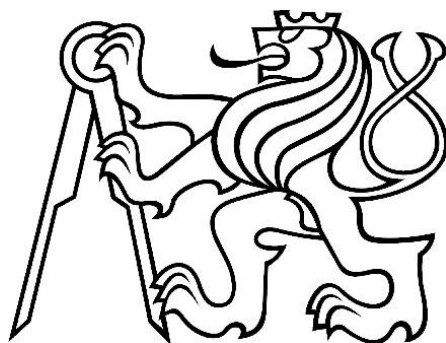


ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA JADERNÁ A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÁ

KATEDRA JADERNÉ CHEMIE



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

**Separační chemie lathanoidů a minoritních aktinoidů**

**Autor: Helena Vesteg**

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

Konzultantka: Ing. Miriam Mindová

Praha, 2022

## **Čestné prehlásenie**

Prehlasujem, že som túto bakalársku prácu vypracovala samostatne pod vedením vedúceho bakalárskej práce RNDr. Ing. Petra Distlera, Ph.D.et PhD. v spolupráci s konzultantkou Ing. Miriam Mindovou, s použitím odbornej literatúry a prameňov uvedených v zozname, ktorý je súčasťou tejto práce.

V Prahe, dňa .....

.....

Helena Vesteg

## **Pod'akovanie**

Táto bakalárska práca bola vypracovaná na Katedre jadrovej chémie, Fakulty jadrovej a fyzikálnej inžinierskej, ČVUT v Prahe, pod vedením RNDr. Ing. Petra Distlera, Ph.D. et PhD. Chcela by som sa poďakovať môjmu školiteľovi za objasnenie a prehĺbenie danej problematiky a za cenné praktické skúsenosti nadobudnuté počas vypracovania práce. Ďalej by som sa chcela poďakovať mojej konzultantke Ing. Miriam Mindovej za ochotu, podporu a motiváciu počas písania práce, následne som jej vďačná za pomoc pri vypracovaní teoretickej časti práce nakoľko si vždy našla čas aby mi prípadné nejasnosti ohľadom danej problematiky objasnila. V poslednom rade by som chcela poďakovať mojej rodine a priateľom, ktorí pri mne počas celého bakalárskeho štúdia stáli a vždy ma podporili.

*Název práce:* **Separáčnı chemie lathanoidů a minoritnıch aktinoidů**

*Autor:* Helena Vesteg

*Studijnı obor:* Jaderná chemie

*Druh práce:* Bakalařská práce

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

*Konzultantka:* Ing. Miriam Mindová

České vysoké učení technické v Praze

Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

Katedra jaderné chemie

*Abstrakt:*

Táto bakalárska práca popisuje vzájomnú separáciu Am (ako reprezentanta trojmocných minoritných aktinoidov) a Eu (ako reprezentanta trojmocných lanthanoidov) pomocou kvapalinovej extrakcie a extrakcie na pevnej fáze. V teoretickej časti boli popísané separačné techniky pre použité jadrové palivo s dôrazom na aktinoidy a lanthanoidy. V praktickej časti bolo cieľom stanoviť rozpustnosť molekuly Fenol-BTPPhen v cyklohexanóne a oktan-1-ole, pozorovanie kinetiky kvapalinovej extrakcie a kinetiky extrakcie na pevnej fáze. Boli testované dve perspektívne extrakčné činidlá Fenol-BTPPhen-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> určeného pre extrakciu na pevnej fáze a Fenol-BTPPhen určeného pre kvapalinovú extrakciu.

*Klíčová slova:*

separácia, minoritné aktinoidy, lanthanoidy, SANEX proces, kinetika extrakcie

*Title:* **Separation chemistry of lanthanoids and minor actinids**

*Author:* Helena Vesteg

*Field of Study:* Nuclear chemistry

*Type of thesis:* Bachelor's Degree Thesis

*Supervisor:* RNDr. Ing. Petr Distler, Ph.D. et Ph.D.

*Consultant:* Ing. Miriam Mindová  
Czech technical University in Prague  
Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering  
Department of Nuclear Chemistry

*Abstract:*

This bachelor thesis describes the mutual separation of Am (as a representative of trivalent minor actinids) and Eu (as a representative of trivalent lanthanoids) using liquid and solid phase extraction. Separation techniques of used nuclear fuel are described in the theoretical part. In the experimental part, the main goals were the determination of solubility of Phenol-BTPhen molecules in cyclohexanone and octan-1-ol, the observation of the kinetics of liquid extraction and the kinetics of extraction to the solid phase. Two prospective extraction agents were used: Phenol-BTPhen-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> intended for solid phase extraction and Phenol-BTPhen intended for liquid extraction.

*Keywords:*

extraction, separation, minor actinids, lanthanoids, SANEX process, kinetics of extraction

## Použité symboly a skratky

AHA	alfahydroxylová kyselina
An(III)	trojmocné aktinoidy
ASCEPT	Actinide Recycling by Separation and Transmutation
BTBP	6,6'-bis(1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridín
BTP	2,6-bis(1,2,4-triazin-3-yl)-pyridín
BTPhen	6,6'-bis(1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-fenantrolín
CEA-GANEX	Comision of Atomic Energy Groupe Actinide Extraction
CHALMEX	Chalmers Extraction
1c-SANEX	1-Cycle Selective Actinide Extraction
CyMe <sub>4</sub> - BTBP	6,6'-bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzo[1,2,4]-triazin-3-yl)-[2,2']-bipyridín
CyMe <sub>4</sub> -BTP	6,6'-bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzo[1,2,4]-triazin-3-yl)-[2]-pyridín
D	distribučný faktor
DEHIBA	<i>N,N</i> -di-(etyl-2-hexyl)izobutylamid
DIAMEX	Diamide Extraction
DMDOHEMA	<i>N,N'</i> - dimetyl- <i>N,N'</i> -dioktylhexyletoxymalonamid
DTPA	Kyselina diethyléntriamíntetra octová
D <sub>w</sub>	hmotnostný distribučný faktor
%E	extrakčné percento
EURO-GANEX	European Groupe Actinide Extraction
EUROPART	European Research Program for the Partitioning of Minor Actinides from High Active Wastes Issuing the Reprocessing of Spent Nuclear Fuels
FS-13	triflormetyl fenyl sulfon
GANEX	Grouped Actinide Extraction

HDEHP	Bis(2-ethylhexyl)hydrogén fosfát
HEDTA	Kyselina <i>N</i> -(2-hydroxyetyl)etyléndiamín- <i>N,N,N</i> -trioctová
HPGe	High Purity Germanium
i-SANEX	inovative- Selective Actinide Extraction
ITU	The Institute for Transuranium Elements
JAEA	Japan Atomic Energy Agency
$K_D$	rozdeľovací pomer
Ln(III)	trojmocné lananoidy
MOX	Mixed Oxide fuel
NEWPART	A European Research Programme for Minor Actinide Partitioning within the 4th Framework Programme
PARTNEW	A European Research Programme for Minor Actinide Partitioning within the 5th Framework Programme
PUREX	Plutonium Uranium Redox Extraction
RAO	radioaktívny odpad
REDOX	Oxidation Reduction Extraction
r-SANEX	regular-Selective Actinide Extraction
$S'$	veľkosť styčnej plochy
SETFICS	Solvent Extraction for Trivalent f-elements Intra-group Separation in n-octyl(phenyl)- <i>N,N</i> - diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide (CMPO)- complexant System
SF	separačný faktor
SO <sub>3</sub> -Ph-BTP	2,6-bis(5,6-di(sulfofenyl)-1,2,4-triazín-3-yl)pyridín
TALSPEAK	Trivalent Actinide Lanthanide Separation
TBP	tributylfosfát
TODGA	<i>N,N,N,N</i> -Tetraoctyl diglykolamid
TPH	teofylín
TRU	transuranové prvky

TRUESPEAK

TWh

Transuranic Element Separation by Phosphorous Reagent

terarwatthodina



# Obsah

1	Úvod .....	2
2	Ciele práce .....	5
3	Teoretická časť .....	6
	<b>Vyhorené jadrové palivo .....</b>	<b>6</b>
	<b>Základné technologické metódy rafinácie ožiareného jadrového paliva .....</b>	<b>7</b>
	PUREX–proces .....	8
	GANEX proces .....	9
	CEA-GANEX a EURO-GANEX .....	10
	CHALMEX .....	12
	SANEX-proces .....	14
	r-SANEX .....	14
	i-SANEX .....	15
	1c-SANEX .....	16
	Vybrané extrakčné činidlá pre separáciu lantanoidov a minoritných aktinoidov .....	16
	<b>Extrakcia .....</b>	<b>19</b>
	Extrakcia na pevnej fáze .....	19
	Kvapalinová extrakcia .....	20
	Faktory ovplyvňujúce účinnosť extrakcie .....	21
	Rozdeľovací pomer ( $K_D$ ) a Distribučný faktor ( $D$ ) .....	21
	Separačný faktor ( $SF$ ) .....	22
	Extrakčné percento ( $E$ ) .....	22
	Veľkosť styčnej plochy ( $S'$ ) .....	23
4	Experiment .....	24
	Chemikálie a prístroje .....	24
	Metodológia .....	25
	Výsledky a diskusia .....	30
5	Záver práce .....	38
6	Zoznam použitej literatúry .....	40
7	Prílohy .....	43

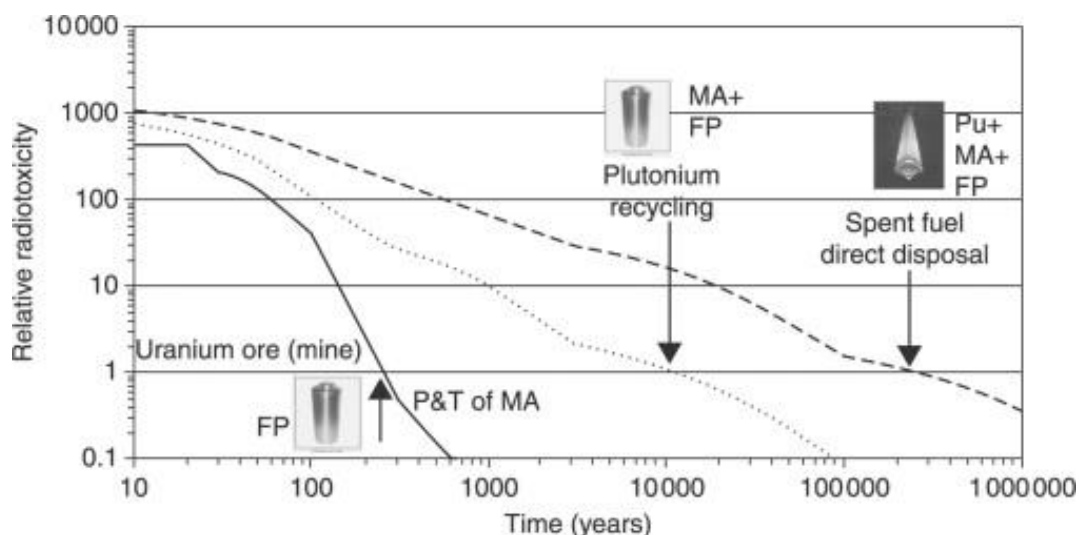
# 1 Úvod

Výroba elektrickej energie je založená na princípoch jadrovej energetiky hlavne v členských štátoch Európskej únie. Za rok sa v celej Európskej únii vyprodukuje 6259 TWh elektrickej energie produkovanej na jednu osobu, ale výhodou je, že bol zaznamenaný výrazný pokles podielu uhlia na výrobe elektriny z 30,6 % (datované v r.2000) na 14,5 % (datované v r.2019).[1]

Medzi hlavné výhody jadrovej energetiky patrí vysoká efektívnosť z hľadiska výroby a ľahká skladovateľnosť paliva, menší objem produkovaných odpadov v porovnaní s fosílnymi palivami a minimálne emisie popola a CO<sub>2</sub> do ovzdušia. Má to však aj svoje nevýhody ako nepriaznivý vplyv na životné prostredie, vysoké investície a možnosť vzniku radiačnej havárie. Pri produkcii elektrickej energie z jadrových elektrární dochádza zároveň k produkcii rádioaktívneho odpadu. Napriek tomu patrí medzi najvyužívanejšie spôsoby, hlavne vďaka obrovským výhodám. [2]

Jedným z hlavných cieľov výskumu je zníženie objemu odpadu a ochránenie ekologického systému. Vyskytujú sa dve možnosti ako nakladať s ožiareným jadrovým palivom. Buď sa ukladá do hlbinného úložiska, alebo dôjde k jeho spracovaniu a odseparovaniu uránu a plutónia, alebo sa ponechá niekoľko desiatok rokov, než sa rozhodne o jeho ďalšom spracovaní. Po odseparovaní uránu a plutónia následne dochádza k vytriedeniu lantanoidov od minoritných aktinoidov a štiepných produktov. Najvyužívanejšou metódou separácie plutónia a uránu od zvyšku ožiareného paliva je proces PUREX (Plutonium Uranium Redox Extraction). Po jeho uskutočnení rádiotoxicita paliva bude podobná ako rádiotoxicita uránovej rudy po niekoľkých tisíckach rokov. Rádiotoxicita je vlastnosť rádioaktívnych izotopov, ktoré svojím vyžarovaním v organizme môžu vyvolať morfológické a funkčné zmeny, vrátane ich toxických vlastností. [3]

To, čo stojí za povšimnutie na nižšie uvedenom Obr.č.1 je, že rádiotoxicita zrecyklovaného materiálu dosiahne úroveň prírodnej rádiotoxicity uránovej rudy o niekoľko sto rokov zatiaľ čo priamou likvidáciou vyhoreného paliva trvá 200-300 tisíc rokov, než sa dosiahne rovnaký výsledok. Dôvodom je, že minoritné aktinoidy podliehajú tzv. rozdeleniu a transmutácii (z ang. partitioning and transmutation). Prvá metóda má síce vyššie ekonomické požiadavky, no miernejšie environmentálne riziká ich s odstupom času prevyšujú.[4]

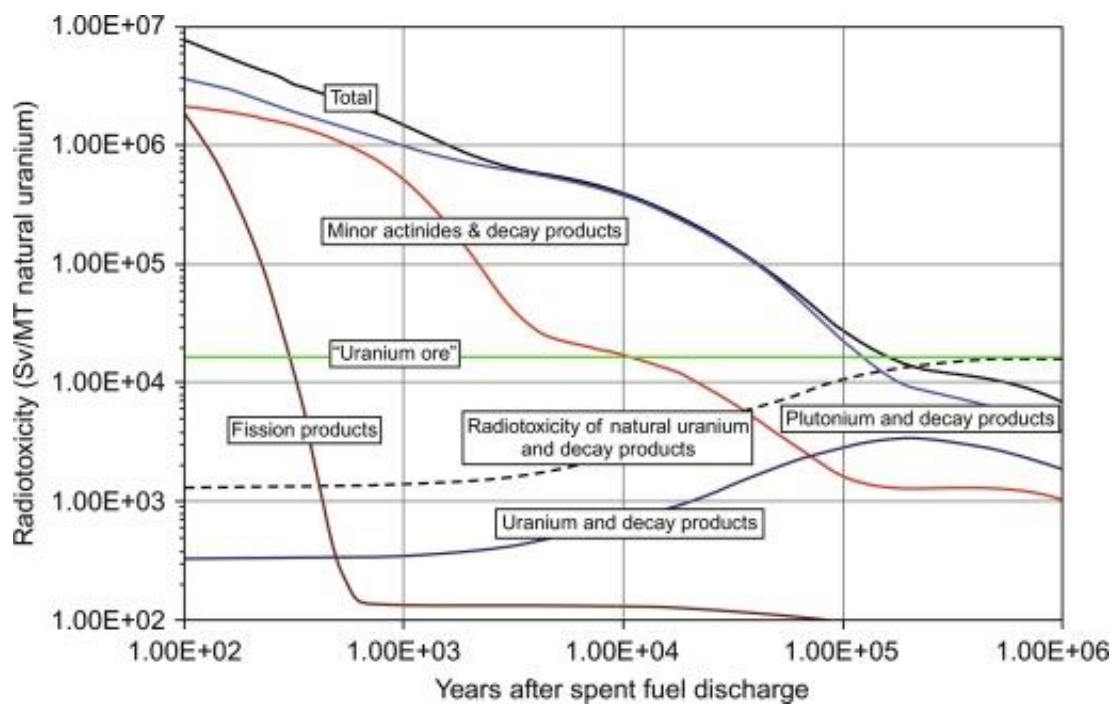


Obr.č.1: Pokles rádiotoxicity v čase pre rôzne scenáre zaobchádzania s ožiareným jadrovým palivom [4]

