

**ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA JADERNÁ A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÁ**

KATEDRA JADERNÉ CHEMIE

Obor: Jaderná chemie

Separace vybraných d-kovů z radioaktivních odpadů

Diplomová práce



Autor: Bc. Ondřej Holas

Školitel: RNDr. Ing. Petr Distler, Ph.D. et Ph.D.

Praha 2023

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma „Separace vybraných d-kovů z radioaktivních odpadů“ vypracoval samostatně. Použitou literaturu a podkladové materiály uvádím v příloženém seznamu literatury.

V Praze dne 3. května 2023

.....

Podpis

Poděkování:

Tímto bych chtěl poděkovat RNDr. Ing. Petru Distlerovi, Ph.D. et Ph.D., za vedení diplomové práce a za podnětné návrhy. Dále bych chtěl velmi poděkovat Ing. Miroslavě Semelové, Ph.D., za pomoc při měření vzorků na ICP-MS.

Bc. Ondřej Holas

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Student: **Bc. Ondřej Holas**

Studijní program: Aplikace přírodních věd

Specializace: Jaderná chemie

Název práce: **Separace vybraných d-kovů z radioaktivních odpadů**
(česky)

Název práce: **Separation of Selected d-Block Elements from Radioactive Waste**
(anglicky)

Pokyny pro vypracování:

1. Rešerše doporučené literatury a dalších zdrojů o současném stavu problematiky separace d-kovů z radioaktivních odpadů.
2. Návrh a příprava experimentální části.
3. Provedení extrakčních experimentů a jejich vyhodnocení.
4. Zhodnocení získaných výsledků a jejich interpretace. Porovnání s literaturou.

Doporučená literatura:

[1] ANEHEIM, E. et al: A TBP/BTBP-based GANEX separation process – part 3: Fission product handling. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2013, 31, s. 235–252.

[2] ANEHEIM, E. et al: Fission product interactions with nitrogen donor ligands used for spent nuclear fuel treatment. *Polyhedron*, 2013, 50(1), s. 154–163.

[3] BOTTORFF, S.C. et al: Media Effects on the Recycling of Rhodium from Spent Nuclear Fuel – 16364. Conference: WM2016: 42. Annual Waste Management Symposium, Phoenix, AZ (United States), available online at: <http://archive.wmsym.org/2016/index.html>, 9 s.

[4] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY: Waste from Innovative Types of Reactors and Fuel Cycles, *Nuclear Energy Series No. NW-T-1.7*, IAEA, 2019, 132 s.

[5] KOLARIK, Z. et al: Recovery of Value Fission Platinoids from Spent Nuclear Fuel. Part I: General Considerations and Basic Chemistry. *Platinum Metals Rev.*, 2003, 47(2), s. 74–87.

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 práce:

Prof. Ing. Jan John, CSc., Katedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

Datum zadání diplomové práce: 20. 10. 2021

Termín odevzdání diplomové práce: 2. 5. 2022

Doba platnosti zadání je dva roky od data zadání.

.....
Garant oboru

prof. Ing. Jan John, CSc.

prof. Ing. Igor Jex, DrSc.

.....
Vedoucí katedry

.....
Děkan

V Praze dne 20. října 2021

Název práce: Separace vybraných d-kovů z radioaktivních odpadů

Autor: Bc. Ondřej Holas

Obor: Jaderná chemie

Druh práce: Diplomová práce

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

České vysoké učení technické v Praze

Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

Katedra jaderné chemie

Abstrakt: Jaderná energetika se vypořádává s řadou omezení. Jedním z hlavních je produkce vyhořelého jaderného paliva, které je radiotoxické po statisíce let v případě jeho uložení. Přepřacování paliva přináší spoustu benefitů, mezi ně se řadí například snížení radiotoxicity a množství radioaktivních odpadů nebo tvorba nového paliva. Přepřacovací procesy se potýkají s řadou výzev, mezi které patří problematické kovy, které přepřacování negativně ovlivňují. Tato diplomová práce je v teoretické části zaměřena na charakterizaci těchto problematických kovů zvláště z řady d-kovů. Zároveň jsou uvedeny vybrané strategie na nakládání s těmito problematickými kovy a použitelné metody. Dále jsou diskutovány výhody a nevýhody separace drahých platinových kovů, které rovněž patří mezi problematické kovy. V praktické části se zkoumaly extrakční systémy s využitím činidla N^{\prime} -benzoyl- N,N -diethylthiomočoviny pomocí kapalinové extrakce. Důraz byl kladen na vliv rozpouštědla, kinetiku extrakce, závislost na koncentraci kyseliny dusičné a dusičnanových aniontů. Výsledky ukázaly možnost kvantitativní separace palladia ve všech studovaných rozpouštědlech, přičemž míra separace rostla s koncentrací užitého činidla. Nezanedbatelnou extrakci vykazovalo stříbro, u kterého hrála významnou roli kinetika separace. Molybden a ruthenium byly extrahovány méně. Významná extrakce dalších kovů nebyla prokázána.

Klíčová slova: kapalinová extrakce, N^{\prime} -benzoyl- N,N -diethylthiomočovina, d-kovy, platinové kovy

Title of Thesis: Separation of Selected d-Block Elements from Radioactive Waste

Author: Bc. Ondřej Holas

Department: Nuclear Chemistry

Type of Thesis: Master Thesis

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

Czech Technical University in Prague

Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering

Department of Nuclear Chemistry

Abstract: Nuclear power has several limitations. One of which is production of spent nuclear fuel, which is radiotoxic for hundreds of thousands of years. Fuel reprocessing brings benefits including a reduction in radiotoxicity, smaller amount of radioactive waste or production of new fuel. Reprocessing is faced with number of challenges, including problematic metals which negatively influence reprocessing methods. Theoretical part of this thesis is focused on characterization of these problematic metals, especially from the d-block elements. Moreover, selected strategies for dealing with above-mentioned problematic metals and applicable methods are presented. Furthermore, the advantages and disadvantages of separation of platinum group metals are discussed which are also among the problematic elements. In the experimental part, liquid-liquid extraction systems were investigated using *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiourea as extractant from nitric acid media. Focus was on the effect of solvent, extraction kinetics, dependence on the concentration of nitric acid and nitrate anions. The results show a possibility of quantitative separation of palladium in all studied solvents, while the rate of separation increased with concentration of extractant. Significant concentration of silver was separated whilst showing strong a dependency on kinetics. Molybdenum and ruthenium were extracted less efficiently. No significant extraction of other metals was observed.

Keywords: Liquid-liquid Extraction, *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiourea, d-Block Elements, Platinum Group Metals

Obsah

Seznam zkratk	10
1 Úvod	12
2 Cíl práce	13
3 Teoretická část	14
3.1 Historický vývoj jaderných reaktorů	14
3.2 Aktuální a budoucí jaderná energetika	16
3.3 Jaderné palivo a jeho využití	21
3.4 Problematické kovy	24
3.5 Strategie na nakládání s problematickými kovy	26
3.5.1 Předextrakce	27
3.5.2 Potlačení extrakce maskovacími činidly	28
3.5.3 Scrubbing	28
3.6 Extrakce drahých kovů z VJP	29
3.6.1 Metody k získání drahých platinových kovů	32
3.6.2 Rhodium	39
3.6.3 Palladium	43
3.6.4 Ruthenium	51
3.7 Extrakční systémy s <i>N</i> ^c -benzoyl- <i>N,N</i> -diethylthiomočovinou.....	53
4 Praktická část	59
4.1 Seznam chemikálií a přístrojů	59
4.2 Metodologie.....	60
4.2.1 Kalibrace	62
4.2.2 Pilotní experiment	66
4.2.3 Krátkodobá kinetika	67
4.2.4 Vybrané kovy	67
4.2.5 Experiment s užitím pentan-1-olu	67

