -TPhen | ano |
| 2AI | 0,01 | CyMe ₄ -TPhen | ano |
| 3AI | 0,1 | CyMe ₄ -TPhen | ano |
| 4AI | 0,5 | CyMe ₄ -TPhen | ano |
| 5AI | 1 | CyMe ₄ -TPhen | ano |
| 6AI | 2 | CyMe ₄ -TPhen | netřeba |
| 1B0 | 0,001 | CyMe ₄ -BTPhen | ne |
| 2B0 | 0,01 | CyMe ₄ -BTPhen | ne |
| 3B0 | 0,1 | CyMe ₄ -BTPhen | ne |
| 4B0 | 0,5 | CyMe ₄ -BTPhen | ne |
| 5B0 | 1 | CyMe ₄ -BTPhen | ne |
| 6B0 | 2 | CyMe ₄ -BTPhen | netřeba |
| 1BI | 0,001 | CyMe ₄ -BTPhen | ano |
| 2BI | 0,01 | CyMe ₄ -BTPhen | ano |
| 3BI | 0,1 | CyMe ₄ -BTPhen | ano |
| 4BI | 0,5 | CyMe ₄ -BTPhen | ano |
| 5BI | 1 | CyMe ₄ -BTPhen | ano |
| 6BI | 2 | CyMe ₄ -BTPhen | netřeba |

B Naměřené hodnoty chromu a železa

| Označení vzorku | ⁵³ Cr | | ⁵⁶ Fe | |
|---------------------|-----------------------------|---|-----------------------------|---|
| | Četnost imp. I (Cr) [cps] | Rel. sm. odchylka $\sigma_r(I(Cr))$ [%] | Četnost imp. I (Fe) [cps] | Rel. sm. odchylka $\sigma_r(I(Fe))$ [%] |
| blank | 1141 | 19,3 | 1229307 | 0,6 |
| STD1 | 158632 | 0,7 | 28268192 | 0,7 |
| STD2 | 174616 | 0,7 | 30969325 | 1,2 |
| STD3 | 184485 | 0,8 | 32949359 | 0,4 |
| blank | 576 | 2,4 | 1298021 | 0,6 |
| 1A0 | 176088 | 0,4 | 29019565 | 0,6 |
| 2A0 | 183274 | 0,2 | 30242825 | 0,6 |
| 3A0 | 176243 | 0,7 | 29065070 | 0,8 |
| blank | 1049 | 2,4 | 1432440 | 0,4 |
| 4A0 | 185850 | 0,5 | 31661700 | 0,7 |
| 5A0 | 189600 | 1,1 | 32674424 | 0,3 |
| 6A0 | 195522 | 2,2 | 33722448 | 2,3 |
| blank | 1914 | 1,2 | 541587 | 1,2 |
| Nový zážeh plazmatu | | | | |
| blank | 636 | 12,9 | 1302528 | 0,4 |
| 1AI | 158198 | 1,5 | 25536369 | 1,0 |
| 2AI | 184377 | 0,5 | 29443671 | 0,6 |
| 3AI | 190261 | 0,6 | 30702929 | 0,5 |
| blank | 1164 | 6,8 | 1495867 | 0,8 |
| 4AI | 187240 | 0,4 | 31076227 | 0,6 |
| 5AI | 202447 | 1,1 | 34323425 | 0,8 |
| 6AI | 216117 | 0,5 | 37041153 | 0,5 |
| blank | 1203 | 5,0 | 1506186 | 0,8 |
| 1B0 | 200563 | 1,2 | 32210079 | 0,5 |
| 2B0 | 174379 | 0,8 | 28241151 | 0,5 |
| 3B0 | 189145 | 0,8 | 30693557 | 0,3 |
| blank | 1041 | 7,5 | 1473469 | 0,8 |
| 4B0 | 177932 | 1,1 | 29259298 | 0,9 |
| 5B0 | 175599 | 0,8 | 29102131 | 0,5 |
| 6B0 | 190966 | 0,9 | 31579798 | 0,6 |
| blank | 906 | 8,7 | 1484211 | 0,6 |
| 1BI | 189628 | 1,2 | 28829361 | 1,0 |
| 2BI | 192912 | 0,7 | 29658293 | 0,5 |
| 3BI | 195195 | 0,5 | 30546703 | 0,6 |
| blank | 1180 | 12,9 | 1522243 | 1,1 |
| 4BI | 171806 | 1,5 | 27493456 | 0,9 |
| 5BI | 212892 | 1,0 | 34197575 | 0,9 |
| 6BI | 208394 | 0,2 | 34068258 | 0,3 |
| blank | 1127 | 19,7 | 1503469 | 1,0 |
| STD1 | 166310 | 0,1 | 30006825 | 0,2 |
| STD2 | 184140 | 1,3 | 32548601 | 0,5 |
| STD3 | 182905 | 0,1 | 32714591 | 0,1 |
| blank | 1233 | 6,3 | 1431903 | 1,0 |