Jednou z výhod prepracovania paliva je možnosť vytvorenia nového paliva z vyhoreného. Na Obr.č.2 je zobrazených niekoľko dôležitých vlastností spojených so životným cyklom rádioaktívneho odpadu, pričom je očividné, že k dlhodobým prispievateľom rádiotoxicity patrí plutónium spolu s minoritnými aktinoidmi. To je dôvodom ich separácie, po ktorej sú minoritné aktinoidy transmutované.[4]

Minoritné aktinoidy, ku ktorým patrí napr. Am alebo Cm, a mnohé ďalšie transplutoniové prvky produkujú v použítom jadrovom palive veľké množstvo tepla počas ich rádioaktívneho rozpadu, a tiež zapríčiňujú dlhodobú rádiotoxicitu. Preto je nevyhnutné minoritné aktinoidy z použitého vyhoreného paliva odseparovať od lananoidov.[5]

Súčasná situácia je taká, že svet potrebuje zdroj energie ktorý by bol výdatný, lacný, hojný, čistý a bezpečný. Všetkým týmto podmienkam nevyhovuje žiadny zo známych a funkčných zdrojov energie. A však odborníci v oblasti energetiky a prognózy globálneho vývoja svetovej ekonomiky pokladajú jadrovú energiu za pomyselný „most do energetickej budúcnosti ľudstva“, do sveta, keď ľudstvo bude schopné využívať oveľa efektívnejšie a „čistejšie“ spôsoby získavania energia, než to dovoľuje súčasná úroveň poznania a technológií. Oprávnenosť týchto názorov ukáže až budúcnosť.[6]



Obr.č.2: Časový vývoj rádiotoxicity, ku ktorej prispievajú minoritné aktinoidy s ich štiepnymi produktami, plutónia s jeho štiepnymi produktami, uránu so štiepnymi produktami a uránovej rudy s jej produktmi štiepenia [4]

## 2 Ciele práce

Hlavným cieľom bakalárskej práce „, Separáčnı chemie lanthanoidu a minoritnıch aktinoidu“ bolo vytvoriť rešerš o systémoch pre ich efektıvnu separáciu a v praktickej časti porovnať vybrané extrakčné systémy. Pre dosiahnutie hlavného cieľa boli stanovené nasledujúce čiastkové ciele:

1. Vypracovanie prehľadu o možnostiach separácie lanthanoidov a minoritnıch aktinoidov.
2. Charakterizovanie extrakčného procesu a jeho charakteristiky.
3. Porovnanie rozpustnosti extrakčného činidla a rýchllosti extrakcie vybranıch rádionuklidov v oktan-1-ole a cyklohexanóne.
4. Porovnanie vplyvu modifikácie extrakčného činidla na rýchllosti extrakcie rádionuklidov (kvapalinová extrakcia vs. extrakcia na pevnej fáze).

Predstaviteľom pre trojmocné minoritné aktinoidy bolo zvolené amerícium a ako reprezentant trojmocnıch lanthanoidov európium.

### 3 Teoretická časť

#### Vyhorené jadrové palivo

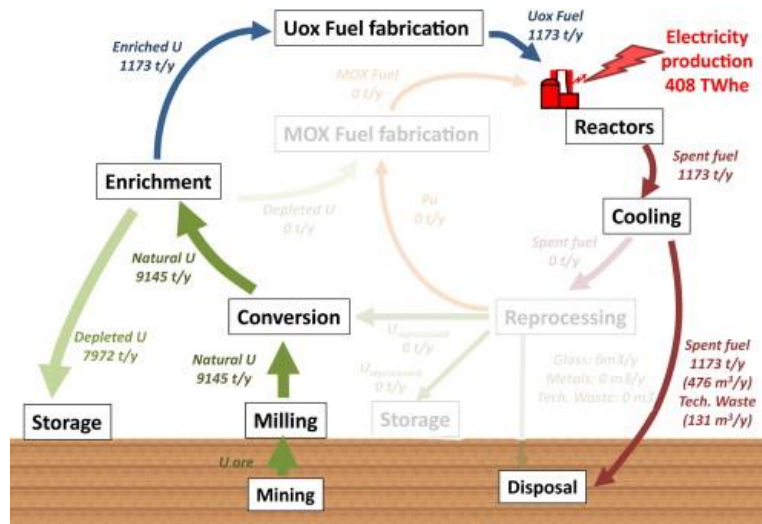
Pojem vyhorené jadrové palivo alebo inak nazývané použité jadrové palivo je také, ktoré prešlo kampaňou reaktora. Toto palivo stratilo schopnosť udržať štiepnu reťazovú jadrovú reakciu v tepelnom reaktore a prestalo byť ekonomicky zaujímavé. Vyhorenie paliva je spôsobené nahromadením veľkého množstva štiepných produktov (najmä Sm, Gd, Eu) v palive s vysokým účinným prierezom pre zachytávanie tepelných neutrónov. Častice, ktoré sú niečoho takého schopné, sú tiež označované ako reaktorové jedy. Palivo vypúšťané z reaktora je vysoko rádioaktívne a silne generuje teplo. Jedna tona tohto paliva obsahuje približne 10 kg izotopov plutónia; 0,5 kg  $\text{Np}^{237}$  a 40 kg štiepných produktov, taktiež aj malé množstvá transplutoniových prvkov pod ktoré spadajú napr. Am (III) a Cm(III).[7]

Existujú 2 spôsoby hospodárenia s vyhoreným palivom, ktoré budú ďalej popísané. Jedným z nich je otvorený palivový cyklus alebo inak nazývaný aj jednorazový, v ktorom sa prvky vyhoreného paliva úplne alebo dočasne uložia v podobe vysoko rádioaktívneho jadrového odpadu. Druhým spôsobom je čiastočne uzavretý palivový cyklus v ktorom sa vyhorené palivo spracováva, aby sa znížila rádiotoxicita materiálu. Taktiež slúži na spätné získanie uránu a plutónia, ktoré sa následne využívajú na tvorbu nového paliva. Otvorený a uzavretý palivový cyklus sú zobrazené na Obr.3 a Obr. 4 pričom pri oboch metódach dochádza k rovnakej produkcii elektrickej energie (408 TWh). Taktiež pomocou uvedených obrázkov môžeme porovnať spotrebu uránovej rudy a množstvo vyprodukovaného odpadu.

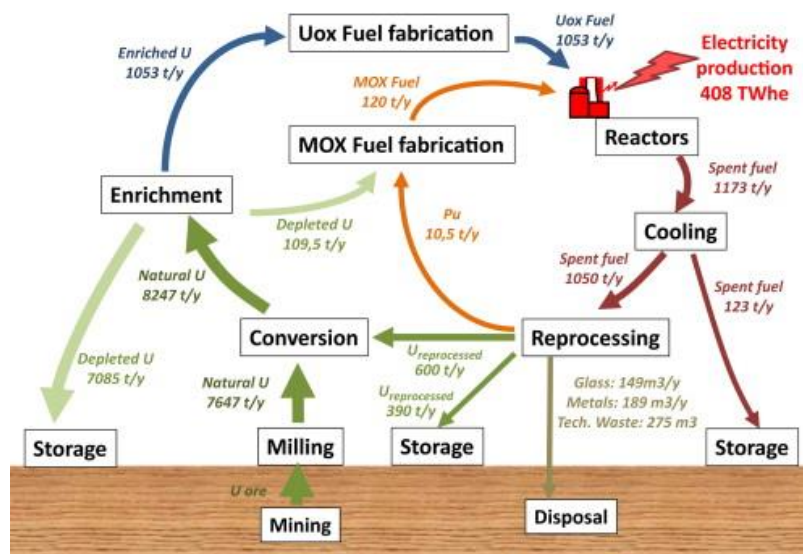
Uvedené cykly na obrázkoch nižšie využívajú na zobrazenie procesov francúzsky model, pretože Francúzsko bolo jednou z prvých krajín ktoré sa od začiatku 70. rokov rozhodli recyklovať vyhorené palivo uzavretým palivovým cyklom. Bolo zistené, že vyhorené palivo sa spálením znova použije na výrobu elektrickej energie. Takéto palivo však stále obsahuje približne 96% uránu a plutónia, z ktorých je možná opätovná výroba elektrickej energie, a preto je potrebné ich znova recyklovať. Pričom zostatkový urán je uskladnený a nie je považovaný za odpad.[8]

Menej užitočné rádionuklidy s dlhou životnosťou sa ukladajú v podobe jadrového odpadu do geologického úložiska, kde sú od biosféry izolované bariérou, aby nedošlo k ich úniku (migrácii) do životného prostredia. V súčasnej dobe približne 90 % reaktorov využíva otvorený palivový cyklus a väčšia časť vyhoreného paliva je dočasne uskladnená kým sa nenájde

adekvátne riešenie problému. Vyriešiť by to však mali reaktory IV. generácie, tiež nazývané aj rýchlo neutrónové. Zabezpečujú efektívne spaľovanie plutónia a aktinoidov slúžiacich ako palivo pre tieto reaktory.[8]



Obr.č.3: otvorený palivový cyklus–podľa francúzskeho modelu [8]



Obr.č.4: zatvorený palivový cyklus–podľa francúzskeho modelu [8]

## Základné technologické metódy rafinácie ožiareného jadrového paliva

K hlavným prispievateľom dlhodobej rádiotoxicity patrí napr. Pu a Am, pričom bolo zistené, že po niekoľkých stovkách rokov je príspevok rádiotoxicity iných rádionuklidov pod úrovňou príspevku prírodnej uránovej rudy potrebnej na výrobu jadrového paliva. V minulosti bola

vytvorená úvaha o presadení metódy tzv. „ rozdelenia a transmutácie “,aby sa znížila rádiotoxicita v geosfére. Táto úvaha nebola nikdy prijatá, pretože predmetom záujmu nebolo to, čo už v samotnom úložisku jadrového paliva bolo, ale to, čo by sa ako ďalšie mohlo do biosféry dostať a aký dopad by to mohlo mať.[9]

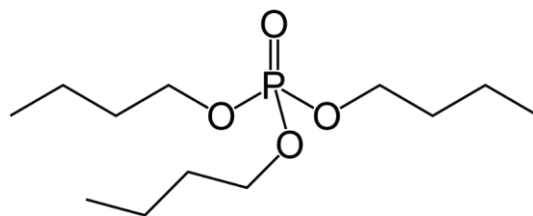
## **PUREX–proces**

Je jedným z primárnych separačných procesov používaných pre oddelenie plutónia a uránu od zvyšku spotrebovaného jadrového paliva. Proces PUREX bol vynájdený v 50. rokoch dvadsiateho storočia v Amerike, aby nahradil proces REDOX (Oxidation Reduction Extraction), kde bola produkcia jadrového odpadu väčšia. Proces PUREX je účinný hlavne pre extrakciu aktinoidov v oxidačnom stave +4 a +6. Na druhej strane aktinoidy a lantanoidy v oxidačnom stave +3 a nižšom nie sú extrahované, čo umožňuje efektívnu separáciu. Prvým krokom procesu je rozdelenie použitého paliva na menšie kúsky vybratím palivových peletiek z palivového plášťa. Následne sú palivové peletky rozpustené v koncentrovanej kyseline dusičnej, ktorá tvorí vodnú fázu separačného procesu.[10]

Takto získaný roztok následne vstupuje do prvého kroku v procese kvapalinovej extrakcie slúžiacej na separovanie Pu a U od zvyšku spotrebovaného jadrového paliva. Ako prvé prebieha úprava zloženia získaného roztoku. Upravuje sa mocnosť plutónia, ktoré sa vhodným oxidačným, resp. redukčným činidlom mení zo stavu  $\text{Pu}^{3+}$ , resp.  $\text{Pu}^{6+}$  na stav  $\text{Pu}^{4+}$  čo už je extrahovateľné. Súčasťou organickej fázy je tributylfosfát (TBP) slúžiaci na vytvorenie príslušných komplexov s dusičnanmi uránu a plutónia pre prevedenie komplexov do organickej fázy. Štruktúrny vzorec molekuly TBP je zobrazený na Obr.č.13.Napriek veľkej snahe previesť väčšiu časť uránu a plutónia do organickej fázy vždy zostáva malé percento týchto látok vo vodnej fáze spolu so štípnymi produktmi. Vodná fáza je z tohto procesu následne vylúčená a vyčlenená buď na rádioaktívny odpad (RAO) alebo sa ďalej spracováva (separácie jednotlivých štípných produktov). Pre oddelenie plutónia od uránu nám takto vzniknutá zmes vstupuje do selektívnej reextrakcie. Tu sa prevádza plutónium zo stavu  $\text{Pu}^{4+}$  na stav  $\text{Pu}^{3+}$  za pomoci vhodného redukčného činidla ako napríklad sulfaminát železnatý  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ , dusičnan železnatý  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  alebo dusičnan uraničitý  $\text{U}(\text{NO}_3)_4$ . Ku všetkým zmieneným činidlám sa pridáva hydrazín pre stabilizáciu plutónia vo forme  $\text{Pu}^{3+}$ . Cieľom tejto reextrakcie bolo previesť plutónium do vodnej fázy, odkiaľ vstupuje do čistiaceho procesu, kde je niekoľkokrát reextrahované, aby sa dôkladne prečistilo od zvyškového uránu a štípných produktov.[11],[12]



Reextrakcia uránu zotrúvajúceho v organickej fáze sa uskutočňuje v súlade so solvatačným mechanizmom extrakcie. Mechanizmus je nasledujúci. Organická fáza sa spočiatku premýva 2-3M HNO<sub>3</sub> pre odstránenie príslušných nečistôt. Prítomný dusičnan uranylu je reextrahovaný pomocou tzv. demi vody, ktorá vyhovuje požiadavkám nukleárnej čistoty pripravená v ionexovej stanici. Týmto premytím sa oddelí urán v podobe dusičnanu uranylu do vodnej fázy vyčlenenej na čistenie. V organickej fáze zostáva odseparovaný komplex TBP a kyseliny dusičnej. Zmes uránu prítomná vo vodnej fáze vstupuje podobne ako plutóniová zmes do čistiaceho procesu. Tu podlieha ešte niekoľkým reextrakciám na dôkladné očistenie od zvyškového plutónia, štiepných produktov či neptúnia. Ak je to potrebné tak sa výsledné zmesi plutónia a uránu dočisťujú napr. pomocou iónovej výmeny. Tu sa zbavujú buď zvyškových štiepných produktov alebo prítomného neptúnia, ktoré je takisto šesť mocné a mohlo byť extrahované súčasne s plutóniom a uránom. [7]



Obr.č.5: Štruktúrny vzorec zlúčeniny TBP [13]

Koncovou operáciou PUREX procesu je príprava uránovej resp. plutóniovej zlúčeniny. V prípade uránu je to buď oxid uránový slúžiaci na výrobu UF<sub>6</sub> alebo oxid uraničitý UO<sub>2</sub> použiteľný priamo na výrobu jadrového paliva. Výstupná forma plutónia je len práškový PuO<sub>2</sub>, ktorý je možné získať kalcináciou vhodnej zlúčeniny. Výsledne oxidy plutónia a uránu sa následne používajú pre výrobu paliva MOX (z ang. Mixed Oxide fuel), ktoré je zmesným oxidickým palivom jadrových reaktorov. Rafinát z PUREX procesu môže vstupovať do ďalších procesov (vrátane tých ktoré, sú zamerané na separáciu Ln(III) a MA (III)).[11],[12]

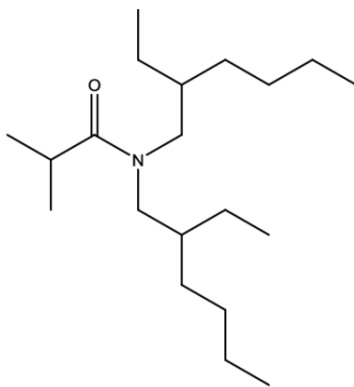
## **GANEX proces**

Nakoľko bolo náročné oddeliť trojmocné minoritné aktinoidy (Am a Cm) a päťmocné neptúnium od trojmocných lantanoidov vzhľadom na ich podobné chemické vlastnosti, bol navrhnutý proces GANEX (z ang. Grouped Actinide Extraction). Cieľom tohto procesu je oddeliť transuranové prvky (TRU – prvky nasledujúce v periodickej tabuľke za uránom) od