4.2.5	Dlouhodobá kinetika	68
4.2.6	Nízké koncentraceme	68
4.2.7	Různá rozpouštědla	68
4.2.8	Vliv kyseliny dusičné	69
4.2.9	Vliv dusičnanových aniontů	69
4.3	Příprava vzorků pro měření na ICP-MS	70
4.4	Veličiny popisující extrakci.....	70
4.5	Výsledky a diskuze.....	75
4.5.1	Extrakce čistými rozpouštědly	75
4.5.2	Pilotní experiment	76
4.5.3	Krátkodobá kinetika	78
4.5.4	Vybrané kovy	79
4.5.5	Užití pentan-1-olu	80
4.5.6	Dlouhodobá kinetika	81
4.5.7	Nízké koncentrace	85
4.5.8	Různá rozpouštědla	87
4.5.9	Vliv kyseliny dusičné	92
4.5.10	Vliv dusičnanových aniontů	93
5	Závěr	96
6	Zdroje	98
7	Přílohy	118

Seznam zkratek

AVLIS	metoda na separaci izotopů v plynné fázi pomocí laseru
ABWR	vylepšený varný reaktor III. generace
BESO	<i>bis</i> (2-ethylhexyl)sulfoxid
bimet	kyselina (2 <i>S</i> ,2 <i>S'</i>)-4,4'-(ethan-1,2-diyl <i>bis</i> (sulfandiyl))- <i>bis</i> (2-aminobutanová)
BWR	varný reaktor (Boiling Water Reactor)
CYANEX 301	<i>bis</i> (2,4,4-trimethylpentyl)dithiofosforečná kyselina
CYANEX 302	<i>bis</i> (2,4,4-trimethylpentyl)monothiofosforečná kyselina
CYANEX 471X	Tri- <i>isobutyl</i> fosfinsulfid
CyMe ₄ -BTBP	6,6'- <i>bis</i> (5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzo-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridin
ČEPS	Česká elektroenergetická přenosová soustava, a.s.
ČEZ	České energetické závody, a.s.
<i>D</i>	rozdělovací poměr (distribuční koeficient)
DAMP	diisoamyl-methylfosfonát
DES	hluboce eutektická rozpouštědla
DHS	dihexylsulfid
DIAMEX	DIAMide EXtraction process
DMDBTDMA	<i>N,N'</i> -dimethyl- <i>N,N'</i> -dibutyltetradecylmalonamid
DMDOHEMA	<i>N,N'</i> -dimethyl- <i>N,N'</i> -dioktyl-2-hexylethoxymalonamid
DNA	deoxyribonukleová kyselina
D2EGPK	kyselina di-(2-ethylhexyl)fosforečná
EdF	Électricité de France
EDU	Jaderná elektrárna Dukovany
EDU II	projekt plánované stavby nového bloku v jaderné elektrárně Dukovany, zároveň dceřiná společnost ČEZu
ETE	Jaderná elektrárna Temelín
ETE II	projekt stavby rektoru v jaderné elektrárně Temelín
FJFI	Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská
GANEX	Group ActiNide EXtraction
HSAB	Hard and Soft Acids and Bases, teorie kyselin
IAEA	Mezinárodní agentura pro atomovou energii patřící pod OSN
ICP-OES	optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)
IR	infračervená spektroskopie
KHNP	Korea Hydro & Nuclear Power
<i>LOQ</i>	Limit Of Quantification
MMR	malý modulární reaktor
MOX	jaderné palivo složené z uranu a plutonia (Mixed Oxide Fuel)
NMR	nukleární magnetická rezonance
ppb	parts per billion
ppm	parts per million
PSP	periodická soustava prvků
PUREX	Plutonium Uranium Redox EXtraction
PVC	polyvinylchlorid

RAO	radioaktivní odpad
SANEX	Selective ActiNide EXtraction (1c- značí one cycle, i- značí innovative, r- značí regular)
SÚJB	Státní úřad pro jadernou bezpečnost
SÚRAO	Správa úložišť radioaktivních odpadů
TBP	tributylfosfát
TOA	trioktylamin
TOPO	trioktylfosfinoxid
USD	americké dolary
VJP	vyhořelé jaderné palivo
VVER	vodovodní energetický reaktor

1 Úvod

Jaderné elektrárny fungují na principu štěpení, kdy se kinetická energie fragmentů ze štěpení jader uranu přemění na tepelnou, která se následně použije pro výrobu elektrické energie. Fragmentsy přísluší zhruba třiceti prvkům periodické soustavy prvků (dále jen PSP), viz *obrázek 1*. V těchto prvcích se též vyskytují kovy, které znesnadňují případné přepracování vyhořelého jaderného paliva (dále jen VJP). Kromě štěpením v tam vznikají eventuálně jadernými reakcemi neutronů s konstrukčními materiály reaktoru (to jsou tzv. korozní produkty). Tyto problematické kovy mohou pak interferovat s činidly, které se používají na chemické zpracování paliva (výhody přepracování jsou diskutovány níže v práci). V úvodu je zařazen kontext jaderné energetiky v ČR, kterou tato diplomová práce začíná. Následně jsou probírány strategie a metody, jaké lze použít k extrakci problematických kovů, případně jak lze zabránit negativnímu vlivu na přepracovávající procesy nebo tento vliv zmírnit. Do skupiny problematických kovů spadají i drahé platinové kovy, konkrétně palladium, rhodium a ruthenium. I na tyto kovy je kladen, a to nejen proto, že jsou nezpochybnitelně cennou průmyslovou komoditou. Velký důraz je kladen na extrakční systémy, pomocí kterých lze platinové kovy extrahovat, především na techniku kapalinové extrakce. Tato technika je použita v praktické části, kde je jako extrakční činidlo použita *N*'-benzoyl-*N,N*-diethylthiomocovina v různých extrakčních systémech. Zde se zkoumají parametry extrakcí, například extrakce daných kovů, kinetika extrakcí, vliv rozpouštědla a rozpustnost činidla v rozpouštědlech.

1	2																	18	19													
H	He																	He	4.0													
3	4																	5	6	7	8	9										
Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne									
6.9	9.0																	10.8	12.0	14.0	16.0	19.0	20.2									
11	12																	13	14	15	16	17	18									
Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar									
22.9	24.3																	26.9	28.1	31.0	32.1	35.5	39.9									
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36															
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr															
39.1	40.1	45.0	47.9	50.9	52.0	54.9	55.9	58.9	58.7	63.5	65.4	69.7	72.6	74.9	79.0	79.9	83.8															
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54															
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe															
85.5	87.6	88.9	91.2	92.9	95.9	98.9	101.1	102.9	106.4	107.9	112.4	114.8	118.7	121.8	127.6	126.9	131.3															
55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86															
Cs	Ba																	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
132.9	137.4																	178.5	181.0	183.9	186.2	190.2	192.2	195.1	197.0	200.6	204.4	207.2	209.0	210.0	210.0	222.0
87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118															
Fr	Ra																	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fv	Mc	Lv	Ts	Og
223.0	226.0																	261	262	263	264	265	266	269	272	277	284	289	288	292	293	294
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71																		
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																		
138.9	140.1	140.9	144.2	144.9	150.4	151.9	157.3	158.9	162.5	164.9	167.3	168.9	173.0	175.0																		
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103																		
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																		
132.9	232.0	231.0	238.0	237.0	242.0	243.0	247.0	247.0	251.0	254.0	253.0	256.0	254.0	257.0																		

Obrázek 1 Hlavní prvky obsažené ve VJP, růžová – majoritní aktinoidy, červená – minoritní aktinoidy, tmavě modrá – štěpné produkty, žlutá – aktivační (korozní) produkty
[Magill, 2022]

2 Cíl práce

Hlavním cílem diplomové práce bylo sepsat rešerši o možnostech separace vybraných *d*-kovů a následně otestovat extrakční systémy pro jejich separaci s využitím *N*'-benzoyl-*N,N*-diethylthiomocoviny jako extrakčního činidla.