C Naměřené hodnoty niklu a mědi

| Označení vzorku | ⁶⁰ Ni | | ⁶³ Cu | |
|---------------------|-----------------------------|---|-----------------------------|---|
| | Četnost imp. I (Ni) [cps] | Rel. sm. odchylka $\sigma_r(I(Ni))$ [%] | Četnost imp. I (Cu) [cps] | Rel. sm. odchylka $\sigma_r(I(Cu))$ [%] |
| blank | 719 | 9,2 | 42287 | 0,7 |
| STD1 | 155015 | 0,6 | 209040 | 1,0 |
| STD2 | 167174 | 0,3 | 220700 | 1,0 |
| STD3 | 181764 | 0,7 | 235294 | 0,4 |
| blank | 1002 | 6,5 | 41307 | 0,2 |
| 1A0 | 17130 | 2,6 | 119912 | 0,7 |
| 2A0 | 16904 | 2,7 | 118541 | 0,6 |
| 3A0 | 9285 | 2,6 | 77251 | 1,3 |
| blank | 1200 | 4,5 | 43076 | 0,8 |
| 4A0 | 4749 | 4,3 | 57626 | 0,7 |
| 5A0 | 5894 | 0,7 | 60628 | 1,2 |
| 6A0 | 3576 | 5,7 | 56509 | 2,0 |
| blank | 9984 | 6,1 | 78202 | 3,5 |
| Nový zážeh plazmatu | | | | |
| blank | 10276 | 12,2 | 40646 | 0,8 |
| 1AI | 14376 | 5,9 | 80682 | 1,9 |
| 2AI | 13572 | 2,4 | 87749 | 1,1 |
| 3AI | 9544 | 4,2 | 90556 | 0,9 |
| blank | 7765 | 5,1 | 44352 | 1,6 |
| 4AI | 7008 | 4,6 | 57103 | 1,1 |
| 5AI | 6252 | 9,2 | 53525 | 0,4 |
| 6AI | 7851 | 13,7 | 58155 | 0,8 |
| blank | 2875 | 0,7 | 43548 | 1,0 |
| 1B0 | 101834 | 0,6 | 77974 | 0,4 |
| 2B0 | 79576 | 0,7 | 77801 | 0,8 |
| 3B0 | 32518 | 0,4 | 66654 | 0,9 |
| blank | 1265 | 8,4 | 43225 | 0,8 |
| 4B0 | 6395 | 5,5 | 50598 | 0,6 |
| 5B0 | 4725 | 3,5 | 51312 | 1,2 |
| 6B0 | 3931 | 0,1 | 49739 | 0,3 |
| blank | 1044 | 1,0 | 42915 | 1,7 |
| 1BI | 67025 | 0,8 | 75023 | 1,6 |
| 2BI | 69421 | 0,5 | 80089 | 0,8 |
| 3BI | 40080 | 1,4 | 87484 | 0,1 |
| blank | 1008 | 6,0 | 45203 | 2,4 |
| 4BI | 19933 | 2,1 | 68547 | 0,8 |
| 5BI | 15876 | 2,6 | 76053 | 1,2 |
| 6BI | 5508 | 4,7 | 78764 | 0,7 |
| blank | 939 | 6,6 | 42427 | 0,7 |
| STD1 | 162249 | 0,6 | 217398 | 0,4 |
| STD2 | 174481 | 0,2 | 230647 | 0,7 |
| STD3 | 177367 | 0,4 | 230005 | 0,3 |
| blank | 1327 | 3,1 | 40486 | 1,4 |