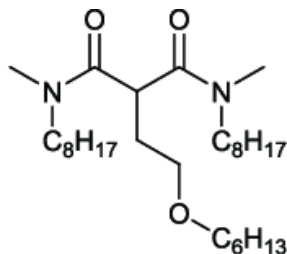
použitého jadrového paliva za pomoci extrakcie a transmutácie. Transmutácia je premena jedného chemického prvku na iný chemický prvok. Tým dochádza k výraznému zníženiu dlhodobej rádiotoxicity vysoko rádioaktívneho odpadu. Proces GANEX je dvojcyklový proces, kde sa v prvom cykle separuje z použitého paliva urán a v druhom cykle sa vyextrahujú transuránové prvky. Existuje niekoľko verzií druhého cyklu procesu GANEX, pričom medzi najznámejšie patria CEA-GANEX, EURO-GANEX a CHALMEX.[14]

## CEA-GANEX a EURO-GANEX

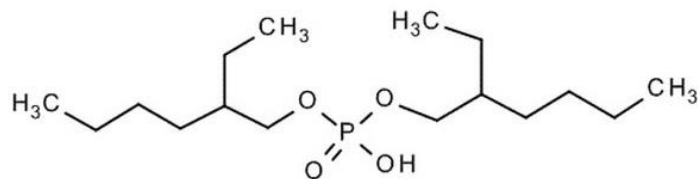
Proces CEA-GANEX (z ang. Comision of Atomic Energy-Groupe Actinide Extraction) bol navrhnutý francúzskou spoločnosťou CEA. V tomto procese ide o homogénnu skupinovú recykláciu aktinoidov. Procesy CEA-GANEX a EURO-GANEX (z ang. European Groupe Actinide Extraction) sú dvojcyklové pričom, pri každom z nich sa využívajú rôzne extrakčné činidlá. Pre extrakciu uránu v procese CEA-GANEX je najčastejšie používaným extrakčným činidlom DEHiBA (*N,N*-di-(etyl-2-hexyl)izobutylamid). Pre extrakciu TRU v druhom cykle sa využívajú činidlá ako DMDOHEMA (*N,N'*-dimetyl-*N,N'*-dioktylhexyletoxymalonamid), HDEHP (Bis(2-etylhexyl)hydrogén fosfát) či HEDTA (Kyselina *N*-(2-hydroxyetyl)etyléndiamín-*N,N',N'*-trioctová), ktorých štruktúrne vzorce sú zobrazené na Obr.č.6-9.[14]



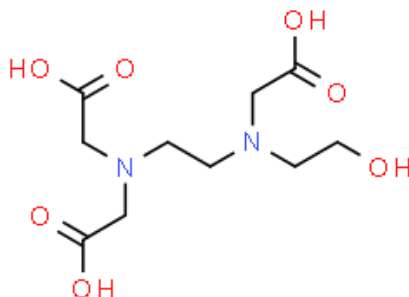
Obr.č.6: Štruktúrny vzorec zlúčeniny DEHiBA [15]



Obr.č.7: Štruktúrny vzorec zlúčeniny DMDOHEMA [15]

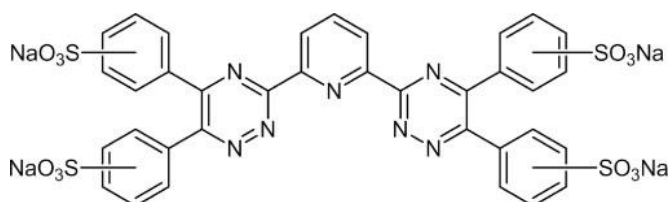


Obr.č.8: Štruktúrny vzorec zlúčeniny HDEHP [16]

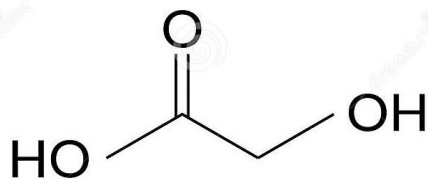


Obr.č.9: Štruktúrny vzorec zlúčeniny HEDTA [17]

EURO-GANEX bol vyvinutý Európskou úniou a otestovaný v Európskom inštitúte spoločného výskumného centra pre transuránové prvky (ITU, z ang. The Institute for Transuranium Elements). Pre spätnú selektívnu extrakciu TRU prvkov sú bežne použité činidlá ako TODGA (*N,N,N,N*-tetraoctyl-diiglykolamid), DMDOHEMA,  $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$  (2,6-bis(5,6-di(sulfofenyl)-1,2,4-triazín-3-yl)pyridín) zobrazenú na Obr.č.10 alebo AHA (alfa hydroxilová kyselina ) zobrazenú na Obr.č.11. Veľkou výhodou oboch procesov je vysoký extrakčný výťažok pre Am, Np a Pu, ktorý činí viac ako 99%. Pri procese EURO-GANEX na rozdiel od procesu CEA-GANEX je kontaminácia lantanoidmi výsledného aktinoidového produktu omnoho menšia (menej než 0,1 %).[13]



Obr.č.10:Štruktúrny vzorec zlúčeniny  $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$  [10]

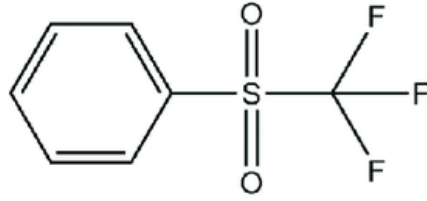


Obr.č.11: Štruktúrny vzorec zlúčeniny AHA [11]

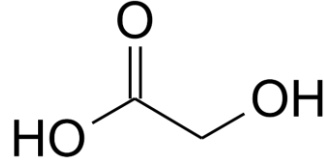
## CHALMEX

Jedná sa o jednu z novších a v súčasnosti najčastejšie testovaných verzií GANEX-u, pričom jeho názov bol pomenovaný podľa známych vedcov T.A. Chalmers-a a L. Szilard-a. Bol vyvinutý s rovnakým cieľom ako vyššie spomínané verzie GANEXU, pre priamu separáciu TRU prvkov od spotrebovaného jadrového paliva. Priebeh samotného procesu spočíva v tom, že sa ako prvé odseparuje plutónium a následne sa oddelia trojmocné a päťmocné aktinoidy (Am (III) a Cm(III)) od štípných produktov. Medzi známe extrakčné činidlá a zároveň aj rozpúšťadlá, ktoré sa tu používajú, patria CyMe<sub>4</sub>-BTBP, TBP a FS-13 (triflormetyl-fenyl sulfón) slúžiacej len ako rozpúšťadlo zobrazenej na Obr.č.12. Na prečistenie organickej fázy sa používa 0,5 M HNO<sub>3</sub>, ktorá sa pridáva v takom množstve aby pomer HNO<sub>3</sub> a organickej fázy bol 1:1. Spätnú extrakciu v záverečnej fáze umožňuje kyselina glykólová pri pH=4. Štruktúrny vzorec kyseliny glykólovej je zobrazený na Obr.č.13 Tento proces celkovo pozostáva z troch extrakčných krokov, 2 čistiacich alebo inak povedané premývacích krokov a dvoch spätných extrakcií (tzv. stripovaní). Schéma popisujúca priebeh procesu CHALMEX je zobrazená na Obr.č.14. Z nižšie zobrazenej schémy je nutné poznamenať, že Mannitol ((2S,3S,4S,5S)-hexán-1,2,3,4,5,6-hexanol) a BIMe<sub>3</sub>(tris((1-etyl-benzoimidazol-2-yl)metyl)amín), ktoré sa pridávajú pred prvým extrakčným krokom do vodnej fázy majú úlohu maskovacích činidiel (Obr.č.15-16). Inak povedané, slúžia pre zamaskovanie štípných produktov pred ich vymytím, pričom im umožnia zotrvať v požadovanej fáze. [14]

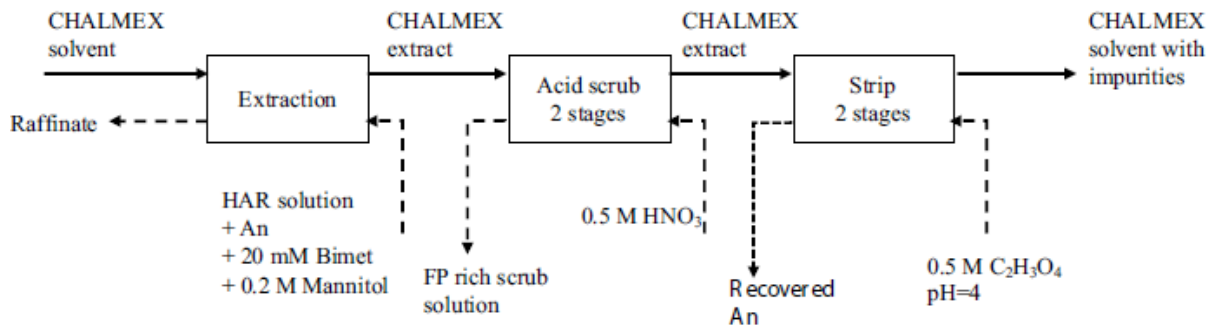
Veľkou výhodou samotného CHALMEX-u je vysoký extrakčný výťažok pre Am, ktorého hodnota je až 99,99 %. Na druhej strane jeho nežiaducim efektom je, že pri čistení 0,5 M HNO<sub>3</sub> sa spätne extrahuje okrem nežiaducich štípných produktov aj Np, čo uberá procesu na jeho účinnosti.[14]



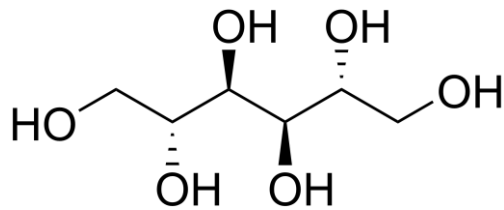
Obr.č.12: Štruktúrny vzorec zlučieniny FS-13 [15]



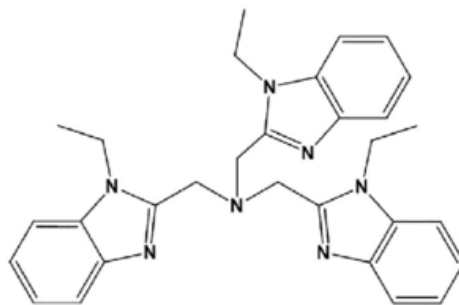
Obr.č.13: Štruktúrny vzorec kyseliny glykólovej [18]



Obr.č.14 : Schéma procesu CHALMEX [4]



Obr.č.15: Štruktúrny vzorec zlučieniny Mannitolu [19]



Obr.č.16: Štruktúrny vzorec zlučieniny BIMEt<sub>3</sub> [15]

## **SANEX-proces**

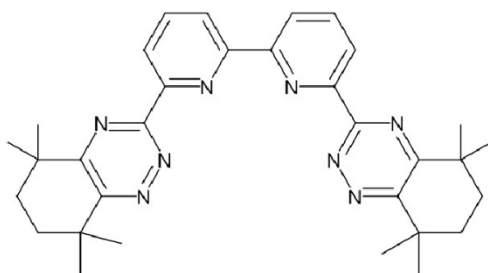
Hlavnými prispievateľmi produkovaného tepla a dlhodobej rádiotoxicity v jadrovom odpade je plutónium a minoritné aktinoidy (Cm a Am(III)). Pričom Pu a Np je možné oddeliť spomínaným procesom PUREX, ale separáciu Am(III) a Cm(III) je potrebné uskutočniť pomocou iných metód. V minulosti sa minoritné aktinoidy (Am(III) a Cm(III)) separovali z rafinátu pomocou viacerých procesov, pričom pre každý proces sa využilo iné extrakčné činidlo. Potom nasledovala spoločná separácia An(III) a Ln(III) z roztoku a v ďalšom kroku už došlo k samotnému oddeleniu An(III) od Ln(III). Preukázalo sa, že pomocou rozdelenia a transmutácie prvkov s krátkou dobou života sa znižuje rádiotoxicita a tepelná energia produkovaného jadrového odpadu. Následne je možné uložiť zvyšné jadrové palivo do geologického úložiska. Pre oddelenie trojmocných aktinoidov od palivového rafinátu (obsahujúcim Pu a Np) bol vynájdený proces SANEX. Existujú tri základne druhy procesu SANEX, medzi ktoré patria r-SANEX, i-SANEX a 1c-SANEX, pričom všetky fungujú na podobnom princípe. Ich rozdielnosť spočíva v tom, že sa pri každom využívajú iné extrakčné činidlá a rozpúšťadlá. Spomínané procesy sú popísané v nasledujúcich podkapitolách.[20]

### **r-SANEX**

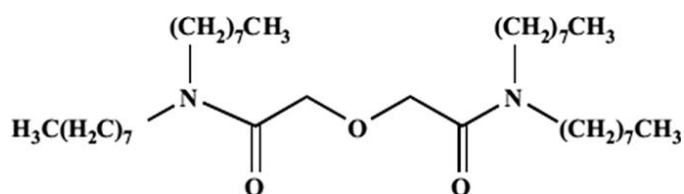
Názov procesu je odvodený z anglického slova regular–Selective Actinide Extraction. Jeho vývoj bol podnietený rôznymi európskymi programami ako sú EUROPART, ASCEPT, NEWPART a PARTNEW. Je zameraný na selektívnu extrakciu trojmocných aktinoidov (Am(III) a Cm(III)) z DIAMEX–ového rafinátu.[21]

V procese DIAMEX (diamide extraction) sa najprv spoločne oddelia trojmocné aktinoidy (Am(III) a Cm(III)) spolu s trojmocnými lantanoidmi a následne sa v uvedenom procese r-SANEX odseparujú trojmocné aktinoidy od jednotlivých lantanoidov.[22]

Proces r-SANEX je 16 až 20 stupňový proces, pričom jeho hlavnými krokmi sú extrakcia, premývanie a spätná extrakcia trojmocných aktinoidov. Hlavnou súčasťou organickej fázy sú zlúčeniny CyMe<sub>4</sub>–BTBP a TODGA rozpustené v oktan-1-ole. Jednotlivé molekuly zlúčenín sú uvedené na Obr. č. 17 a č.18.[21]



Obr.č.17 – Molekula zlúčeniny CyMe<sub>4</sub>- BTBP [15]

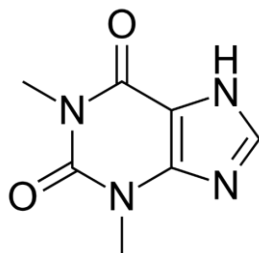


Obr.č.18 – Molekula zlúčeniny TODGA [23]

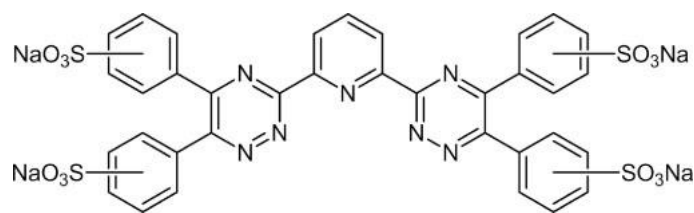
Na premývanie sa väčšinou používa 0,7 M HNO<sub>3</sub>, po ktorom nasleduje spätná extrakcia trojmocných aktinoidov za pomoci kyseliny glykólovej.[21]

### **i-SANEX**

Proces i-SANEX bol vyvinutý v roku 2008 v rámci európskeho projektu ASCEPT a jeho názov pochádza z ang. Innovative-SANEX. Hlavným cieľom inovatívneho procesu SANEX je oddelenie a transmutácia aktinoidov z PUREX-ového rafinátu, čím sa zníži jeho rádiotoxicita a produkcia tepla. Tak ako aj u iných typov SANEXu, aj tu sa v prvom kroku koextrahujú trojmocné aktinoidy spolu s trojmocnými lantanoidmi a potom dôjde k selektívnej extrakcii trojmocných aktinoidov od lantanoidov. Súčasťou organickej fázy je extrakčné činidlo TODGA rozptýlené v 1,3-dimetylxantíne (TPH) a oktan-1-ole. Molekula TPH je zobrazená na Obr.č.19 Hlavnou zložkou vodnej fázy je maskovacie činidlo SO<sub>3</sub>-Ph-BTP, ktoré je vhodné pre separáciu pri vysokej kyslosti roztokov. Molekula SO<sub>3</sub>-Ph-BTP je zobrazená na Obr. č.20.[22]