Pro dosažení hlavního cíle byly stanoveny tyto dílčí cíle:

1. Vytvoření rešerše o možnostech separace vybraných *d*-kovů pomocí činidel využitelných zejména při přepracování jaderného paliva.
2. Stanovení rozpustnosti extrakčního činidla v různých rozpouštědlech, samoextrakce kovů čistými rozpouštědly a kinetiky extrakce kovů.
3. Porovnání extrakčních vlastností *N*'-benzoyl-*N,N*-diethylthiomocoviny v různých rozpouštědlech.
4. Porovnání vlivu kyseliny dusičné oproti vlivu dusičnanových aniontů na extrakční výsledky.

3 Teoretická část

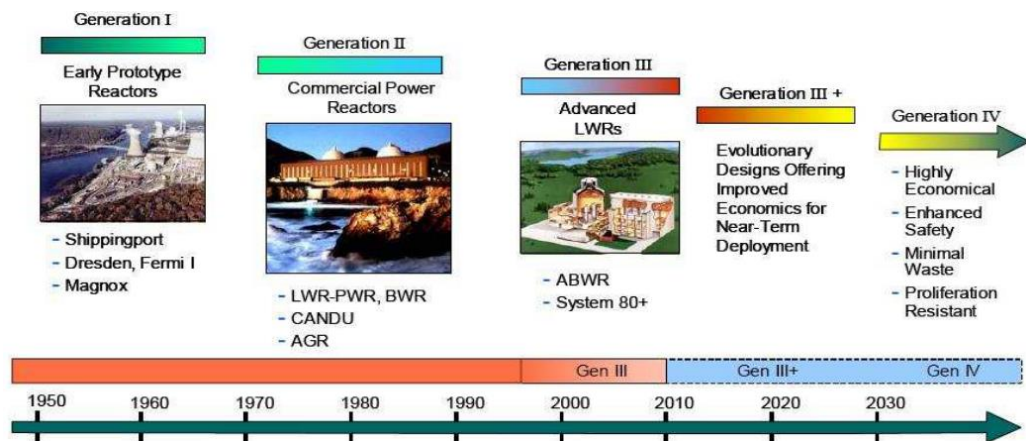
Cílem teoretické části je shrnutí poznatků o přepracování VJP se zaměřením na strategie přepracování a charakterizaci problematických kovů, které v něm figurují. Dále se větší pozornost věnuje *d*-kovům a platinovým kovům, konkrétně palladiu, rhodiu a rutheniu, které se v palivu rovněž vyskytují. U těchto kovů se diskutuje jejich užitečnost v průmyslu, jejich chování v PUREX (Plutonium Uranium Redox Extraction process) rafinátu a metody jejich extrakce ze zmíněného rafinátu.

Jak již bylo zmíněno, rafinát obsahuje přes 30 prvků a některé ztěžují separační procesy. Problematické kovy, například skupiny *d*-prvků, se během kapalinových extrakcí extrahují do organické fáze spolu s aktinoidy, což má za následek snižování množství dostupného extrakčního činidla pro aktinoidy, hromadění problematických kovů v organické fázi a nutnost čištění této fáze. Důvodem přenosu těchto problematických kovů do organické fáze je tvorba jejich komplexů s extrakčním činidlem v procesu GANEX, tedy konkrétně 6,6'-*bis*(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzo-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridin (dále jen CyMe₄-BTBP), a to v různém poměru kovu ku činidlu, například komplex 2 : 2 je tvořen u stříbra, komplex 1 : 2 u kadmia a u palladia 1 : 1. [Aneheim, 2013A], [Aneheim, 2013B]

3.1 Historický vývoj jaderných reaktorů

Vývoj jaderných reaktorů se dělí na generace. Reaktory I. Generace se stavěly do roku 1965. Jednalo se o prototypové reaktory s cílem zjistit, zdali je možné reaktory použít pro výrobu elektrické energie. Brzy přišla II. Generace jaderných reaktorů, která obsahuje většinu dnes funkčních reaktorů, do této generace patří i elektrárna Dukovany (dále jako EDU). Druhá generace vychází ze zkušeností první generace, a proto byla umožněna polosériová stavba. Přechody mezi generacemi nejsou striktní, spíše než podle data výstavby (do II. Generace patří reaktory stavěné v sedmdesátých letech) se zařazují na základě jejich konceptů. Například reaktory VVER (Vodovodní energetické reaktory) v ETE (jaderná elektrárna Temelín) patří do mezigerace mezi druhou a třetí generací. Třetí generace je v podstatě druhá generace jen s několika vylepšeními v oblasti technologie paliva a radioaktivních odpadů (dále jen RAO), efektivity, bezpečnosti (hlavně pasivní) a v důrazu na standardizaci designu (snížení pořizovacích nákladů). Mnohem propracovanější jsou tyto

systémy u III+ popřípadě IV. Generace. Všechna vylepšení v III. Generaci dovolují provozní doby reaktorů přes 60 let. Dnes jsou v provozu zatím jen 4 reaktory této generace (všechny typu ABWR (vylepšený varný reaktor III. Generace)), přičemž 40 z nich bude brzy v provozu. Zde je kladen důraz mimo jiné na uzavřený palivový cyklus (recyklaci paliva), bezpečnost a ekonomičnost, minimalizaci odpadů, využití minoritních aktinoidů apod. Časový přehled generací jaderných reaktorů je na *obrázku 2*. [Goldberg, 2011], [Rosatom], [Wagner, 2008], [IAEA, 2019]

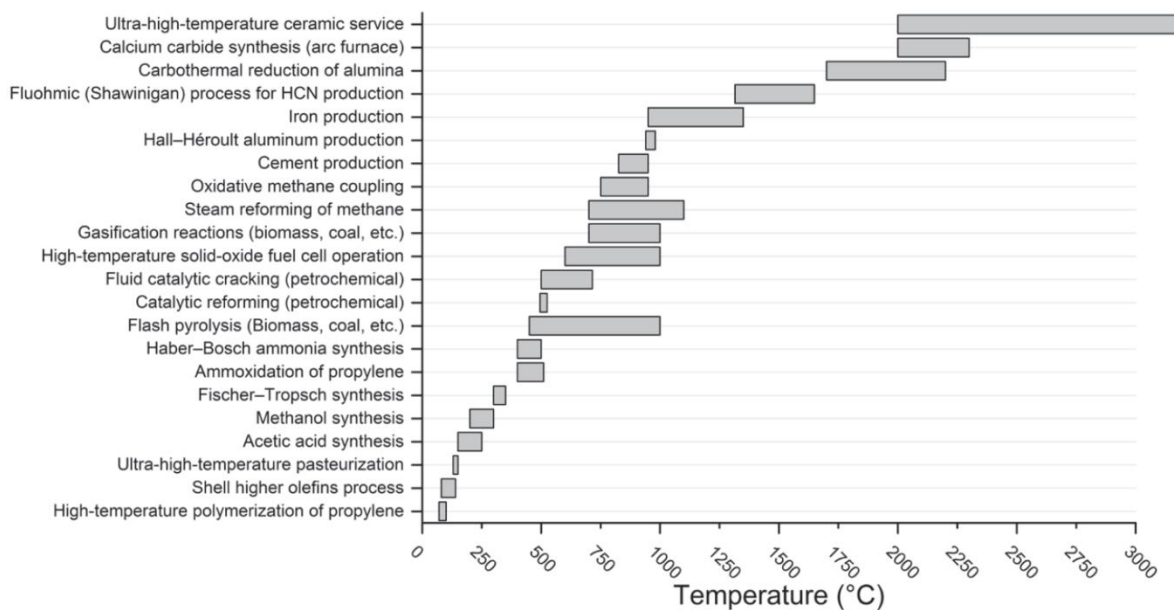


Obrázek 2 Generace jaderných reaktorů v čase [Farkas,2010]