D Naměřené hodnoty zinku a ytria

| Označení vzorku | ⁶⁶ Zn | | ⁸⁹ Y | |
|---------------------|-----------------------------|---|----------------------------|--|
| | Četnost imp. I (Zn) [cps] | Rel. sm. odchylka $\sigma_r(I(Zn))$ [%] | Četnost imp. I (Y) [cps] | Rel. sm. odchylka $\sigma_r(I(Y))$ [%] |
| blank | 44297 | 5,6 | 1365 | 4,3 |
| STD1 | 81490 | 1,8 | 1924868 | 1,1 |
| STD2 | 86081 | 0,7 | 2148316 | 1,8 |
| STD3 | 89026 | 0,5 | 2234629 | 1,2 |
| blank | 39686 | 0,5 | 1977 | 11,2 |
| 1A0 | 94364 | 0,5 | 2103561 | 1,3 |
| 2A0 | 92319 | 0,4 | 2191441 | 0,7 |
| 3A0 | 85748 | 0,2 | 2094632 | 1,3 |
| blank | 40464 | 0,7 | 7093 | 1,1 |
| 4A0 | 91023 | 0,3 | 2195138 | 1,0 |
| 5A0 | 87377 | 0,4 | 2239208 | 1,1 |
| 6A0 | 90331 | 0,4 | 2285261 | 2,6 |
| blank | 4441 | 5,9 | 351 | 12,9 |
| Nový zážeh plazmatu | | | | |
| blank | 38524 | 0,4 | 2312 | 8,0 |
| 1AI | 83456 | 0,5 | 1903672 | 1,5 |
| 2AI | 88182 | 0,7 | 2185263 | 1,4 |
| 3AI | 90714 | 0,1 | 2262882 | 0,8 |
| blank | 40792 | 1,6 | 8321 | 5,5 |
| 4AI | 89260 | 1,1 | 2225476 | 0,9 |
| 5AI | 94600 | 0,9 | 2396611 | 1,3 |
| 6AI | 97197 | 0,6 | 2513310 | 0,9 |
| blank | 41227 | 1,2 | 10130 | 3,2 |
| 1B0 | 66846 | 1,0 | 2368220 | 1,0 |
| 2B0 | 64046 | 0,7 | 2060542 | 1,2 |
| 3B0 | 59231 | 0,8 | 2214201 | 1,0 |
| blank | 42194 | 0,9 | 6596 | 9,1 |
| 4B0 | 44844 | 0,8 | 2083406 | 1,6 |
| 5B0 | 50329 | 0,3 | 2054105 | 0,7 |
| 6B0 | 42349 | 1,6 | 2228070 | 1,2 |
| blank | 42410 | 0,8 | 5450 | 6,2 |
| 1BI | 62121 | 1,1 | 2258632 | 1,5 |
| 2BI | 62249 | 0,2 | 2294807 | 1,0 |
| 3BI | 74775 | 1,5 | 2312549 | 1,1 |
| blank | 43728 | 0,3 | 8682 | 5,1 |
| 4BI | 55130 | 1,2 | 2044441 | 1,5 |
| 5BI | 53180 | 0,6 | 2507084 | 1,4 |
| 6BI | 51565 | 0,8 | 2394955 | 0,7 |
| blank | 40762 | 0,1 | 10640 | 9,7 |
| STD1 | 82113 | 1,0 | 1990503 | 0,8 |
| STD2 | 86401 | 0,6 | 2203177 | 0,9 |
| STD3 | 86565 | 0,7 | 2186651 | 0,7 |
| blank | 38150 | 1,2 | 12786 | 4,8 |