Obr.č.19: Vzorec molekuly TPH [24]



Obr.č.20 – Molekula zlúčeniny  $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$  [15]

## 1c-SANEX

Proces 1c-SANEX bol vyvinutý v roku 2008 v rámci európskeho projektu ASCEPT a jeho názov pochádza z ang.1-Cycle-SANEX. Počas mnohých rokov výskumu sa hľadal ekonomickejší spôsob separácie trojmocných aktinoidov z PUREX-ového rafinátu. Vďaka rôznym výskumom a testom bol vynájdený jednocyklový proces SANEX, ktorého hlavným princípom je priama a selektívna extrakcia. Medzi hlavné extrakčné činidlá, ktoré sa v tomto procese využívajú patrí  $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$  a  $\text{TODGA}$  rozpustené v oktán-1-ole. Proces pozostáva zo 4 základných krokov, medzi ktoré patrí selektívna extrakcia  $\text{Am(III)}$  a  $\text{Cm(III)}$  od lantanoidov, spätná extrakcia zvyškových lantanoidov a selektívna spätná extrakcia štiepných produktov. Posledným krokom je spätná extrakcia  $\text{Am(III)}$  a  $\text{Cm(III)}$  za pomoci kyseliny glykólovej.[20]

Výhodou všetkých spomínaných typov SANEXu je vysoký extrakčný výťažok pre trojmocné aktinoidy, ktorý činí viac ako 99%. Na druhej strane jeho slabú stránku tvorí náročná kontrola pH počas procesu čo bolo čiastočne vyriešené použitím zlúčeniny  $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ , ktorá neovplyvňuje kyslosť roztoku.[20]

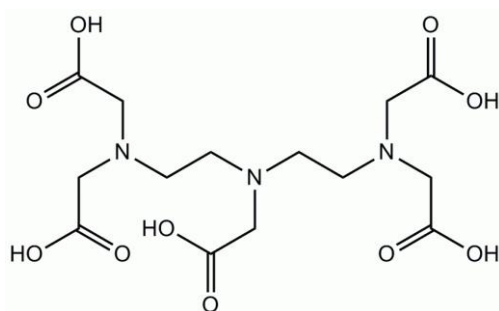
Vybrané extrakčné činidlá pre separáciu lantanoidov a minoritných aktinoidov

Pri kvapalinovej extrakcii je potrebné, aby ióny analyzovanej látky mohli prechádzať medzi fázovým rozhraním vodnej a organickej fázy. Toto je možné vďaka tvorbe komplexných zlúčenín s príslušným extrakčným činidlom. Pri separácii trojmocných aktinoidov a lantanoidov bolo preukázané, že je náročné ich od seba odseparovať kvôli ich podobným chemickým vlastnostiam. Výskum sa postupne zameril na vývoj donorových ligandov typu „N“ „S“ a „O“, teda látok, ktoré poskytnú pre tvorbu komplexu atóm dusíka, síry alebo kyslíka. Vybrané extrakčné činidlá pre tvorbu komplexov s iónmi analytu budú popísané nižšie.[26]

**Kyselina diethyléntriamíntetra octová (DTPA)**



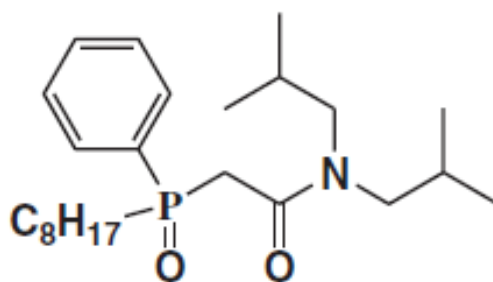
Je to zlúčenina, ktorá sa radí medzi polyaminokarboxyláty, teda organické látky, ktoré majú v molekule aspoň jeden atóm dusíka naviazaný cez atómy uhlíka na dve alebo viac karboxylových skupín. Zlúčenina DTPA poskytuje pre tvorbu komplexu s trojmocnými aktinoidmi až tri atómy dusíka. Je selektívnejšia pre trojmocné aktinoidy, a preto je vhodnejšia pre tvorbu komplexov s aktinoidmi než s lananoidmi. Je vhodným komplexotvorným činidlom v procesoch TALSPEAK alebo TRUESPEAK. Chemická štruktúra tejto kyseliny je zobrazená na Obr.č.21.[26],[27]



Obr. č.21: Molekula zlúčeniny DTPA [27]

### Oxid karbamoylmetylfosfínu (CMPO)

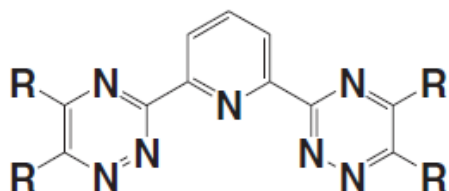
Toto extrakčné činidlo bolo vytvorené pre separáciu aktinoidov v procese SETFICS, ktorý vznikol modifikovaním procesu TRUEX od spoločnosti JAEA (z ang. Japan Atomic Energy Agency) z Japonska. Túto zlúčeninu je možné syntetizovať pomocou nukleofilnej acilovej substituenej reakcie medzi esterom a primárnym amínom. Trojmocné aktinoidy a lananoidy sa súčasne extrahujú pomocou spomínanej zlúčeniny CMPO v SETFICS procese a neskôr sa trojmocné aktinoidy stripujú pomocou už zmienenej zlúčeniny DTPA. Chemická štruktúra zlúčeniny CMPO je zobrazená na Obr.č.22.[26]



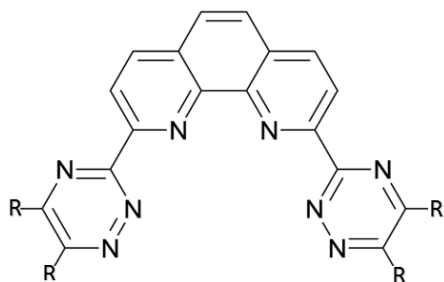
Obr.č.22: Molekula zlúčeniny CMPO [26]

### Zlúčeniny odvodené od 2,6-bis(1,2,4-triazin-3-yl)-pyridín (BTP)

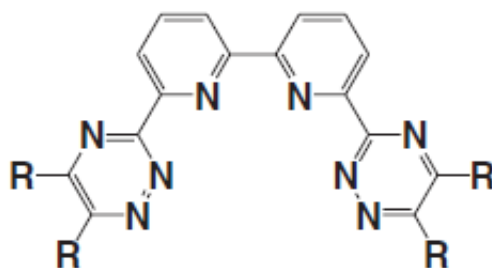
Medzi známe deriváty BTP (Obr.č.23) patria hlavne zlúčeniny ako 6,6'-bis(1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridín (BTBP) a 6,6'-bis(1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-fenantrolín (BTPPhen) vytvorené pre separáciu trojmocných aktinoidov a lananoidov pre proces i-SANEX. Molekuly BTBP a BTPPhen sú zobrazené na Obr.č.24-25. Zlúčeniny BTBP sú triedou chemických zlúčenín, ktoré sú tetradentátnymi ligandami [22]. Túto látku je možné pripraviť reakciou hydrazínu a 1,2-diketonu s 6,6'-dikyano-2,2'-bipyridínom. Syntéza BTBP bola vyvinutá na univerzite Reading v rámci projektu PARTNEW [28]. Veľmi známe zlúčeniny využívajúce sa hlavne v 1c-SANEXe, ktoré urobili prelom v separačnej chémii lananoidov a aktinoidov boli zlúčeniny ako CyMe<sub>4</sub>-BTP a CyMe<sub>4</sub>-BTBP zobrazené na Obr.č.17 a Obr. č.27. Jednou z hlavných výhod týchto dvoch zlúčenín je ich malá závislosť na pH a teda je vhodné ich použiť aj v kyslom prostredí. Na druhej strane sa preukázalo, že vykazujú pomalšiu kinetiku extrakcie, čo do veľkej miery znevýhodnilo ich použitie. Neskôr bolo preukázané, že zlúčeniny metyl a etyl derivátov odvodených od BTP boli nevhodné kvôli ich vyššej rozpustnosti vo vode a nestabilite voči žiareniu.[26]



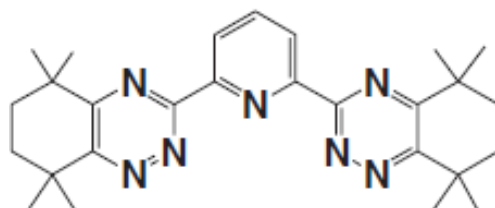
Obr.č.23: Molekula BTP [26]



Obr.č.24: Molekula BTPPhen [26]



Obr.č.25 : Molekula BTBP[26]



Obr.č.26: Molekula CyMe<sub>4</sub>-BTP [26]

## Extrakcia

Pojem extrakcia vystihuje jednoduchú separačnú metódu ktorej princípom je prechod extrahovanej látky medzi fázami. V práci budú popísané dva základne typy extrakcie medzi ktoré patrí extrakcia z pevnej látky ,kvapalinová extrakcia a extrakcia na pevnej fáze.[29] Experimentálna časť tejto práce je zameraná na kvapalinovú extrakciu a extrakciu na pevnej fáze ,ktoré sú popísané nižšie.

### Extrakcia na pevnej fáze

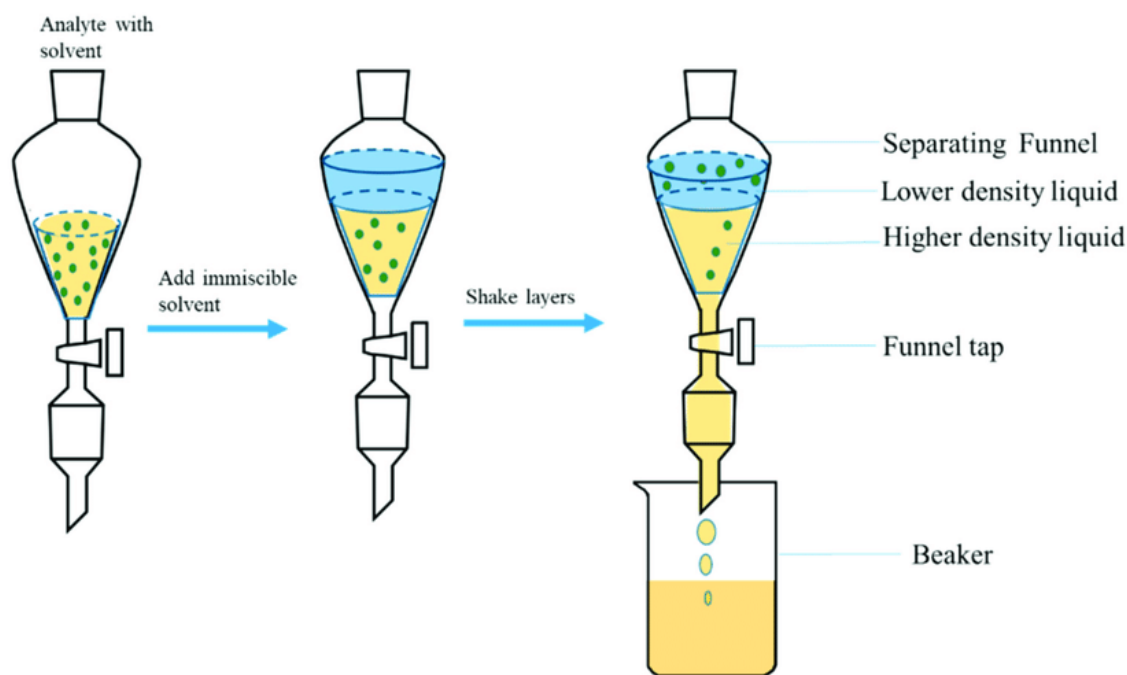
Extrakcia na pevnej fáze je istým druhom extrakčnej techniky, pri ktorej sa zlúčeniny, ktoré sú rozpustené v kvapalnej zmesi, oddeľujú od ostatných zlúčenín v zmesi podľa ich fyzikálnych a chemických vlastností. Extrakcia na pevnej fáze využíva pri separácii požadovaných zložiek v zmesi rozdielnu afinitu zložiek rozpustených v kvapalnej fáze ku pevnej fáze, cez ktorú prechádza vzorka. Výsledkom je, že dôjde k zadržianiu požadovaných analytov alebo nečistôt prítomných vo vzorke na pevnej fáze, z ktorej sú následne príslušným elučným činidlom opätovne vyextrahované.[30]

Jednou z výhod tejto techniky je zbavenie extraktu nežiaducich látok, ktoré by mohli narúšať stanovenie analyzovanej látky a druhou výhodou je, že je možné extrakt skoncentrovať. Na druhej strane nevýhodou tohto typu extrakcie je že pri zavádzaní pevnej fázy ako dodatočného

kroku sa môžu pri meraní vyskytnúť väčšie odchýlky meraných hodnôt než pri extrakcii kvapalina-kvapalina.[31]

## Kvapalinová extrakcia

Kvapalinová alebo inak nazývaná aj rozpúšťadlová extrakcia, je proces, pri ktorom dochádza k prenosu rozpustenej látky z východiskového roztoku do inej kvapaliny (rozpúšťadla). Tieto dve nemiesiteľné kvapaliny líšiac sa hustotou sú vo vzájomnom kontakte. Analyt má v každej z nich rozdielnu rozpustnosť, na základe čoho môže potom medzi týmito nemiesiteľnými kvapalinami prechádzať. Východiskový roztok (organická fáza) s príslušnou rozpustenou látkou sa dôkladne premieša s nemiešateľným rozpúšťadlom (vodná fáza), po ktorom dochádza k prechodu rozpustenej látky z jednej kvapaliny do druhej. [32] Proces kvapalinovej extrakcie je znázornený na obrázku č. 27.



Obr.č.27: Schéma kvapalinovej extrakcie v deliacom lieviku [15]

V tomto prípade je zobrazený deliaci lievnik, ale v praxi sa môže jednať aj o vialku alebo kónickú skúmavku. Výber extrakčnej nádoby určuje celkový objem roztoku použitý pre extrakciu a tiež výber techniky trepania alebo miešania jednotlivých fáz. V spodnej časti deliaceho lievika (viď. Obr.č.27) sa nachádza organická fáza, v ktorej je extrahovaná látka rozptýlená. [15] Organická fáza obsahuje rôzne extrakčné činidlá, poprípade aj vyššie alkoholy pre zabránenie vzniku tretej fázy. Tá extrakciu spomaľuje a bráni rovnomernému prerozdeleniu extrahovanej látky [33]. Vrchnú časť tvorí vodná fáza najčastejšie zložená z vody

,rozpustenej látky a kyseliny alebo zásady. Jej hustota je v tomto prípade menšia než hustota organickej fázy. Môže to byť aj naopak teda organická fáza môže byť na vrchu a vodná fáza v spodnej časti. Po dôkladnom trepaní alebo miešaní sa látka rozpustená len v jednej fáze rozdeľuje medzi obe fázy. Po odcentrifugovaní sa fáza s extrahovanou látkou odoberie a je použitá na analýzu.[15]

### **Faktory ovplyvňujúce účinnosť extrakcie**

Účinnosť extrakcie udáva percentuálne zastúpenie rozpustenej látky, ktorá prechádza z jednej fázy do druhej. Závisí od určitých faktorov, ktoré extrakciu popisujú, medzi ktoré patrí: rozdeľovací pomer, veľkosť styčnej plochy, distribučný faktor a v praxi častejšie používané extrakčné percento. Na účinnosť extrakcie má vplyv aj počet extrakčných stupňov. Viacstupňová extrakcia je síce presnejšia, no častejšie je využívaná skôr v priemysle. V laboratóriách je používanjšou metódou jednoduchá jednostupňová extrakcia, nakoľko je postačujúca pre laboratórne požiadavky.[34]

### **Rozdeľovací pomer ( $K_D$ ) a Distribučný faktor ( $D$ )**

Pre rozpustenú látku, ktorá sa rovnomerne prerozdelená medzi organickú a vodnú fázu platí rovnováha popísaná rovnicou (1).

$$S_{aq} = S_{org} \quad (1)$$

Rovnovážna konštanta popisujúca rovnomerné prerozdelenie distribuovanej látky medzi jednotlivými fázami sa nazýva rozdeľovací pomer. Je daný pomerom rovnovážnych koncentrácií analytu v organickej fázy  $[S]_{org}$  ku rovnovážnej koncentrácii analytu vo vodnej fázy  $[S]_{aq}$ .

$$K_D = \frac{[S]_{org}}{[S]_{aq}} \quad (2)$$

Distribučný faktor udáva, do akej miery je daná látka extrahovaná. Je definovaný ako podiel celkovej rovnovážnej koncentrácie analytu v organickej fázy  $[S]_{org,celková}$  ku celkovej rovnovážnej koncentrácii analytu vo vodnej fázy  $[S]_{aq,celková}$ , čo popisuje vzťah (3)

$$D = \frac{[S]_{org,celkova}}{[S]_{aq,celkova}} \quad (3)$$

Rozdeľovací pomer a distribučný faktor sú totožné veličiny, pokiaľ má rozpustená látka prerozdelená medzi jednotlivé fázy jednu chemickú formu. Rozdiel medzi týmito dvomi veličinami je, že rozdeľovací pomer je termodynamická rovnovážna konštanta. Jeho hodnota je

pevne daná prerozdelením rozpustenej látka medzi jednotlivé fázy. Hodnota distribučného faktora sa mení podľa chemických foriem (napr. chemické formy *A* a *B*), ktoré rozpustená látka môže nadobudnúť. Ich rozdielnosť najlepšie vystihuje rovnica (4).[34]

$$D = \frac{[S]_{org,A}}{[S]_{aq,A} + [S]_{aq,B}} \leq K_D = \frac{[S]_{org,A}}{[S]_{aq,A}} \quad (4)$$

Dôležitým poznatkom je, že keď distribučný faktor a rozdeľovací pomer nadobudnú hodnotu 1, znamená, že je rozpustená látka rovnomerne prerozdelená medzi jednotlivé fázy.