3.2 Aktuální a budoucí jaderná energetika

Jaderná energetika má velký rozmach v Asii, kde je čerstvě v provozu několik nových bloků (Hongyanhe 5 a 6 – Čína, Fuqing 6 – Čína, Karachi 2 a 3 – Pákistán, Barakah 1 a 2 – Emiráty, Kakrapar 3 – Indie), nebo se staví (Akkuyu – Turecko, Xudabao 3 a 4 – Čína, Changjiang 3 a 4 – Čína, San'ao 2 – Čína, Tianwan 7 a 8 – Čína, a další). Aktuální situace v Evropě je za poslední rok následující. Kvůli ruské invazi se zrušila výstavba finské elektrárny Hahikivi u třetího bloku. Dne 12. 3. 2022 byla uskutečněna řetězová reakce, tedy první zkoušky ve finském Olkiluoto na třetím bloku. Aktuálně (zapojen 16. 4. 2023) se jedná o nejvýkonnější produkující reaktor v Evropě. Elektrický výkon aktuálně dosahuje 1600 MW elektrických a bude se postupně mírně zvyšovat. Výstavba francouzské elektrárny Flamanville 3 (1600 Mwe) byla zpožděna kvůli pandemii a problémům s čerpadly na sekundárním okruhu, odhaduje se zavážení paliva na rok 2024. Běloruský blok Astravec 2 je v procesu uvedení do provozu a taktéž se brzy (2025) spustí výstavba dvou bloků v Leningradu (Petrohradu). Slovenský třetí reaktor v Mochovcích začal 1. 2. 2023 dodávat elektrickou energii do sítě (zatím jen zkušebně na 20 %) a čtvrtý se připojí v řádu desítek měsíců.

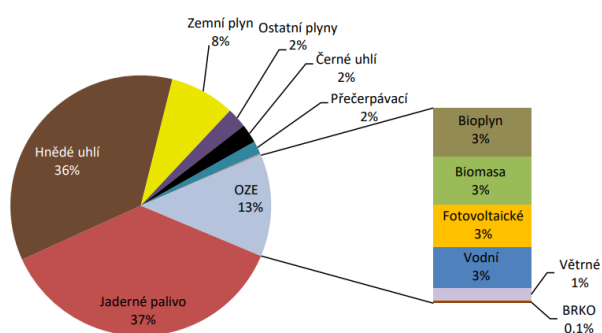
Zatím je podíl jaderné energie ve světě 10,1 % z celkové výroby elektrické energie. V jaderné energetice je teď zaměřena pozornost na čtyři hlavní cíle: přechod k reaktorům III. Generace (popř. k III+ generaci), studium malých modulárních reaktorů (dále označováno jako MMR), výzkum reaktorů IV. Generace a začlenění produkce tepla pomocí reaktorů. Teplo je využito v průmyslu, viz *obrázek 3*, a popřípadě pro vytápění domácností. [Wagner, 2023], [Kreider, 2018], [ČTK, 2023], [Salavec, 2022]



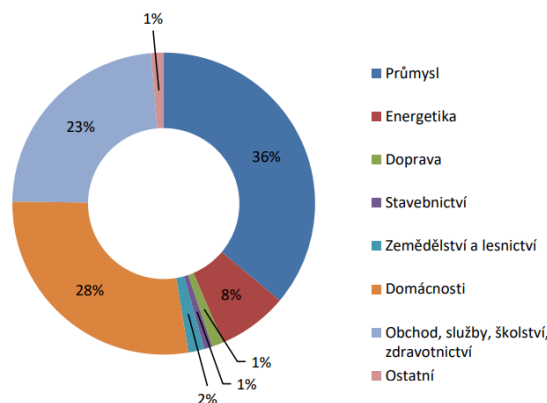
Obrázek 3 Tepelná náročnost vybraných chemických produkci [Kreider, 2018]

Aktuální situace na energetickém trhu se za poslední roky výrazně změnila. Velmi strmě se zvyšovala cena elektrické energie především v důsledku omezených a nestálých dodávek zemního plynu a ropy, hlavně kvůli ruské invazi na Ukrajinu a z toho vyplývajících ekonomických sankcí. Taktéž se na ceně promítá politický tlak na energetickou soběstačnost. Pro zajištění dodávek se země snaží mezi sebou jednat, dělají si zásoby paliv a hledají alternativní cesty k jejich zajištění. Zároveň je dlouhodobě velký tlak na snížení emisí skleníkových plynů, a tedy na upřednostňování zelených zdrojů energie v kombinaci s šetřením elektrické energie, viz *European Green Deal* [EGD, 2022] – s cílem dosáhnout klimatické neutrality do roku 2050. Právě výroba a spotřeba elektrické energie vytváří 77 % skleníkových plynů EU [EatGD, 2022], [Europarl, 2021]. Úbytek uhelných elektráren, nestabilita dodávek plynu do plynových elektráren a zároveň zvyšování poptávky po elektrické energii zlepšují postavení jaderné energetiky, která se zároveň řadí mezi zelené zdroje výroby elektřiny. Kromě ČR se cestou jaderné energetiky dávají další země, jako například Slovensko, Polsko, Francie, Švédsko, Finsko, Maďarsko a další. Přesto je třeba zdůraznit, že jaderná energetika jako taková není ideálním řešením, protože stejně jako jiné zdroje energie má svá omezení, a pro udržitelnost a národní soběstačnost je třeba zařídit dobrý mix různých zdrojů energie.

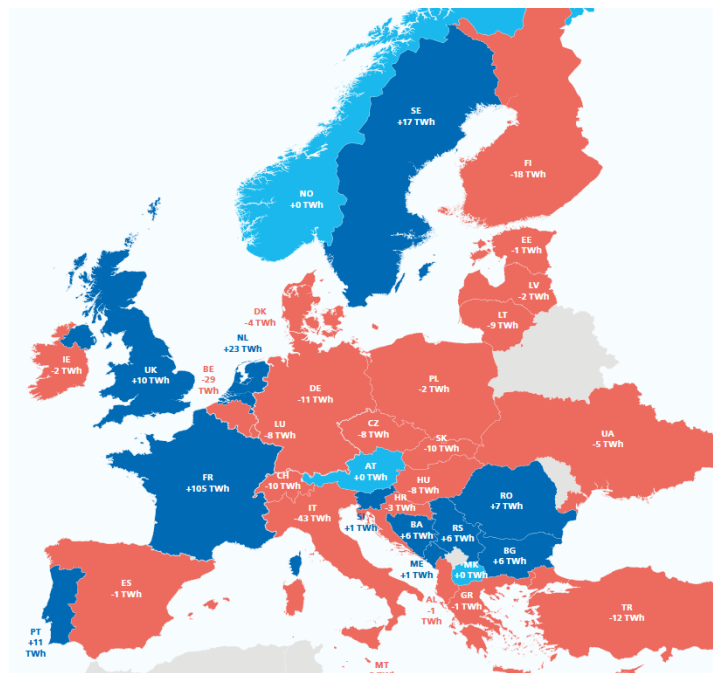
Spotřeba elektrické energie v roce 2022 činila 60,4 TWh při produkci 78,8 TWh (netto) [ERÚ, 2023]. Více o aktuální situaci v ČR je na *obrázcích 4 a 5*. Odhaduje se, že se ČR stane v roce 2030 (možná i dříve) elektricky nesoběstačnou a z vývozce se stane dovozcem elektrické energie. Polsko i Německo budou také dovozci, tedy všechny blízké země kromě Rakouska budou deficitní, jak lze vidět na *obrázku 6*. Jediná Francie bude zemí s významným přebytkem, na který bude spoléhat spousta zemí. Bez tohoto přebytku Francie by byla EU elektricky deficitní. V té době bude problém i s vytápěním, ať už pro obydlí nebo pro průmysl, protože podíl uhlí jakožto hlavního zdroje tepla se plánuje omezit na polovinu.