E Naměřené hodnoty stříbra a kadmia

| Označení vzorku | ¹⁰⁷ Ag | | ¹¹¹ Cd | |
|---------------------|-----------------------------|---|-----------------------------|---|
| | Četnost imp. I (Ag) [cps] | Rel. sm. odchylka $\sigma_r(I(Ag))$ [%] | Četnost imp. I (Cd) [cps] | Rel. sm. odchylka $\sigma_r(I(Cd))$ [%] |
| blank | 20304 | 30,7 | 118 | 20,1 |
| STD1 | 52035 | 2,6 | 30164 | 1,2 |
| STD2 | 50203 | 3,6 | 33263 | 1,6 |
| STD3 | 62923 | 2,6 | 34934 | 1,0 |
| blank | 3009 | 5,2 | 115 | 12,1 |
| 1A0 | 3294 | 5,2 | 23262 | 1,3 |
| 2A0 | 3420 | 2,6 | 25209 | 1,0 |
| 3A0 | 4472 | 3,5 | 17393 | 3,3 |
| blank | 1406 | 4,0 | 165 | 23,5 |
| 4A0 | 6679 | 3,8 | 17218 | 1,2 |
| 5A0 | 7525 | 2,3 | 21667 | 2,0 |
| 6A0 | 8570 | 5,6 | 25021 | 3,7 |
| blank | 255 | 6,6 | 386 | 10,1 |
| Nový zážeh plazmatu | | | | |
| blank | 1057 | 4,0 | 133 | 9,0 |
| 1AI | 1972 | 5,5 | 19816 | 1,7 |
| 2AI | 2825 | 2,0 | 22870 | 0,6 |
| 3AI | 4588 | 2,6 | 22124 | 2,1 |
| blank | 1262 | 2,8 | 189 | 19,8 |
| 4AI | 5671 | 4,3 | 17532 | 1,2 |
| 5AI | 6872 | 1,7 | 22117 | 1,2 |
| 6AI | 9502 | 0,6 | 27870 | 1,8 |
| blank | 859 | 6,8 | 183 | 4,8 |
| 1B0 | 6178 | 1,3 | 624 | 12,6 |
| 2B0 | 3505 | 3,0 | 315 | 13,3 |
| 3B0 | 3914 | 0,5 | 389 | 5,2 |
| blank | 909 | 4,6 | 88 | 7,9 |
| 4B0 | 5482 | 3,5 | 578 | 9,4 |
| 5B0 | 5832 | 1,8 | 654 | 8,0 |
| 6B0 | 6696 | 2,7 | 694 | 5,8 |
| blank | 764 | 3,4 | 69 | 2,8 |
| 1BI | 3047 | 5,4 | 192 | 11,5 |
| 2BI | 4524 | 5,0 | 190 | 14,0 |
| 3BI | 5795 | 1,9 | 360 | 9,4 |
| blank | 1314 | 5,7 | 94 | 23,5 |
| 4BI | 4877 | 4,4 | 511 | 7,9 |
| 5BI | 7409 | 1,9 | 735 | 7,7 |
| 6BI | 7825 | 1,4 | 967 | 7,6 |
| blank | 1212 | 14,1 | 129 | 9,1 |
| STD1 | 50517 | 5,2 | 29941 | 1,4 |
| STD2 | 50094 | 2,9 | 32973 | 1,4 |
| STD3 | 59931 | 2,2 | 33382 | 0,5 |
| blank | 2310 | 3,8 | 238 | 14,1 |