Ak je pri kvapalinovej extrakcii použitý rovnaký objem pre vodnú a organickú fázu a z oboch fáz je odobratý rovnaký objem pre ďalšie meranie, potom je možné nahradiť koncentrácie vo vzorci (3) inými veličinami ako aktivitami (*A*), četnosťou impulzov (*I*) a počtom impulzov (*N*), pre ktoré platia vzťahy uvedené nižšie.[33]

$$D = \frac{[S]_{org}}{[S]_{aq}} \cong \frac{A_{org}}{A_{aq}} = \frac{I_{org}}{I_{aq}} \cong \frac{N_{org}}{N_{aq}} \quad (5)$$

### Separáčny faktor (*SF*)

V praxi sa pre popis distribúcie rozpustených látok vo forme iónov medzi dvoma nemiešateľnými kvapalinami používa veličina nazývaná separáčny faktor (*SF*). Je definovaný ako podiel distribučných faktorov pre jednotlivé ióny. Ako príklad možno uviesť dva odlišné kovové ióny  $A^{n+}$  a  $Z^{n+}$ , pre ktoré platia distribučné faktory  $D_A$  a  $D_Z$ , potom pre separáčny faktor platí vzťah (7).

$$SF_{A/Z} = \frac{D_A}{D_Z} \quad (7)$$

Na záver možno zhrnúť, že separáčny faktor je veličina popisujúca selektivitu separácie dvoch rôznych kovových iónov. [35]

### Extrakčné percento (*E*)

Extrakčné percento alebo aj inak nazývaný výtazok extrakcie, sa v praxi častejšie používa ako distribučný faktor. Je definovaný ako percentuálny podiel množstva rozpustenej látky v organickej fáze ku počiatočnému množstvu rozpustenej látky vo vodnej fáze. Je možné ho vyjadriť pomocou podielu distribučného faktora danej látky a objemov vodnej ( $V_{aq}$ ) a organickej fázy ( $V_{org}$ ).[36]

$$E = \frac{D}{D + \frac{V_{aq}}{V_{org}}} \cdot 100\% \quad (8)$$

## Veľkosť styčnej plochy ( $S$ )

V procese extrakcie je potrebné zabezpečiť, aby delená látka prešla z jednej fázy do druhej. Rýchlosť tohto prechodu látky medzi jednotlivými fázami závisí od veľkosti styčnej plochy. Preto platí, že rýchlosť medzifázového transportu ( $\frac{dc_i}{dt}$ ) rozpustenej látky je priamoúmerná styčnej ploche ( $S$ ), ktorú popisuje vzťah (9). Kde veličina  $\Delta c_i$  udáva rozdiel medzi rovnovážnou a okamžitou koncentráciou delenej látky

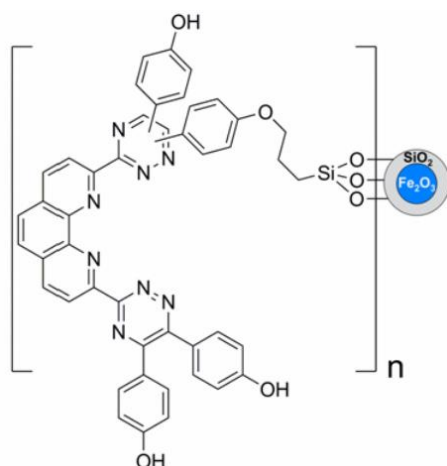
$$\frac{dc_i}{dt} = S \cdot \Delta c_i \quad (9)$$

Z toho vyplýva, že čím je styčná plocha väčšia je rýchlosť distribúcie danej látky medzi jednotlivé fázy väčšia. Táto úvaha platí len vtedy, keď je splnená podmienka, že objem oboch fáz je konštantný.[33]

## 4 Experiment

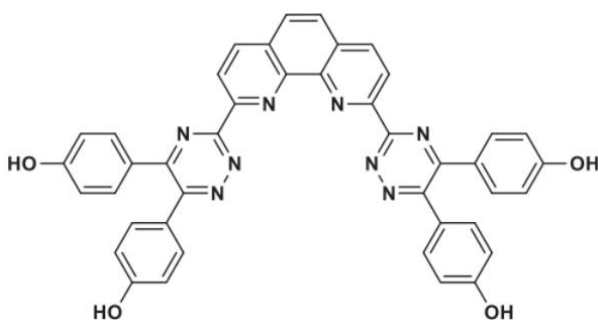
### Chemikálie a prístroje

- **Fenol-BTPhen-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**: 2,9-bis(5,6-bis-(4-hydroxyfenyl)-1,2,4-triazin-3-yl)-fenanthrolin kovalentne viazaný k matici SiO<sub>2</sub> (s magnetickými časticami Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), extrakčná látka bola syntetizovaná na Univerzite v Readingu, v skupine Prof. Harwooda.



Obr.č.28: Molekula zlúčeniny Fenol-BTPhen-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [37]

- **Fenol-BTPhen**: 2,9-bis(5,6-bis-(4-hydroxyfenyl)-1,2,4-triazin-3-yl)-fenanthrolin, extrakčná látka bola syntetizovaná na Univerzite v Readingu, v skupine Prof. Harwooda. Jej čistota je 99+ %.



Obr.č.29: Molekula zlúčeniny Fenol-BTPhen [37]

- **HNO<sub>3</sub>** – výrobcom je LACHNER. Jej čistota dosahovala 65% P.A.
- **Cyklohexanón** – vydavateľom je Sigma-Aldrich. Jej čistota je 99%.



- **Oktan-1-ol** – vydavateľom je Sigma-Aldrich. Jej čistota  $\geq 99\%$ .
- **Amerícium-  $^{241}\text{Am}$**  - dodávateľom je Isotope Products Cesio s.r.o. Praha
- **Európium-  $^{152}\text{Eu}$**  - dodávateľom je REu-2,Polatom

### **Prístroje a zariadenia**

- **Analytické váhy**, ANSELMA®-Industrie Scientech SA210D
- **Ultrazvuková kúpeľ**, D 78224 singen HTV
- **Trepačka**, Heidolph, Multi Reax Shaker
- **Centrifúga**, Hettich, EBA 20
- **Gama spektrometer** EG\_G Ortec s HPGe detektorom, pripojený k vyhodnocovaciemu programu Maestro.
- **Automatické pipety**, Eppendorf

### **Metodológia**

Experiment pozostával z troch úloh medzi ktoré patrili pozorovanie rozpustnosti ligandu Fenol-BTPPhen v oktan-1-ole a cyklohexanóne, kinetika kvapalinovej extrakcie a extrakcie na pevnej fáze Am a Eu.

#### **Určenie rozpustnosti ligandu Fenol-BTPPhen**

V prvej úlohe bolo na analytických váhach navážených 13,6 mg ligandu Fenol-BTPPhen po dva krát, čo bolo potrebné pre prípravu 5 mM roztoku. Tieto dve navážky boli separátne vložené do sklenených fľaštičiek, do ktorých sa pridávali následne vybrané rozpúšťadlá (oktan-1-ol/cyklohexanón). Ku ligandu Fenol-BTPPhen sa postupne pridával oktan-1-ol po 200  $\mu\text{l}$ , fľaštička bola pretrepaná a voľným okom sa pozorovala rozpustnosť danej látky. Následne bolo k druhej navážke Fenol-BTPPhen pridávaných po 100  $\mu\text{l}$  cyklohexanónu. K príslušným roztokom sa v závere doplnili objemy cyklohexanónu a oktan-1-olu do celkového potrebného objemu 3,8 ml, ktoré boli použité ako súčasť organickej fázy pri stanovení kinetiky extrakcie.

#### **Kinetika kvapalinovej extrakcie**

Ďalšou úlohou bola stanovená kinetika kvapalinovej extrakcie, kde bolo v prvom rade potrebné pripraviť vodnú a organickú fázu. Vodná fáza pozostávala z 150  $\mu\text{l}$  roztoku  $^{241}\text{Am}$  a 15  $\mu\text{l}$  roztoku  $^{152}\text{Eu}$  (bol menej zriedený) doplnených roztokom 0,1 M  $\text{HNO}_3$  na objem 14 ml. Potom

boli obe fázy napipetované ( $V_{\text{org}} = 700 \mu\text{l}$ ,  $V_{\text{aq}} = 700 \mu\text{l}$ ) do plastových skúmaviek, ktoré boli vložené na trepačku pri 1800 otáčkach/minútu po dobu trepania poznačenú v Tab.1.

*Tab.1- Doba trepania (t) pre daný druh kvapalinovej extrakcie podľa zvoleného rozpúšťadla v organickej fáze, pre cyklohexanón a oktan-1-ol.*

	t [min]					
cyklohexanón	2	5	8	10	30	60
oktan-1-ol	2	5	10	30	60	

Pre lepšie oddelenie jednotlivých fáz po trepaní boli vzorky vložené na centrifúgu pri 6000 otáčkach za minútu po dobu 60 s. Na záver bolo pre jednotlivé doby trepania odobraných 150 ml vodnej a 150 ml organickej fázy, pre každú vzorku po dva krát. Pre menšie straty a chyby merania boli steny meriacich plastových vialiek organickej fázy premyté adekvátnym použitým rozpúšťadlom, teda ak sa v organickej fáze nachádzal oktan-1-ol (cyklohexanón), boli premyté 1 ml oktan-1-olu (cyklohexanónu). Pri odoberaní vodnej fázy bolo potrebné použiť techniku prebublávania, nakoľko na základe rozdielnej hustoty bola organická fáza na povrchu a vodná fáza v spodnej časti skúmavky. Táto technika funguje tak, že v momente vnorenia špičky pipety do roztoku bol zároveň pozvoľne stláčaný piest automatickej pipety, čo spôsobilo vznik bublín, ktoré prerážali organickú fázu. Takto sa špička pipety dostala ku dnu skúmavky pre odobratie vodnej fázy bez toho, aby bola kontaminovaná organickou fázou. Steny meriacej plastovej vialky s vodnou fázou boli premyté 1 ml destilovanej vody. Vzorky boli vložené na gama spektrometra s HPGe detektorom a následne vyhodnotené pomocou programu Mestro. Každá vzorka bola zmeraná po dobu 1000 s. Po zmeraní aktivít pomocou gama spektrometra, boli vyhodnotené  $\gamma$  –linky  $^{241}\text{Am}$  s energiou 59,5 keV a  $\gamma$  –linky  $^{152}\text{Eu}$  s energiou 121,8 keV.

### **Kinetika extrakcie na pevnej fáze**

Poslednou úlohou experimentu bolo stanovenie kinetiky pomocou extrakcie na pevnej fáze, kde bolo potrebné navážiť 5 navážok látky Fenol-BTPhen-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ku ktorým bol pridaný 1 ml označenej vodnej fázy (príprava popísaná v kvapalinovej extrakcii). Hmotnosť jednotlivých navážok látky Fenol-BTPhen-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je poznačená v Tab.2. Takto pripravené vzorky boli vložené po dobu 10 minút na ultrazvukový kúpeľ. Potom boli vložené na trepačku

a trepané podľa zvolenej doby trepania, ktorá je poznačená v Tab.3. Vzorka, ktorej doba trepania bola 0 minút, nebola trepaná na trepačke, ale bola len vložená na ultrazvukový kúpeľ. Následne boli pripravené ešte 4 vzorky štandardov (st1.-st.4) slúžiace pre vyhodnotenie počtu impulzov pre  $^{241}\text{Am}$  a  $^{152}\text{Eu}$  (aj pre kvapalinovú extrakciu). Po trepaní boli vzorky, ako v predošlom prípade, vložené na centrifúgu pre lepšie oddelenie fáz po dobu 1 minúty. Steny plastových vialiek boli premyté 1 ml destilovanej vody. Na záver boli všetky vzorky spolu so štandardmi vyhodnotené pomocou gama spektrometra s HPGe detektorom ako v predošlej úlohe.

Tab.2: Navážky látky Fenol-BTPhen-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Navážka	m [mg]
1.	22,8
2.	22,8
3.	22,7
4.	22,5
5.	22,8

Tab.3: Doba trepania (t) pre kvapalinovú extrakciu na pevnej fáze pre rôzne techniky trepania s priradením jednotlivých štandardov ku vzorkám s daným časom.

t [min]						
Štandard1 a Štandard2			Štandard 3 a štandard 4			
0	2	5	10	30	60	120

### Vyjadrenie nameraných výsledkov

Na základe nameraných hodnôt počtu impulzov stanovených pomocou gama spektrometra boli pomocou vzťahu (6) stanovené distribučné faktory uvedené v Tab.5-7. Hmotnostný distribučný faktor ( $D_w$ ) pre extrakciu na pevnej fáze bol stanovený pomocou vzťahu (10) a jeho hodnoty sú uvedené v Tab. 7.

$$D_w = \frac{I_{st} - I_{aq}}{I_{aq}} \cdot \frac{V}{m} \quad (10)$$

Kde  $I_{st}$  je počet impulzov rádionuklidu v štandarde,  $I_{aq}$  je počet impulzov vodnej fázy,  $V$  je objem roztoku a veličina  $m$  je hmotnosť naváženej látky.