Obrázek 4 Podíl jednotlivých paliv pro výrobu elektrické energie v roce 2020; OZE – obnovitelné zdroje elektřiny, BRKO – biologicky rozložitelné komunální odpady [Erú, 2020]



Obrázek 5 Podíl jednotlivých sektorů na spotřebě elektrické energie v ČR [Erú, 2020]



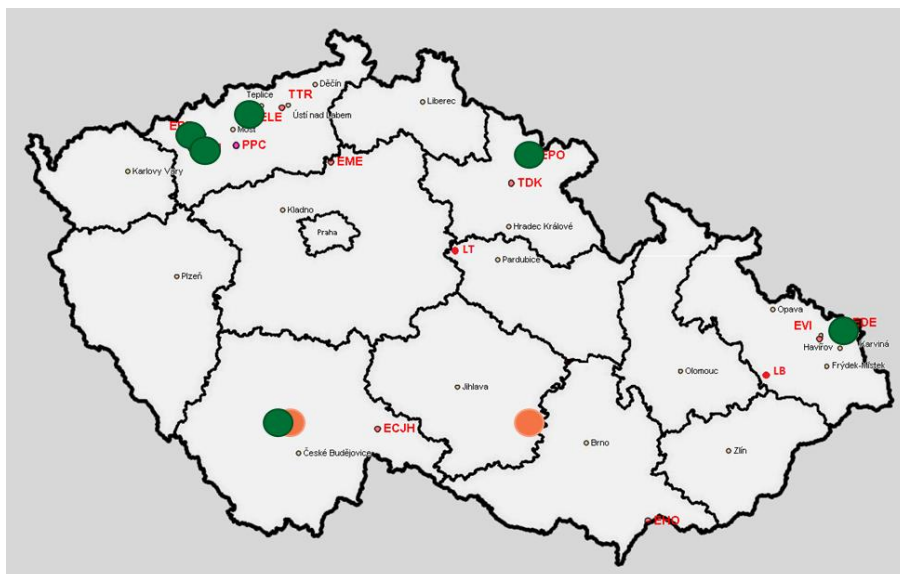
Obrázek 6 Rozdíl mezi importem a exportem elektrické energie evropských zemí v roce 2030 [ČEPS, 2022]

Situace by se v ČR měla na krátký čas zlepšit po zapojení aktuálně plánovaného bloku v Dukovanech (EDU II), kdy deficit importu a exportu klesne na -3 TWh (pro srovnání v roce 2020 byl přebytek +10 TWh). Ovšem tento mírný deficit potrvá jen do roku 2047, kdy je plánované vyřazení dosluhujících bloků v EDU. V březnu roku 2022 spustilo Ministerstvo průmyslu a obchodu tender na výstavbu zmíněného bloku o výkonu 1,2 GW. Životnost bloku je plánována na 60 let a půjde o tlakovodní reaktor generace III+, který by se měl finančně splatit po 25 letech provozu. Uvažuje se o třech dodavatelích: o francouzské skupině Électricité de France (dále jako EDF), korejské Korea Hydro & Nuclear Power (dále jako KHNP) a americkém Westinghouse s cílem zapojit 65 % českých subdodavatelů, čímž by se zvýšilo HDP o 234 miliard korun a příjmy do veřejných rozpočtů o 96 miliard [VŠE, 2023]. Tender zahrnuje možnost rozšíření až o další 3 bloky jak v Dukovanech, tak v Temelíně. Blízký časový plán je v *tabulce 1*. V nejaktuálnějším vývoji harmonogramu nastala drobná změna – odborníci stihli projít nabídky od uchazečů o dva měsíce dříve, než bylo plánováno. Už v únoru roku 2023 se začalo jednat s jednotlivými dodavateli. Vyjasňovací fáze byla již v květnu, ale finální nabídky předloží v plánovaném září. Celý plán na výstavbu si zakládá na kladném (stále se zlepšujícím) názoru veřejnosti na jadernou energetiku, pro kterou je 56 % respondentů, 24 % má neutrální názor a 9 % si myslí, že by se podíl jaderné energetiky měl snižovat. [Červenka, 2023], [SMR, 2022], [ČTK, 2022]

Tabulka 1 Blízký časový plán výstavby EDU II [ČTK, 2022] [Tramba, 2023]

Otevření tenderu	17. března 2022
Obdržení prvotních nabídek od dodavatelů	30. listopadu 2022
Analýza a posouzení prvotních nabídek	březen 2023
Jednání a ujasňování s dodavateli	červenec 2023
Upravení prvotních nabídek	září 2023
Hodnocení upravených nabídek	prosinec 2023
ČEZ oznámí výsledky hodnocení Ministerstvu průmyslu a obchodu	prosinec 2023
Odpověď Ministerstva průmyslu a obchodu	březen 2024
Jednání s preferovaným dodavatelem tenderu	říjen 2024
Kontrakt připraven k podpisu s vítězným dodavatelem	prosinec 2024
Práce na designu nového bloku	2025–2026
Vydání povolení od SÚJB	2028
Stavební povolení, příprava stavby	2029
Zahájení stavby	2030
Zavázka paliva	2035
Zahájení zkušebního provozu nového bloku	2036

Kromě EDU II se ještě uvažuje o postavení pilotního MMR v Temelíně, a to do roku 2034, za účelem doplnění EDU II. K tomu byla vytvořena společnost ETE II podobně jako EDU II. Za účelem zjednodušení výstavby MMR vznikla skupina Ministerstva průmyslu a obchodu, pod kterou patří například i členové Státního úřadu pro jadernou bezpečnost (dále jako SÚJB), Ministerstva životního prostředí a Ministerstva pro místní rozvoj, Českých energetických závodů (dále jako ČEZ), České elektroenergetické přenosové soustavy (dále jen ČEPS), Ústavu jaderného výzkumu Řež, a. s. (UJV) a zástupci průmyslu obecně. Kromě zjednodušení patří k dalším cílům skupiny zřízení patřičné legislativy, vytvoření časového plánu výstavby, shromáždění potřebných informací, hledání případných alternativ a zřízení souhlasu od státní správy. Pokud by se projekt osvědčil, plánuje se výstavba několika dalších MMR (mluví se o třech až sedmi) v lokalitách, kde už jsou uhelné elektrárny, a to v lokalitě Dětmarovice, Tušimice, Prunéřov, Ledvice (seřazeno od nejvýhodnější lokality), viz *obrázek 7*. Aktuálně výstavbu MMR nabízí 6 dodavatelů: NuScale, GE Hitachi, Rolls-Royce, NuWard od EDF, KHNP a Holtec. Seznam dodavatelů se měl brzy zúžit na 2 až 3 dodavatele, zatímco probíhají studie proveditelnosti. Mezi výhody MMR se řadí například bezpečnost, modulárnost (jednodušší přeprava), financování (levnější sériová výroba), jednodušší legislativa, výroba tepla, rozprostření energie ve státě, menší náročnost na lokalitu a přísun vody a další pozitiva. K aktuálním problémům, kterým MMR čelí, je přístup veřejnosti k výstavbě jaderných zařízení v nových lokalitách, vyšší tvorba RAO než u běžných reaktorů (viz [Krall, 2022]) a problematické licencování MMR (ať už licencování v ČR, nebo v zemi výroby MMR, neexistující legislativa, dotace a celkově postoj EU vůči MMR). [SMR, 2022], [ČEZ, 2022], [ČEPS, 2022], [Bru, 2023]



Obrázek 7 Potenciální lokality pro výstavbu dalších MMR (zelená) a stávající jaderné elektrárny (oranžová)

3.3 Jaderné palivo a jeho využití

K činnosti jaderné elektrárny neodmyslitelně patří produkce vyhořelého jaderného paliva (známé i jako použité nebo ozářené jaderné palivo). Jedná se o velmi cennou surovinu, protože ve vyhořelém palivu se většina původní štěpného ^{235}U . Kromě toho se ve VJP nachází spousta cenných průmyslových surovin, například průmyslové radionuklidy (^{99}Mo , ^{137}Cs , ...) nebo drahé platinové kovy. VJP se řadí mezi velmi nebezpečné látky, protože obsahuje velké množství toxických radionuklidů a emituje velké množství tepla, neutronů a ionizujícího záření. Každý rok vznikne v ČR 100 tun VJP [SÚRAO, 2019]. Nakládání s VJP se dělí na **tři strategie**: přepracování, uložení a počkání na další vývoj. V případě trvalého uložení je palivo dočasně uskladněno v meziskladu VJP, který se nachází v areálech jaderných elektráren. Tento způsob uskladnění v meziskladech je zatím nepoužívanějším způsobem dočasného nakládání s použitým palivem.