Rozpustnosť ligandu Fenol-BTPhen bola stanovená pomocou vzťahu (11) a hodnoty spočítaných rozpustností uvádza Tab.4.

$$S = \frac{m}{M.V} \quad (11)$$

Kde  $m$  je hmotnosť rozpustenej látky,  $M$  je molárna hmotnosť rozpustenej látky a  $V$  je objem rozpúšťadla. Separačný faktor ( $SF$ ), ktorý je uvedený v Tab.5 a Tab.7 bol stanovený pomocou vzťahu (12) ako pomer distribučných faktorov stanovených pre rádionuklidy amerícia ( $D_{Am}$ ) a európie ( $D_{Eu}$ ).

$$SF_{Am/Eu} = \frac{D_{Am}}{D_{Eu}} \quad (12)$$

Čistý počet impulzov ( $N$ ) sa pri extrakcii na pevnej fáze stanovil pomocou známych hodnôt počtu impulzov vzorky ( $N_{vz}$ ) a počtu impulzov štandardu ( $N_{st}$ ) ako

$$N = N_{vz} - N_{st} \quad (13)$$

Z nameraného počtu impulzov ( $N$ ) a známej hodnoty objemu (vodnej/organickej) fázy bola spočítaná aktivita normalizovaná na objem podľa vzťahu (13)

$$A_{N_i} = \frac{N}{V} \quad (14)$$

Na základe známych hodnôt počtu impulzov ( $N$ ) s príslušnou odchýlkou ( $\sigma_N$ ), objemu ( $V$ ) pre (vodnú/organickú) fázu s odchýlkou objemu ( $\sigma_V$ ) a spočítaných hodnôt aktivity normalizovanej na daný objem ( $A_N$ ) bolo možné k nej stanoviť jej odchýlku podľa vzorca (14)

$$\sigma_{A_N} = A_{N_i} \cdot \sqrt{\left(\frac{\sigma_N}{N}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_V}{V}\right)^2} \quad (15)$$

Pre normalizované aktivity jednotlivých fáz ( $A_{Ni}$ ) bola stanovená celková aktivita normalizovaná na objem ( $A_N$ ) pre dve rovnaké vzorky, rovnakej fázy s rovnakou dobou trepania pomocou vzťahu (15)

$$A_N = A_{N_1} + A_{N_2} \quad (16)$$

Z celkovej aktivity normalizovanej na objem bol následne stanovený distribučný faktor pomocou vzťahu (6).

Pomocou vzťahu (16) bolo možné stanoviť smerodajnú odchýlku ( $\sigma_V$ ) vzhľadom k objemu ( $V$ ) danej fázy (vodnej/organickej) ako

$$\sigma_V = \sqrt{\left(\frac{\sigma_N}{N}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_V}{V}\right)^2} \quad (17)$$

Kde  $\sigma_N$  je odchýlka počtu impulzov,  $N$  je počet impulzov vzorky,  $\sigma_V$  je chyba pipetovania pre daný objem a  $V$  je objem vzorky.

Pomocou vzorca (17) bola stanovená odchýlka pomeru dvoch vzoriek pre rovnakú dobu trepania a rovnakú fázu ( $\sigma_{vz/vz'}$ ) ako

$$\sigma_{vz1/vz2} = \sqrt{\sigma_{N_1}^2 + \sigma_{N_2}^2} \quad (18)$$

Kde  $\sigma_{N_1}$  odchýlka počtu impulzov jednej vzorky a  $\sigma_{N_2}$  je počet impulzov druhej vzorky tej istej fázy pre tú istú dobu trepania.

Na základe spočítaných hodnôt odchýlky pomeru  $\sigma_{(vz1/vz2),aq}$  vodnej fázy,  $\sigma_{(vz1/vz2),org}$  organickej fázy, hodnôt celkových aktivít normalizovaných na objem vodnej fázy ( $A_{N,aq}$ ) a organickej fázy ( $A_{N,org}$ ) bola pomocou vzťahu (18) stanovená smerodajná odchýlka distribučného faktora ( $s(D')$ ) ako

$$s(D') = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{(vz1/vz2),aq}}{A_{N,aq}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{(vz1/vz2),org}}{A_{N,org}}\right)^2} \quad (19)$$

Analogicky bola smerodajná odchýlka distribučného faktora stanovená aj pre extrakciu na pevnej fáze, no nakoľko tam nebola prítomná organická fáza, tak bol vzorec (19) upravený tak, že sa namiesto odchýlky pomeru organickej fázy  $\sigma_{(vz1/vz2),org}$  a aktivity normalizovanej na objem ( $A_{N,org}$ ) vložili hodnoty odchýlky pomeru a aktivity normalizovanej na objem s odčítanými počtami impulzov štandardu (viz. vzťah 13).

Celková chyba pipetovania ( $s_{VF}$ ) bola spočítaná podľa vzťahu (19) pri známych hodnotách objemu ( $V_i$ ) a odchýlky pipetovania ( $s_i$ ) pre fázy (vodná/organická) ako

$$s_{VF} = \sqrt{2 \cdot \left(\frac{V_i}{s_i}\right)^2} \quad (20)$$

Výsledná chyba pre distribučný faktor  $s(D)$  bola stanovená pomocou vzťahu (20) na základe spočítaných hodnôt distribučného faktora ( $D$ ) a smerodajnej odchýlky  $s(D')$  ako

$$s(D) = 2 \cdot D \cdot s(D') \quad (21)$$

## Výsledky a diskusia

### Stanovenie rozpustnosti ligandu Fenol-BTPPhen v oktan-1-ole a cyklohexanóne

Rozpustnosť ligandu Fenol-BTPPhen v cyklohexanóne určuje horná hranica rozpustnosti ( $S_1$ ) pre objem cyklohexanónu 600  $\mu\text{l}$  a dolná hranica rozpustnosti ( $S_2$ ) pre objem cyklohexanónu 900  $\mu\text{l}$ . Rozpustnosť ligandu Fenol-BTPPhen v oktan-1-ole je daná hornou hranicou ( $S_1$ ) pre objem rozpúšťadla 1000  $\mu\text{l}$  a dolnou hranicou rozpustnosti ( $S_2$ ) pre objem rozpúšťadla 1400  $\mu\text{l}$ . Výsledky rozpustností sú uvedené v Tab.4.

Tab.4: Určenie hornej hranice ( $S_1$ ) a dolnej hranice ( $S_2$ ) rozpustnosti látky Fenol-BTPPhen v oktan-1-ole a cyklohexanóne.

Rozpustnosť [mmol/l]	cyklohexanón	oktan-1-ol
$S_1$	32	19,2
$S_2$	21,4	13,8

Pri porovnaní látky Fenol-BTPPhen s CyMe4-BTBP (referenčná molekula SANEX procesu) vykazuje testovaná molekula lepšiu rozpustnosť v oboch uvedených rozpúšťadlách. Na druhej strane ale pri porovnaní látky Fenol-BTPPhen s látkou CyMe4-BTPPhenom vykazuje testovaná molekula horšiu rozpustnosť v oboch uvedených rozpúšťadlách. Všeobecne platný trend, že rozpustnosť extrakčného činidla je vyššia v cyklohexanóne než v oktan-1-ol bol preukázaný na základe uskutočneného experimentu. Na čo poukazuje aj dizertačná práca [37].

### Kinetika kvapalinovej extrakcie

#### Kinetika v cyklohexanóne

Na základe stanovených distribučných faktorov možno usúdiť, že rovnováha extrakcie Am, kde sa ako rozpúšťadlo použil cyklohexanón, nastala medzi 5. a 8. minútou na čo poukazuje aj graf na Obr.30.

Ďalej hodnota  $D(\text{Am})$  bola konštantná alebo rástla len mierne a priemer  $D(\text{Am})$  po 10. minúte bol 0,62. Hodnota  $D(\text{Eu})$  rástla po celú dobu kinetického experimentu. Z nárastu hodnôt môžeme usudzovať, že rovnováha mohla nastať medzi 30. a 60. minútou (Obr.č.16). Dôsledkom stále rastúcich hodnôt  $D(\text{Eu})$  nám v čase klesajú hodnoty separačného faktora (z hodnoty 37 v čase 2 minúty na hodnotu 16 po 60. minútach trepania).

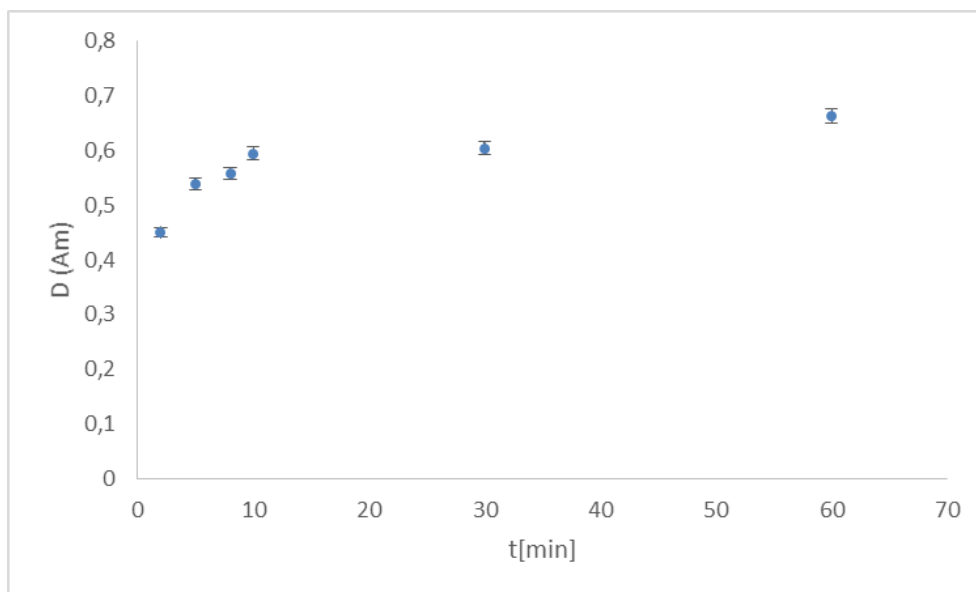
Maximálna hodnota distribučného faktora pre amerícium bola podľa [36] stanovená ako  $1,7 \pm 0,1$ . Maximálna hodnota distribučného faktora stanovená pomocou uvedeného experimentu dosahuje hodnotu  $0,66 \pm 0,01$ . Odlišnosť experimentálnej hodnoty distribučného faktora s hodnotou podľa [38] spočíva aj v tom, že teoretická hodnota bola stanovená po dobu trepania 90 minút, pričom maximálna doba trepania uvedená v experimente je 60 minút.

Z Tab. 5 možno pozorovať, že s narastajúcimi hodnotami distribučných faktorov Am a Eu separačný faktor postupne klesá. Na ustálenie extrakčnej rovnováhy poukazuje aj fakt, že spočiatku možno pozorovať väčší skok v hodnote distribučného faktora medzi 2. a 5. minutou a po 5. minúte sa jeho hodnota postupne ustalovala a približovala konštantnej hodnote.

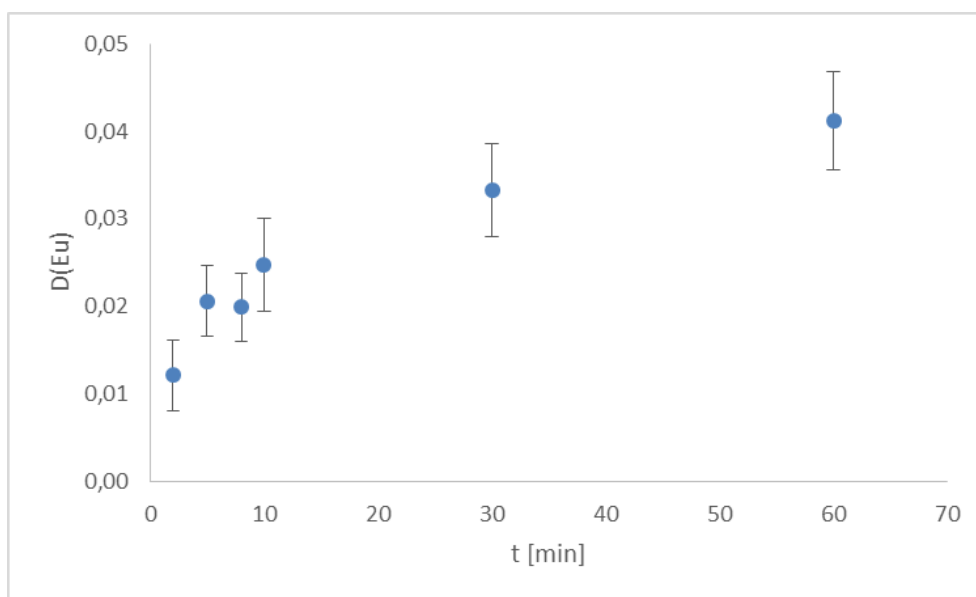
Tab.5: Spočítané hodnoty distribučných faktorov ( $D$ ) s odchýlkami pre  $^{241}\text{Am}$  a  $^{152}\text{Eu}$  a separačného faktora ( $SF$ ) pre jednotlivé doby trepania ( $t$ ). Pre použité organické rozpúšťadlo cyklohexanón.

$t$ [min]	$D$ (Am)	$D$ (Eu)	$SF_{(Am/Eu)}$
2	$0,45 \pm 0,01$	$0,012 \pm 0,004$	$37 \pm 12$
5	$0,54 \pm 0,01$	$0,021 \pm 0,004$	$26 \pm 5$
8	$0,56 \pm 0,01$	$0,020 \pm 0,004$	$28 \pm 5$
10	$0,60 \pm 0,01$	$0,025 \pm 0,005$	$24 \pm 5$
30	$0,60 \pm 0,01$	$0,033 \pm 0,005$	$18 \pm 3$
60	$0,66 \pm 0,01$	$0,041 \pm 0,006$	$16 \pm 2$

Boli vynesené grafické závislosti distribučného faktora pre amerícium a európium na čase. Na oboch grafov uvedených nižšie možno vidieť mierne odchýlky pri ustáľovaní hodnôt distribučných faktorov. Na Obr.č.31 možno pozorovať aj miernu odchýlku pri 5. a 8. minúte, kde má distribučný faktor pre 5. minútu vyššiu hodnotu než pre 8. minútu, čo mohlo byť spôsobené pravdepodobne chybou pipetovania.



Obr.č.30: Grafická závislosť distribučného faktora ( $D$ ) na dobe trepania ( $t$ ) pre rádionuklid  $^{241}\text{Am}$ . Organická fáza: 5mM Fenol-BTPPhen v cyklohexanóne. Vodná fáza: 0,1M  $\text{HNO}_3$ .



Obr.č.31: Grafická závislosť distribučného faktora ( $D$ ) na dobe trepania ( $t$ ) pre rádionuklid  $^{152}\text{Eu}$ . Organická fáza: 5mM Fenol-BTPPhen v cyklohexanóne. Vodná fáza: 0,1 M  $\text{HNO}_3$ .

### Kinetika v oktan-1-ole

Extrakčná rovnováha pre extrakciu Am, kde sa ako rozpúšťadlo použil oktan-1-ol, bola stanovená na základe distribučných faktorov pre hodnotu medzi 10. a 30. minútou (viz.Tab.6) na čo poukazuje aj Obr. 32. Distribučný faktor pre Am postupne rástol s časom od 2. minút ( $D(\text{Am}) = 0,03$ ) do 10. minúty ( $D(\text{Am}) = 0,04$ ), potom došlo k ustáleniu rovnovážnej hodnoty  $D(\text{Am}) = 0,045$ . Kinetiku európie nebolo možné určiť, pretože počet impulzov európie

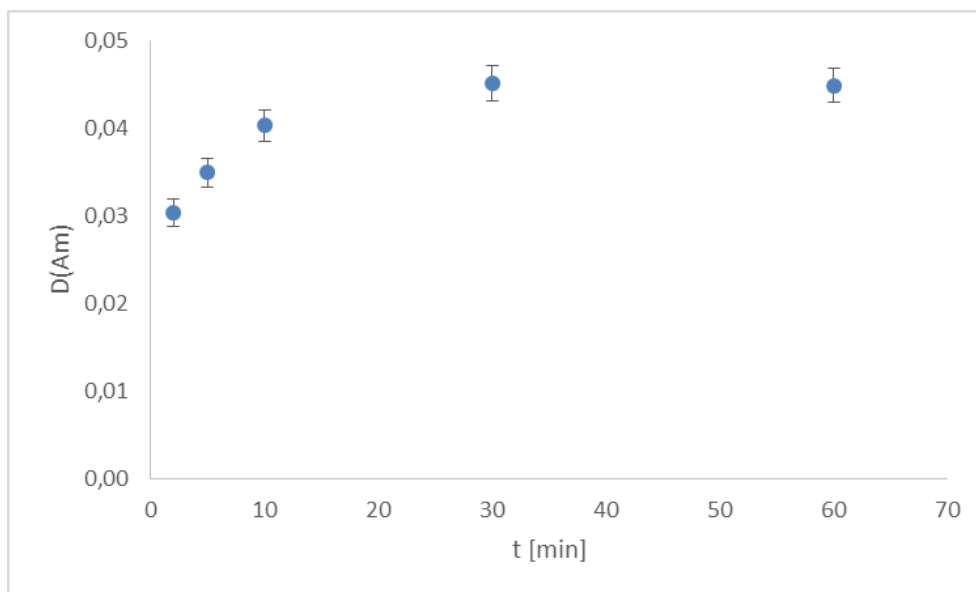


v organickej fáze bol pod detekčným limitom. Detekčný limit bol pre dané meranie stanovený pre distribučný faktor kde je  $D < 0,003$ . Na základe článku [38] oktan-1-ol nie je vhodným rozpúšťadlom pre extrakciu lantanoidov a aktinoidov. Distribučný faktor amerícia v oktan-1-ole je omnoho menší než distribučný faktor amerícia v cyklohexanóne, čo môže byť spôsobené aj vzájomnými interakciami vodíkových väzieb kyslých fenolových skupín na ligande Fenol-BTPPhen a oktan-1-olom. Pri spracovaní nameraných výsledkov bola použitá rovnaká hodnota počtu impulzov pre vodnú fázu vzorky amerícia pri dobe trepania 60 minút na dva krát. Pri druhom meraní počtu impulzov danej vzorky tvorilo amerícium a európium u daného počtu impulzov len 75 % čo bolo pravdepodobne spôsobené hrubou chybou pri pipetovaní jednotlivých vzoriek.