Hlubinné úložiště bude sloužit k uskladnění vyhořelého jaderného paliva a vysokoaktivních odpadů 500 m pod povrchem. Zahájení výstavby se plánuje na rok 2050 se začátkem provozu v roce 2065, ale už dnes je známo, že to bude minimálně o 8 let později. Do té doby pokračují průzkumné, výzkumné a legislativní práce a hledání vhodné lokality. Vybírá se mezi Janochem u Temelína, Horky na Třebíčsku, Hrádku na Jihlavsku a Březovým potokem na Klatovsku.

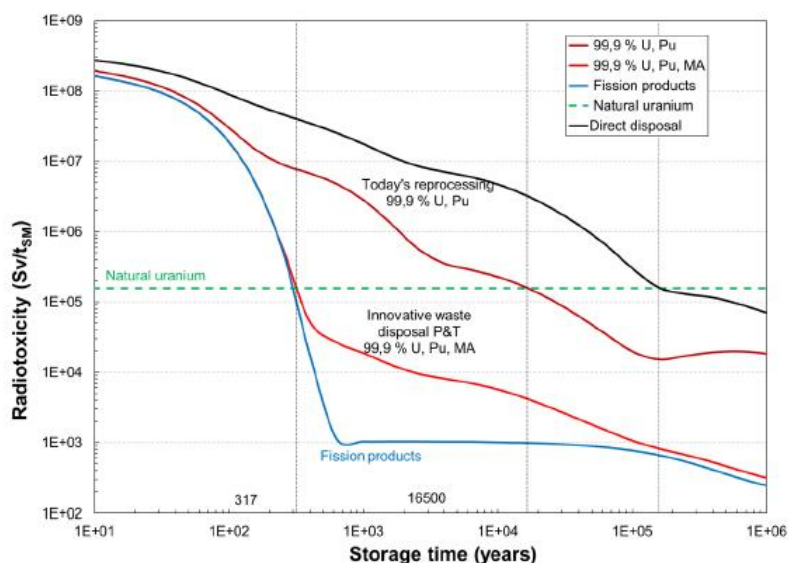
Celkové náklady na výstavbu hlubinného úložiště se odhadují na 130 miliard Kč. Peníze na výstavbu se postupně ukládají na tzv. jaderný účet, kde se nyní nachází téměř 37 miliard Kč [SÚRAO, 2023], a každý rok přibude miliarda Kč od ČEZu a dalších původců RAO. Kromě výstavby hlubinného úložiště tyto peníze slouží k provozu stávajících úložišť RAO – Richard, Bratrství a Dukovany (a popř. Hostim). Úložiště Richard je nedaleko Litoměřic v areálu bývalého vápencového dolu. Slouží už od roku 1964 k ukládání průmyslových nízko a středně RAO. Bratrství bylo vybudováno v bývalém uranovém dole u Jáchymova. Od roku 1974 se v něm ukládají přírodní radionuklidy s nízkou aktivitou. Povrchové úložiště v Dukovanech slouží k ukládání nízko a středně aktivních odpadů z elektráren v pevné formě a ve formě solidifikátu po bitumenaci a bylo vybudováno v roce 1995. [SÚRAO, 2019],

V Evropě se ve Švédsku v lokalitě Osthamar v příštích letech spustí výstavba hlubinného úložiště. Ještě dříve bude spuštěn provoz finského úložiště Onkalo, které se aktuálně staví. O úložišti aktivně uvažuje i Francie a Švýcarsko.

Lepším způsobem, než je uložení vyhořelého jaderného paliva, je jeho přepracování. Tento postup se aktuálně ekonomicky nevyplácí. Rovněž je zatím u nás právně nemožný z důvodu neexistující legislativy ČR. Mezi výhody přepracování se řadí například výroba nového paliva, snížení množství RAO a zbylý odpad má menší nároky na uskladnění. Tato strategie je ve fázi intenzivního výzkumu, přesto jsou státy, kde se aplikuje – například Francie (La Hague, která dokonce přepracovává $\frac{3}{4}$ vzniklého VJP), Japonsko (Rokkasho-mura), UK (Sellafield), Rusko (Majak), USA, Indie a Německo. [jen tento odstavec IAEA, 1989]

Při přepracování je prvním krokem extrakce plutonia a uranu, který tvoří 95 % paliva. Odčlenění je provedeno v procesu PUREX pomocí kapalinové extrakce, kde se jako extrakční činidlo používá tributylfosfát. Kromě uranu je odděleno i plutonium, které je zastoupeno z 1 %. Popřípadě lze oddělit i neptunium. Právě plutonium s uranem je možné použít pro výrobu nového jaderného paliva typu MOX (jaderné palivo složené z uranu a plutonia), jak již bylo zmíněno ve výhodách přepracování. Prvky v rafinátu (roztok zbylý po separaci uranu a plutonia) se podle složení dělí na čtyři složky: štěpné produkty, lanthanoidy, aktinoidy a korozní (neboli aktivační) produkty, viz *obrázek 1*, spolu s nejvíce zastoupenými prvky ve VJP. Pod štěpné produkty spadají prvky s maximálním zastoupením prvků o hmotnostním

číslu okolo 95 (*d*-prvky např. ^{95}Mo) a 135 (např. ^{135}Xe). I přes malé zastoupení dělají největší problémy minoritní aktinoidy, které způsobují dlouhodobou radiotoxicitu paliva, emitují neutrony a generují značné množství tepla. Kvůli tomu je výhodné tuto skupinu odstranit z rafinátu a dále je transmutovat. Toto je cílem celého výzkumu separací paliva. Znárodnění míry radiotoxicity paliva v čase podle stupně jeho přepracování lze vidět na *obrázku 8*. Separaci minoritních aktinoidů znesnadňuje přítomnost lanthanoidů, které se chemicky chovají velmi podobně jako aktinoidy a zároveň kvůli svým velkým účinným průřezům pro zachyt tepelných neutronů brání společné transmutaci. Více o přepracování jaderného paliva s cílem separace minoritních aktinoidů je napsáno v autorově bakalářské práci [Holas, 2020], které v tomto tématu vychází ze článků [Modolo, 2012], [Sood, 1996], [Kok, 2009] a [IAEA, 2004]. Další skupinou prvků v rafinátu jsou korozní produkty, které vznikly radiochemickými reakcemi na obalových materiálech paliva a na materiálech primárního okruhu. Poslední skupinou jsou štěpné produkty. Jak již bylo zmíněno, v této skupině se nachází drahé platinové kovy, které jednak znesnadňují chemické separace rafinátu, jednak se jedná o perspektivní zdroj těchto kovů pro průmysl. [ČEZ, 2022], [SMR, 2022], [SÚRAO, 2019], [Kaufholz, 2017]

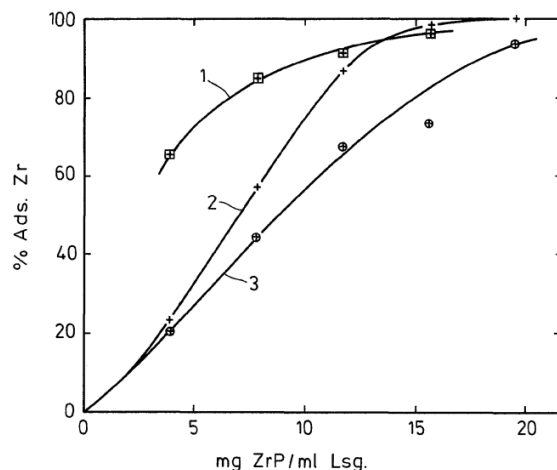


Obrázek 8 Znárodnění radiotoxicity v čase pro různě přepracované vyhořelé jaderné palivo [Kaufholz, 2017]

Význam přepracování paliva je v oddělení minoritních aktinoidů. Dále se zkoumají dvě hlavní cesty, jak minoritní aktinoidy oddělit. První cesta je odčlenění aktinoidů z PUREX rafinátu, a to buď postupnou separací (například DIAMEX (DIAMide EXtraction) a následně *r*-SANEX (regular Selective ActiNide EXtraction proces), nebo jednocyklovými procesy (například *1c*-SANEX), které se zaměřují na odstranění aktinoidů přímo z rafinátu. Druhou cestou je extrakční systém nahrazující PUREX proces, který míří na extrakci všech aktinoidů a uranu – GANEX proces (Group ActiNide EXtraction). Nevýhodou této cesty představuje přítomnost plutonia (okolo 1 g/l), které se během procesu často sráží. Snížením koncentrace plutonia lze tvorbu sraženin potlačit. [Modolo, 2012], [Aneheim, 2013A]

Zirkonium

Zirkonium má vysoký štěpný výtěžek a v kombinaci s nezanedbatelnými rozdělovacími poměry (rozdělovací poměr je definován v kapitole *Veličiny popisující extrakci v rovnici 18*) ztěžuje extrakci aktinoidů v jednocyklových procesech. Zirkonium se do rafinátu může dostat i jako korozní produkt obalů paliva, které se z něj vyrábí. Extrakci těchto kovů potlačuje kyselina šťavelová. Tu nelze v procesu GANEX použít z důvodu přítomnosti plutonia, se kterým se kyselina šťavelová sráží. Tvorba sraženiny je nežádoucí z důvodu jejího možného hromadění v aparatuře, ve které se může nahromadit až nadkritické množství plutonia. Zkoumají se způsoby, kdy se zirkonium (ještě před extrakcí uranu) absorbuje na fosforečnan zirkoničitý a následně se absorbent odfiltruje, nebo odstředí v centrifuze. V palivovém cyklu extrakce zirkonia probíhá způsobem, že se do rozpuštěného paliva (ne rafinátu) přidá nadvkrát malé množství kyseliny fosforečné a fosforečnanu zirkoničitého. Do sraženiny se samozřejmě dostane malé množství plutonia, které bývá pod 5 % celkového množství plutonia. Lze ho však vymýt 5M roztokem kyseliny dusičné s uvolněním více jak 99,5 % plutonia. Samotný fosforečnan zirkoničitý má velmi dobré sorpční vlastnosti pro zirkonium, viz *graf 1*. Tato metoda je velmi efektivní. Kyselina fosforečná (a di/mono-butylfosforečná) se v malém množství tvoří i v procesu PUREX v důsledku radiolýzy tributylfosfátu (dále jen TBP) a i při nízkých koncentracích interaguje se zirkoniem, které se pak lépe extrahuje do organické fáze (což není žádoucí). Zároveň má zirkonium tendenci s těmito produkty radiolýzy tvořit sraženiny. Jak lze očekávat, absorpce zirkonia výrazně roste nejen s dobou kontaktu, ale i s teplotou. [Kolarik, 1987], [Aneheim, 2013A]



Graf 1 Závislost absorpce zirkonia na množství fosforečnanu zirkoničitého v 5M kyselině dusičné. Křivka 1: 1 mM Zr s dobou kontaktování 1 h za bodu varu; křivka 2: 1 mM Zr s dobou kontaktování 40 min za pokojové teploty; křivka 3: 2 mM Zr s dobou kontaktování 40 min za pokojové teploty. [Kolarik, 1987]

Molybden

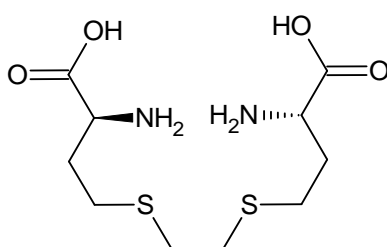
Taktéž má vysoký štěpný výtěžek a nemalé rozdělovací poměry. U molybdenu nelze extrakci jednoduše potlačit. Ani předextrakce (princip je vysvětlen dále), na rozdíl od zirkonia a palladia, nedosahuje takové efektivity. [Aneheim, 2013A]

Palladium

Další problematický kov představuje palladium, které má sice nižší štěpný výtěžek než molybden a zirkonium, ale vykazuje opět vysoký rozdělovací poměr v extrakčních procesech (například v procesu GANEX). Studie [Aneheim, 2013B] zjistila, že palladium tvoří komplexy s CyMe₄-BTBP, které jsou rozpustné i ve vodné fázi (tedy nejen v organické). To způsobuje úbytek extrakčního činidla v organické fázi. Kromě toho dusičnany palladia reagují s ketony (které se využívají mimo jiné jako rozpouštědla, například cyklohexanon v GANEX procesu, nebo mohou vznikat z alkoholů) za vzniku černé sraženiny kovového palladia. Tvorba sraženin představuje problém i pro ostatní platinové kovy a závisí na stupni vyhoření paliva. Lze ji však potlačit kontrolovanými podmínkami při rozpouštění paliva (tyto podmínky se zatím volí pro co nejefektivnější separaci uranu a plutonia, ale dají se pozměnit právě s ohledem na sraženiny). Uvedené kovy tedy bývají rozloženy mezi pevnou fází a kapalnou fází, kde se nachází v rozpuštěné formě. Sraženiny kromě platinových kovů

obsahují i technecium, molybden, zirkonium, další štěpné produkty a aktinoidy. Jak extrakci palladia, tak vznik sraženiny lze odstranit použitím kyseliny (2*S*,2*S'*)-4,4'-(ethan-1,2-diylbis(sulfandiyl))-bis(2-aminobutanové) (dále jen bimet, viz *obrázek 9*), se kterou palladium tvoří stabilní hydrofilní komplexy. Je zřejmé, že za účelem hromadění kovů v organické fázi je třeba provést čištění této fáze. Toto platí i pro zirkonium a molybden.

Dalším příkladem kovů ztěžujících přepracování jsou stříbro, kadmium, mangan a nikl. I přestože, že netvoří vodorozpustné komplexy s CyMe₄-BTBP jako v případě palladia. Stříbro i kadmium mají nižší zastoupení (ale při transmutaci transuranů je v produktech štěpení vyšší koncentrace těchto dvou kovů). Rozdělovací poměry stříbra a kadmia nabývají vysokých hodnot, vyšších než u zirkonia a molybden, tedy téměř všechny přejdou kvantitativně do organické fáze. Koncentrace niklu a manganu úzce souvisí s materiály, které se používají v závodech na přepracování. U těchto korozních produktů má vyšší rozdělovací poměr nikl. Jedna z možností nakládání s kadmíem je jeho ponechání v organické fázi, kde plní funkci absorbátoru neutronů. Přesto se musí organická fáze vyčistit po strippingu plutonia. Metoda strippingu i scrubbingu je vysvětlena v *kapitole Scrubbing*. [Aneheim, 2013A], [Aneheim, 2013B], [Kolarik, 1987], [Bottorff, 2016]



Obrázek 9 Bimet

3.5 Strategie na nakládání s problematickými kovy

Existují tři hlavní strategie, jak nakládat s těmito problematickými kovy. Každá ze strategií má své výhody a nevýhody, které budou popsány níže. Jedná se o předextrakci, scrubbing a potlačení extrakce za pomoci maskovacích činidel. Pro úplné zbavení se problematických kovů lze použít i kombinaci těchto procesů, například extrakci palladia a stříbra pomocí dioktylsulfidu bez ztráty aktinoidů a současně potlačení extrakce nebo scrubbingu zirkonia a molybden. [Aneheim, 2013A]