*Tab.6: Spočítané hodnoty distribučného faktora ( $D$ ) s odchýlkami pre  $^{241}\text{Am}$ . Určené pre jednotlivé doby trepania ( $t$ ) s použitím organického rozpúšťadla oktan-1-olu.*

$t$ [min]	$D$ (Am)
2	$0,030 \pm 0,002$
5	$0,035 \pm 0,002$
10	$0,040 \pm 0,002$
30	$0,045 \pm 0,002$
60	$0,045 \pm 0,002$

Bola vytvorená grafická závislosť distribučného faktora pre amerícium na čase, kde možno pozorovať postupný nárast distribučného faktora a postupné ustálenie medzi 10. a 30. minútou.



Obr.č.32: Grafická závislosť distribučného faktora ( $D$ ) na dobe trepania ( $t$ ) pre rádionuklid  $^{241}\text{Am}$ . Organická fáza: 5mM Fenol-BTPPhen v oktan-1-ole. Vodná fáza: 0,1 M  $\text{HNO}_3$ .

Na základe rýchlosti extrakcie študovaných rádionuklidov môže byť porovnaná len extrakcia Am (nakol'ko Eu pre oktan-1-ol  $< D_{\min}$ ). Rovnováha pri extrakcii amerícia bola rýchlejšie ustanovená v cyklohexanóne (5.-8.minúta) než v oktan-1-ole (viac ako 10. minúta), čo je v súlade so všeobecným trendom rýchlosti extrakcie Am v systémoch s danými rozpúšťadlami. Zároveň platí trend, že hodnoty distribučných faktorov sú vyššie v cyklohexanóne než hodnoty distribučných faktorov v oktan-1-ole pri rovnakej dobe trepania. Na tieto skutočnosti napríklad poukazujú aj články [38], [39].

### Extrakcia na pevnej fáze

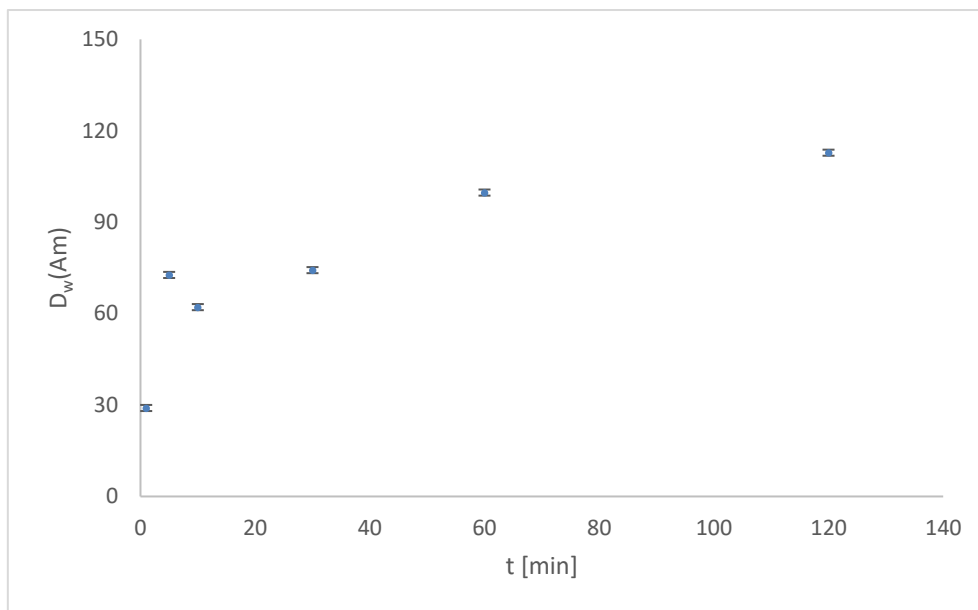
Spočítané hodnoty hmotnostných distribučných faktorov pre amerícium a európium spolu s hodnotami separačného faktora sú uvedené v tabuľke 7. Hodnota distribučného faktora pre vzorku, ktorá bola len na ultrazvukovom kúpeli, je  $D(\text{Am}) = 29,0$  a distribučný faktor európie je  $D(\text{Eu}) = 4,2$ . Z toho plynie, že už behom ultrazvukovania vzorky dochádza k extrakcii na pevnej fáze. Podľa uvedenej tabuľky možno pozorovať, že extrakčná rovnováha pre amerícium podľa hodnoty hmotnostného distribučného faktora nastala pri 60. minúte a pre európium nastala medzi 2. a 5. minútou. Hodnoty hmotnostných distribučných faktorov medzi 2. až 30. minútou fluktuujú pre  $D(\text{Am})$  medzi hodnotami 62 a 82, potom systém pravdepodobne smeruje do rovnováhy. Hodnoty distribučného faktora pre európium majú podobnú veľkosť, len s drobným nárastom pri 30.minútach. Z uvedenej tabuľky možno tiež pozorovať, že s narastajúcim distribučným faktorom sú hodnoty separačného faktora nepravidelné, pričom by

separačný faktor mal postupne narastať. Maximálna hodnota separačného faktora bola dosiahnutá po 120 minútach trepania ( $SF=16$ ).

Tab.7: Hodnoty hmotnostných distribučných faktorov ( $D_w$ ) s odchýlkami pre  $^{241}\text{Am}$  a  $^{152}\text{Eu}$  a separačného faktora ( $SF$ ) pre jednotlivé doby trepania ( $t$ ). Pre použitý extrahent Fenol-BTPPhen-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  $V/m = 44 \text{ mL/g}$ . Vodná fáza:  $0,1 \text{ M HNO}_3$ .

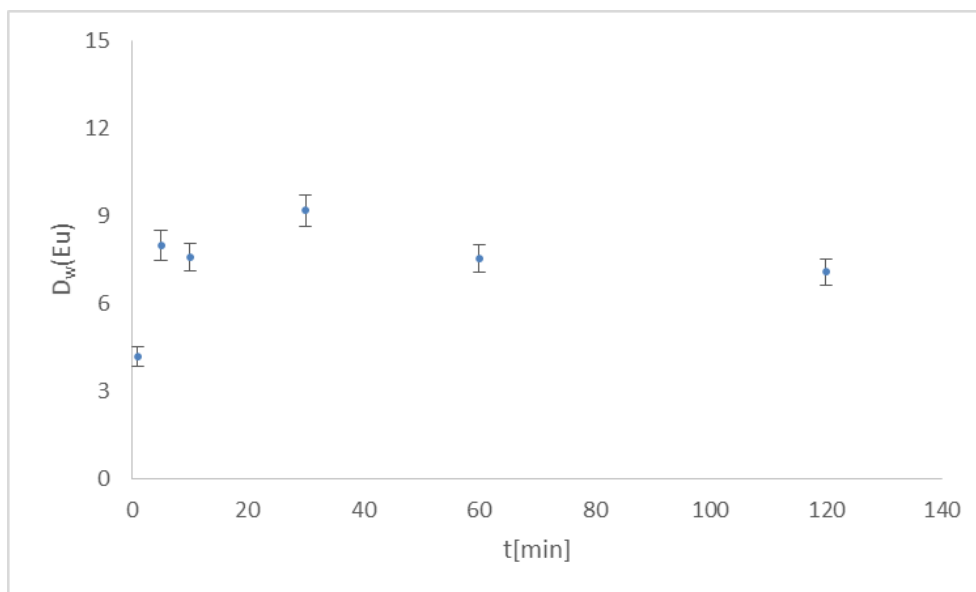
$t \text{ [min]}$	$D_w (\text{Am})$	$D_w (\text{Eu})$	$SF_{(\text{Am/Eu})}$
0	$29,0 \pm 0,9$	$4,2 \pm 0,3$	$6,9 \pm 0,6$
2	$82,1 \pm 2,7$	$7,3 \pm 0,5$	$11,2 \pm 0,8$
5	$72,7 \pm 2,4$	$7,9 \pm 0,5$	$9,1 \pm 0,7$
10	$62,1 \pm 1,2$	$7,6 \pm 0,5$	$8,2 \pm 0,5$
30	$74,3 \pm 1,4$	$9,2 \pm 0,5$	$8,1 \pm 0,5$
60	$99,7 \pm 2,0$	$7,5 \pm 0,5$	$13,2 \pm 0,9$
120	$112,8 \pm 2,3$	$7,1 \pm 0,4$	$15,9 \pm 1,1$

Teoretické hodnoty hmotnostných distribučných faktorov a separačného faktora pre amerícium a európium podľa článku [25] boli  $D_w (\text{Am}) = 456 \pm 19$ ,  $D_w (\text{Eu}) = 15 \pm 1$  a  $SF_{(\text{Am/Eu})} = 30 \pm 2$  pre koncentráciu HNO<sub>3</sub> rovnú 0,1. Experimentálne stanovené hodnoty hmotnostných distribučných faktorov sa s hodnotami uvedenými v článku [37] líšia o 75 % pre amerícium a 52,8 % pre európium. Táto veľká odlišnosť výsledkov stanovených v tejto práci oproti teoreticky stanoveným výsledkom podľa [39] sú spôsobené tým, že sa v uvedenom článku pravdepodobne použili iné doby trepania pre jednotlivé vzorky. Ďalšie odchýlky jednotlivých hodnôt mohli byť spôsobené neprecíznym pipetovaním alebo nasiatím malého množstva pevného extrahentu pri pipetovaní.



Obr.č.33: Grafická závislosť hmotnostného distribučného faktora ( $D_w$ ) na dobe trepania ( $t$ ) pre rádionuklid  $^{241}\text{Am}$ . Organická fáza: 5mN Fenol-BTPPhen v oktan-1-ole. Vodná fáza: 0,1 M  $\text{HNO}_3$ .

Závislosť hmotnostného distribučného faktora na čase je zobrazená na Obr.č.33 pre amerícium a na Obr.č.34 pre európium. V oboch prípadoch boli veľmi veľké odchýlky hmotnostného distribučného faktora pri 2. a 5. minúte. Hodnota hmotnostného distribučného faktora pre 2. minútu nebola vynesená ani do jedného zo zmienovaných grafov, pretože hodnota  $D_w$  pri 2. minúte bola omnoho vyššia (odľahlý výsledok). Táto chyba nastala pravdepodobne pri samotnej príprave jednotlivých vzoriek pre danú úlohu alebo pri pipetovaní.



Obr.č.34: Grafická závislosť hmotnostného distribučného faktora( $D_w$ ) na dobe trepania ( $t$ ) pre rádionuklid  $^{152}\text{Eu}$ . Vodná fáza:  $0,1\text{ M HNO}_3$ .

Pri naviazaní extrakčného činidla Fenol-BTPPhen na  $\text{SiO}_2$  s  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (zmena extrakcie rádionuklidu zo systému kvapalina-kvapalina na extrakciu na pevnej fáze) došlo pri porovnaní s extrakciou so systémom s cyklohexanómom k rýchlejšej extrakcii európie (rovnováha sa ustanovila po cca 2 minútach) než v systéme kvapalina-kvapalina (rovnováha po viac ako 30-tich minútach). Je potrebné mať na pamäti, že vzorka pri extrakcii na pevnej fáze bola 10 minút na ultrazvukovom kúpeli, pričom už tu dochádza k extrakcii.

Interpretácia rýchlosti extrakcie amerícia je náročnejšia. V systéme kvapalina-kvapalina bola rovnováha dosiahnutá po 10-tich minútach trepania. V systéme extrakcia na pevnej fáze dochádzalo k fluktuácii hodnôt  $D_w$  a ich následnému miernemu nárastu. Pokiaľ by sme zvažili možnosť, že v systéme s pevným extrahentom bola rovnováha dosiahnutá medzi 30-timi až 120-timi minútami, bola by potom rýchlejšia extrakcia amerícia v systéme kvapalina-kvapalina. Pokiaľ ale fluktuácia hodnôt  $D_w$  a mierny nárast v čase 60 a 120 minút predstavuje experimentálnu nepresnosť, bola v systéme extrakcia na pevnej fáze dosiahnutá rovnováha pre extrakciu amerícia po 2 minútach trepania (obdobne ako u Eu). Jednoznačná interpretácia by vyžadovala ďalší experiment, ale bohužiaľ už extrahent nebol dostupný.

Pozorované rozdiely môžu byť spôsobené zmenou stechiometrie vznikajúcich komplexov alebo ku príkladu zmenou kroku určujúceho rýchlosť. (napr. difúzia, chemická reakcia atď) [40],[41]

## 5 Záver práce

Využitie jadrovej energetiky má širokú perspektívu do budúcnosti a ľudstvo doposiaľ nenašlo adekvátnu náhradnú metódu produkcie energie. Na druhej strane je dôležité aj to aby toto využitie bolo ekologické a príliš neničilo životné prostredie. Jednou z ekologických metód ako hospodáriť s jadrovým palivom je postupne odseparovať rádionuklid zapríčínajúci dlhodobú rádiotoxicitu. Separácia minoritných aktinoidov od lananoidov je dôležitá, pretože sú spolutvorcami dlhodobej rádiotoxicity. Jednoduchou a efektívnou metódou pre separáciu lananoidov od minoritných aktinoidov je extrakcia, pri ktorej sa využívajú rôzne extrakčné činidlá.

Použitie jadrové palivo sa spracováva dvoma spôsobmi, buď je uložené do hlbinného úložiska alebo prechádza rôznymi separačnými procesmi pre zníženie rádiotoxicity. Najskôr sa z použitého paliva odseparujú prvky ako Pu a U napríklad procesom PUREX a v poslednom kroku sa z paliva odseparujú minoritné aktinoidy od lananoidov. Pre separáciu minoritných aktinoidov od lananoidov sa javí ako perspektívny proces SANEX, ktorého výhodou je vysoký extrakčný výťažok pre trojmocné aktinoidy a je ekonomicky dostupnejší, preto sa v súčasnosti robia výskumy rôznych typov procesu SANEX, ktoré sú aj šetrnejšie k životnému prostrediu.

V tejto práci bola pre separáciu amerícia a európie použitá kvapalinová extrakcia a extrakcia na pevnej fáze. V kvapalinovej extrakcii sa ako rozpúšťadlá použili látky cyklohexanón a oktán-1-ol.

V prvej časti bola pozorovaná rozpustnosť látky Fenol-BTPPhen v oktán-1-ole, kde horná hranica bola stanovená ako  $S_1=19,2$  mmol/l a spodná hranica ako  $S_2= 13,8$  mmol/l. Potom sa pozorovala rozpustnosť vyššie spomenutej látky v cyklohexanóne, kde horná hranica rozpustnosti bola stanovená ako  $S_1=32$  mmol/l a spodná ako  $S_2=21,4$  mmol/l.

V druhej časti bola v prvej polovici pozorovaná kinetika kvapalinovej extrakcie pre látku Fenol-BTPPhen, kde sa použil cyklohexanón ako súčasť organickej fázy. Spočítaná priemerná hodnota distribučného faktora bola po 10. minúte  $D(Am)=0,62$ . Maximálna hodnota distribučného faktora pre amerícium bola stanovená ako  $D(Am)=0,66 \pm 0,01$ . Hodnota  $D(Eu)$  rástla po celú dobu kinetického experimentu. Maximálna hodnota distribučného faktora pre európieum bola  $D(Eu)=0,041 \pm 0,006$ . Hodnota distribučného faktora, od ktorej bola odhadnutá rovnováha kinetiky, bola stanovená ako  $D(Eu) = 0,033 \pm 0,005$ . V druhej polovici pozorovania

kinetiky kvapalinovej extrakcie sa použil oktan-1-ol ako súčasť organickej fázy. Hodnota distribučného faktora pre amerícium, pri ktorej došlo k ustáleniu rovnováhy, bola stanovená ako  $D(Am)=0,045$ . Kinetika európie v tejto časti stanovená nebola, pretože četnosť impulzov európie bola pod detekčným limitom. Maximálna hodnota separačného faktora pre systém s cyklohexanómom bola stanovená ako  $SF_{(Am/Eu)}=37 \pm 12$ .

V tretej časti bola pozorovaná kinetika extrakcie na pevnej fáze pre látku Fenol-BTPPhen-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Hodnota hmotnostného distribučného faktora pre vzorku, ktorá bola len na ultrazvukovom kúpeli, je  $D(Am)=29,0$  a distribučný faktor európie je  $D(Eu)=4,2$ . Hodnota hmotnostného distribučného faktora pri ktorom nastala rovnováha pre amerícium je  $D_w(Am)=99,7 \pm 2,0$  a pre európie sa rovnováha dosiahla od hodnoty  $D_w(Eu)=7,3 \pm 0,5$ . Maximálna hodnota separačného faktora bola stanovená ako  $SF_{(Am/Eu)}=15,9 \pm 1,1$ . Po porovnaní separačného faktora pre extrakciu na pevnej fáze so separačným faktorom pre kvapalinovú extrakciu, kde sa použil cyklohexanón vyplýva, že väčšiu selektivitu jednotlivých iónov vykazuje kvapalinová extrakcia a je vhodnejšia pre separáciu minoritných aktinoidov od lanthanoidov. Pri kvapalinovej extrakcii sa javí byť lepším extrakčným činidlom cyklohexanón než oktan-1-ol. Použitá extrakčná látka Fenol-BTPPhen-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> má perspektívu pri ekologickej separácii minoritných aktinoidov od lanthanoidov.

## 6 Zoznam použitej literatúry

- [1] Výroba elektriny na osobu ve státech EU. Fakta o klimatu [online]. [cit.2022-06-17]. Dostupné z: <https://faktaoklimatu.cz/infografiky/elektrina-na1-osobu-eu>
- [2] Jadrová energia: výhody a nevýhody.[online][cit.2021-10-10].Dostupné z: <https://www.renovablesverdes.com/sk/energia-nuclear-ventajas-y-desventajas/>
- [3] NUCLEAR ENERGY AGENCY/ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. *Nuclear energy data 2007: Données sur l'énergie nucléaire 2007*. Paris: NEA/Organisation for Economic Co-operation and Development, 2007. ISBN 9789264034532.
- [4] BRABEC, J. Potřebujeme nahradit Dukovany? Ano, ale může to být znovu Jádrem. *Trade-off*. Praha: Centrum ekonomických a tržních analýz, 2019, (září-listopad). ŽOFČÁK, Jakub. Jak ukrýt Pandořinu skříňku? *Trade-off*. Praha: Centrum ekonomických a tržních analýz, 2019, (září-listopad).
- [5]PETERMAN,D.R.;GREENHALGH,M.R.;TILLOTSON,R.D. et.al: Separation of minor actinides from lanthanides by dithiophosphinic acid extractants. USA: INL 2008. ISBN 83415-7113.
- [6] Benefity a riziká využívania jadrovej energie v 21. storočí.[online].[cit.2022-01-06].Dostupné z : <https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/Public/46/116/46116681.pdf>
- [7] ŠTAMBERG, K.: *Technologie jaderných paliv I.V* Prahe: České vysoké učení technické, 2006. ISBN 80-01-03479-8.
- [8] POINSSOT, Ch.; BOURG, S.; OUVRIER, N.; COMBERNOUX, N.; ROSTAING, C.; VARGAS-GONZALEZ, M.; BRUNO, J.: Assessment of the environmental footprint of nuclear energy systems. Comparison between closed and open fuel cycles. *Energy*. 2014, **69**, 199-211.
- [9] GEIST,A.;GEIST,A.: Report on the comparison of SX processes for heterogeneous recycling. EU: GENIORS 2018. ISBN 556-18-84.
- [10] ZHANG, J.: *Modern Nuclear Energy Analysis Methods*. USA:Virginia Tech,2018. 308. ISBN 978-981-3271-34-4.
- [11] ŠTAMBERG, K.: *Technologie jaderných paliv II*. 3. vydání. V Prahe: České vysoké učení technické, 2017. ISBN 978-80-01-06077-3.
- [12] HERBEST,R.S.; BARON,P.;NILSSON,M.: *PUREX processes for nuclear fuel reprocessing*, Woodhead Publishing,2011.



- [13] Tributyl phosphate. Wikipedia[online]. [cit.2022-02-15]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Tributyl\\_phosphate](https://en.wikipedia.org/wiki/Tributyl_phosphate)
- [14] LYSEID, A.T.; WILDEN, A.; SCHNEIDER, D. et al.: Solvent extraction and ion exchange. Batch flowsheet test for a GANEX-type process: the CHALMEX FS-13 process, 2021.
- [15] TARGUMA, S.; NJOBEH, B.P.; NDUNGU, G.P.: Current application of magnetic nanomaterials for extraction of Mycotoxins, Pesticides, and pharmaceuticals in food commodities, 2021.
- [16] Bis(2-ethylhexyl)fosfát. MERCK [online]. [cit.2022-03-15]. Dostupné z: [https://www.merckmillipore.com/CZ/cs/product/Bis2-ethylhexyl-phosphate,MDA\\_CHEM-814181?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fwww.google.com%2F](https://www.merckmillipore.com/CZ/cs/product/Bis2-ethylhexyl-phosphate,MDA_CHEM-814181?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fwww.google.com%2F)
- [17] HEDTA. Chemspider[online]. [cit.2022-03-26]. Dostupné z: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.8443.html>
- [18] Kyselina glykólová. Wikipedia[online]. [cit.2022-04-21]. Dostupné z: [https://cs.wikipedia.org/wiki/Kyselina\\_glykolov%C3%A1](https://cs.wikipedia.org/wiki/Kyselina_glykolov%C3%A1)
- [19] Manitol. Wikipedia[online]. [cit.2022-04-20]. Dostupné z: <https://www.wikidoc.org/index.php/Mannitol>
- [20] MODOLO, G.; WILDEN, A.; KAUFHOLZ, P.; BOSBACH, D.; GEIST, A.: Progress in nuclear energy: Development and demonstration of innovative partitioning processes (i-SANEX and 1-cycle SANEX) for actinide partitioning, 2014.
- [21] GALÁN, H. et al.: Stability and Recyclability of SO<sub>3</sub>-Ph-BTP for i-SANEX Process Development. International Solvent Extraction Conference, 2014.
- [22] MAGILL, J., BERTHOU, V., HASS, D., GALY, J., SCHENKEL, R., WIESE, H.-W., et al.: Impact Limits of Partitioning and Transmutation Scenarios on Radiotoxicity of Actinides in Radioactive Waste. Nuclear Energy, 2003.
- [23] MODOLO, G.; ASP, H.; SCHREINEMACHERS, C.; VIJGEN, H.: Development of a TODGA based process for partitioning of actinides from a PUREX Raffinate, 2007.
- [24] Theophylline. Wikipedia[online]. [cit.2022-04-29]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Theophylline>
- [25] NARBUTT, J.: Chapter 24-Solvent Extraction for Nuclear Power, In Handbooks in Separation Science, Liquid-Phase Extraction, 2020.
- [26] LUMETTA, G.J., BRALEY, A.V., et al.: The TRUESPEAK concept: combining CMPO and HDEHP for separating trivalent lanthanides from the transuranic elements. Ion Exc, 2013.
- [27] PANAK, P.J.; GEIST, A.: Complexation and Extraction of Trivalent Actinides and Lanthanides. Karlsruhe: Physikalisch Chemisches Institut, 2007.

- [28] BHATTACHARYYA,A.;MOHAPTARA,P.K.: Separation of trivalent actinides and lanthanides using various 'N', 'S' and mixed 'N,O' donor ligands: A Review Radiochimica Acta,2019.
- [29] LEHOTAY, J.: Separačné metódy v analytickej chemii. V Bratislave : Slovenská technická univerzita, 2009. 233.ISBN 9788022730365.
- [30] BUSZEWSKI,B.;SZULTKA,M.:Past,present and future of solid phase extraction. Warsaw: Nicolas Copernicus Univerzity,2012.
- [31] Typy a triky v HPLC: Optimalizace extrakce tuhá látka-kapalina a úprava extraktu v HPLC. LabRulez[online].[cit.2022-05-01]. Dostupné z:<https://lcms.cz/article/2079>
- [32] *Liquid Liquid Extraction*. Wikipedia [online]. [cit. 2022-03-01]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Liquid%E2%80%93liquid\\_extraction](https://en.wikipedia.org/wiki/Liquid%E2%80%93liquid_extraction)
- [33] NĚMEC, M.; ČUBOVÁ, K.; SEMELOVÁ, M.; BARTL, P.: Praktikum z jaderné chemie a rádiochemie I. V Prahe: České Vysoké Učení Technické, 2020. ISBN 978-80-01-06688-1.
- [34] Liquid-Liquid Extraction.Libretxts [online].[cit.2020-06-15]. Dostupné z: [https://chem.libretxts.org/Courses/BethuneCookman\\_University/B-CU%3A\\_CH-345\\_Quantitative\\_Analysis/Book%3A\\_Analytical\\_Chemistry\\_2.1\\_\(Harvey\)/07%3A\\_Obtaining\\_and\\_Preparing\\_Samples\\_for\\_Analysis/7.07%3A\\_Liquid-Liquid\\_Extractions](https://chem.libretxts.org/Courses/BethuneCookman_University/B-CU%3A_CH-345_Quantitative_Analysis/Book%3A_Analytical_Chemistry_2.1_(Harvey)/07%3A_Obtaining_and_Preparing_Samples_for_Analysis/7.07%3A_Liquid-Liquid_Extractions)
- [35] SACHLEBEN RA, MOYER BA. Ligand design for small cations: the Li<sup>+</sup>/14-crown-4 system. In: Bond AH, Dietz ML, Rogers RD, editors. Metal ion separation and preconcentration: progress and opportunities.ACS Symposium Series716:Washington DC: American Chemical Society; 1999.
- [36] *Liquid Liquid Extraction*. SlideServe [online]. 2012 [cit. 2022-12-22]. Dostupné z: <https://www.slideserve.com/theoris/liquid-liquid-extraction>.
- [37] DISTLER, P: Studium extrakčních systému pro separaci lathanoidů a minoritních aktinoidů. Disertační práce. V Praze: České Vysoké Učení Technické, 2017.
- [38] AFSAR,A.,BABRA,J.S. et al: Extraction properties of 4-tetra(hydroxyphenyl)BTPhen in liquid-liquid extraction systems with cyclohexanone/octanol or in a solid-phase extraction systems.Prague: Czech Technical University,2019.
- [39] AFSAR,A.;COWELL,J. et al: Synthesis of novel BTPhen-functionalized silica-coated magnetic nanoparticles for separating trivalent actinides and lanthanides. Berkshire: University of Reading,2017.
- [40] STARÝ,J.; KYRŠ,M.; MARHOL,M: Separační metody v radiochemii. Praha: Academia, 1975.
- [41] RYDBERG,J., et al: Solvent Extraction Principles and Practice. Second Edition, Revised and Expanded. New York: Marcel Dekker, Inc., 2004.

## 7 Prílohy

Tab.8: Namerané počty impulzov ( $N$ ) na GAMA detektory pre rádionuklidy amerícia ( $Am$ ) a európie ( $Eu$ ) pre kvapalinovú extrakciu, kde boli v extrakčnom systéme prítomné látky Fenol-BTPen a cyklohexanón, merané pre vodnú fázu (aq1, aq2) a organickú fázu (org1,org2), kde číslo v pravo popisuje dobu trepania.

Typ fázy	$N(Am)$ [count]	$N(Eu)$ [count]
aq1_2	21286 ± 156	4052 ± 68
aq2_2	21037 ± 154	4106 ± 68
aq1_5	19666 ± 149	4115 ± 69
aq2_5	19062 ± 145	3940 ± 66
aq1_8	18894 ± 147	4015 ± 67
aq2_8	19026 ± 146	4083 ± 68
aq1_10	18579 ± 144	4041 ± 68
aq2_10	18775 ± 145	4056 ± 67
aq1_30	17937 ± 143	3976 ± 68
aq2_30	17917 ± 142	4047 ± 67
aq1_60	17660 ± 141	3985 ± 68
aq2_60	17415 ± 140	3994 ± 67
org1_2	9418 ± 101	46 ± 13
org2_2	9664 ± 104	53 ± 10
org1_5	10308 ± 105	84 ± 12
org2_5	10581 ± 108	82 ± 11
org1_8	10567 ± 110	67 ± 11
org2_8	10612 ± 108	95 ± 11
org1_10	11196 ± 114	108 ± 16
org2_10	11032 ± 110	92 ± 14
org1_30	10583 ± 108	123 ± 15
org2_30	11058 ± 109	144 ± 15
org1_60	12100 ± 117	157 ± 15
org2_60	11164 ± 110	172 ± 16

Tab.9: Namerané počty impulzov ( $N$ ) na GAMA detektory pre rádionuklid amerícium ( $Am$ ) pre kvapalinovú extrakciu, kde boli v extrakčnom systéme prítomné látky Fenol-BTPHen a oktan-1-ol, merané pre vodnú fázu (aq1, aq2) a organickú fázu (org1,org2), kde číslo vpravo popisuje dobu trepania.

<i>Typ fázy</i>	<i><math>N(Am)</math> [count]</i>
aq1_2	30433 ± 184
aq2_2	30627 ± 183
aq1_5	30265 ± 184
aq2_5	30138 ± 181
aq1_10	29304 ± 181
aq2_10	30817 ± 186
aq1_30	28257 ± 176
aq2_30	29938 ± 184
aq1_60	28257 ± 179
aq2_60	28257 ± 179
org1_2	859 ± 31
org2_2	996 ± 36
org1_5	1026 ± 34
org2_5	1088 ± 34
org1_10	1215 ± 37
org2_10	1210 ± 37
org1_30	1200 ± 36
org2_30	1429 ± 42
org1_60	1294 ± 39
org2_60	1245 ± 37

Tab.10: Namerané počty impulzov ( $N$ ) na GAMA detektory pre rádionuklidy amerícia ( $Am$ ) a európie ( $Eu$ ) pre extrakciu na pevnej fáze, kde bol v extrakčnom systéme prítomný Fenol-BTPhen-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, merané pre vodnú fázu (aq1, aq2), kde číslo vpravo popisuje dobu trepania.

<i>Typ fázy</i>	<i>N(Am) [count]</i>	<i>N(Eu) [count]</i>
aq1_0	5598 ± 79	3526 ± 64
aq2_0	5884 ± 82	3750 ± 65
aq1_2	3245 ± 61	3408 ± 63
aq2_2	3399 ± 63	3424 ± 62
aq1_5	3516 ± 65	3207 ± 61
aq2_5	3665 ± 65	3534 ± 63
aq1_10	12524 ± 119	3655 ± 65
aq2_10	13141 ± 121	3871 ± 67
aq1_30	11240 ± 112	3562 ± 63
aq2_30	11788 ± 114	3739 ± 66
aq1_60	9283 ± 101	3796 ± 65
aq2_60	9663 ± 106	3738 ± 65
aq1_120	8614 ± 99	3677 ± 65
aq2_120	8750 ± 99	3925 ± 66

Tab.11: Namerané počty impulzov ( $N$ ) na GAMA detektory pre rádionuklidy amerícia ( $Am$ ) a európie ( $Eu$ ) pre štandardy ( $N_{st}$ ).

<i>Typ fázy</i>	<i>N(Am) [count]</i>	<i>N(Eu) [count]</i>
št1	32544 ± 192	4415 ± 71
št2	31011 ± 186	4380 ± 70
št3	9541 ± 104	3985 ± 67
št4	9592 ± 104	4026 ± 68