3.5.1 Předextrakce

Předextrakce spočívá v přidání separačního kroku (kapalinové extrakce) do existujícího GANEX procesu, který odstraní problematické kovy z rafinátu bez extrakce, nebo bez pozměnění chemické formy aktinoidů, což v praxi nelze zajistit stoprocentně. Tato extrakce, jako každá jiná, přináší zvýšení množství kapalných RAO. Hledají se proto selektivní a účinná extrakční činidla. Čím více je činidlo účinnější pro kov, tedy čím má vyšší rozdělovací poměr, tím víc se sníží počet cyklů extrakce a zároveň lze snížit poměr objemů organické a vodné fáze. Současně je třeba, aby bylo činidlo selektivní. Příkladem předextrakce se zaměřením na stříbro a palladium může být systém složený z tri-*isobutyl*fosfinsulfidu (dále jako CYANEX 471X) v kerosenu (směs deseti až šestnáctiuhlíkatých alifatických uhlovodíků s aromatickými sloučeninami a jejich deriváty) s následným strippingem do roztoku thiosíranu. V tomto extrakčním systému byly pozorovány interferenční ionty kobaltu, železa, mědi, kadmia a zinku. Kromě toho experimenty s využitím tohoto činidla v publikaci [Aneheim, 2013A] nevykazovaly příliš dobré výsledky – byly pozorovány změny barev organické fáze a tvorba sraženiny. U tohoto systému se neextrahuje zirkonium ani molybden a u činidel, která tyto kovy extrahují, se často vyskytuje spoluextrakce aktinoidů. Takovým příkladem může být extrakce trioktylaminu (dále jako TOA) a tributylaminu, které kromě extrakce aktinoidů tvoří i černé sraženiny v roztocích obsahujících molybden, zirkonium a palladium. U činidel TOA a dioktylsulfidu se rovněž zkoumala extrakce aktinoidů, která je velmi malá. Sulfoxidy, konkrétně dibutylsulfoxid, extrahuje jak molybden, zirkonium, tak palladium a další kovy (v chloridovém systému). Tato extrakční činidla vykazují nejlepší výsledky a pouze u nich byl v experimentální části pro molybden pozorován rozdělovací poměr větší než jedna, viz publikace [Aneheim, 2013A]. Též byla pozorována tvorba sraženiny uranu, kvůli které toto činidlo nebylo dále studováno. Zmíněné slibné výsledky extrakce vedly k vyzkoušení podobného činidla, a to dodecylmethylsulfidu. Sraženina se nevyskytla, ale opět činidlo vykazovalo extrakci uranu. [Ahmed, 2011], [Aneheim, 2013A], [SET, 2022]

3.5.2 Potlačení extrakce maskovacími činidly

Oproti předextrakci zde není nutné přidávání dalšího kroku separace, což představuje hlavní výhodu. Za účelem potlačení extrakce problematických kovů se do vodné fáze přidávají maskující látky, které tvoří komplexy s problematickými kovy. Tyto komplexy musí mít dostatečně vysokou konstantu stability, aby se znemožnil přechod kovů do organické fáze. Nevýhodou je komplikovanější složení vodné fáze, která má dopady na její následné uložení v podobě RAO, například při vitrifikaci. Příkladem maskujícího činidla pro palladium může být bimet účinný i pro molybden a zirkonium. Dalším příkladem je mannitol (taktéž je účinný pro zirkonium), který jako jediný dokáže potlačit extrakci molybdenu pod rozdělovací poměr rovnající se jedné. Jako nejlepší koncentrace se jeví 0,2M. Použití mannitol lze i v kombinaci s bimetem v koncentraci 0,02 M pro potlačení palladia. Tato kombinace se zkoumala z hlediska extrakce aktinoidů, štěpných a korozních produktů. Ukázalo se, že kombinace neovlivnila extrakci aktinoidů ani lanthanoidů a extrakce dalších problematických kovů byla buď potlačena, nebo jejich extrakce zůstala stejná. Tedy tato strategie jako jediná dokázala snížit extrakci jak molybdenu a zirkonia, tak palladia. [Aneheim, 2013A]

3.5.3 Scrubbing

Metoda scrubbingu funguje tak, že aktinoidy a problematické kovy se extrahují do organické fáze, ze které jsou problematické kovy selektivně zpětně extrahovány (scrubbovány) do jiné vodné fáze. Následně jsou aktinoidy z organické fáze přeneseny do nové vodné fáze, tato fáze se nazývá stripping. Scrubbing opět obnáší zvýšení množství kapalných RAO. Není vyloučeno, že extra scrubbing bude taktéž potřebný v procesu GANEX za účelem změnění kyselosti organické fáze pro stripping aktinoidů. Příkladem studovaného činidla je již zmíněný mannitol, který ochotně komplexuje molybden a zirkonium. Kromě něj jde použít laktamovou formu kyseliny isosacharinové a zkoumají se i laktony (L-gulono-1,4-lakton, (5-(1,2-dihydroxyethyl)-3,4-dihydroxy-3(hydroxymethyl)dihydrofuran, glukonolakton (v potravinářství E575), ribono-lakton, 3-deoxy-D-arabino-hexono-1,4-lakton), glukóza, sorbóza, kyselina glycerová, 3-methoxypropanová kyselina atd.). Zkoumal se vliv těchto extrakčních činidel na palladium, zirkonium a molybden. Žádné z těchto činidel ovšem nedokázalo extrahovat palladium zpět do vodné fáze, a proto je třeba palladium odebrat

například předextrakcí nebo potlačením pomocí bimetu. Bimet byl zvažován i jako činidlo ve scrubbingu a dokázal extrahovat palladium z 65 % z organické fáze, přesto bimet v procesu takto použit nelze, protože rozpuštění bimetu ve vodné fázi vyžaduje vysoce kyselé prostředí. Vlastnost extrahovat molybden nad 50 % má pouze glukonolakton, který zároveň velmi dobře extrahuje i zirkonium a je to velmi levná průmyslová chemikálie. Z pohledu extrakce aktinoidů, lanthanoidů a dalších problematických kovů glukonolakton zvýšil jen lehce přenos kovů do vodné fáze u všech kovů až na europium, které se extrahovalo téměř dvojnásobně oproti vodné fázi bez glukolaktonu, což je výhodné z důvodu separace aktinoidů od lanthanoidů. Aktinoidy přecházely do vodné fáze do pěti procent z jejich původního množství z organické fáze (nejvyšší přenos má neptunium). Použití vodné fáze s glukonolaktonem přináší výhodu v případě potřeby změnění kyselosti organické fáze. [Aneheim, 2013A]

3.6 Extrakce drahých kovů z VJP

Ve vyhořelém jaderném palivu se nachází velké množství drahých kovů, jako například ruthenium, rhodium, palladium a stříbro, a to dokonce ve větším množství, než je jejich výskyt v přírodních rudách. Největší pozornost k získávání se upírá k rhodiu a palladiu. Ruthenium nemá tak vysokou poptávku a obsahuje značné množství radioizotopu ^{106}Ru . **Zmínky o separaci** platinových kovů sahají až do čtyřicátých let (už od projektu Manhattan), ale intenzivně byla tato myšlenka studována až od šedesátých let. Největší pozornost se historicky věnovala chování ruthenia v procesu PUREX, které se stěží oddělovalo od uranu a plutonia (tento problém už je dnes vyřešen). Dále se pozornost upnula k platinovým kovům při **vitrifikaci** radioaktivních odpadů, protože přítomnost platinových kovů zhoršuje stabilitu skla (o tomto problému je více psáno dále). Nakonec se studium zaměřilo na užití platinových kovů jako potenciálně užitečného materiálu. Dnes je extrakce platinových kovů studována například v Japonsku (Japan Nuclear Cycle Development Institute (JNC) a Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI)) nebo v USA (Pacific Northwest National Laboratory (PNNL)). [Bottorff, 2016], [Pokhitonov, 2020], [Kolarik, 2003]

Přesto je separace těchto kovů z VJP náročnější z důvodu komplexnosti paliva a jeho složení, proto nelze použít stávající standardní postupy extrakce těchto kovů. Před objevem kapalinových extrakcí byla výsledkem prvního úspěšného pokusu separace 660 g palladia

získaného pomocí aktivního uhlí v ruském závodě Mayak a následně byly zkoumány i jiné sorbenty. Studium těchto separací umožnilo nalezení způsobu jejich kvantitativní extrakce, kterou však velmi ovlivňuje poptávka po těchto platinových kovech. Zároveň extrakce platinových kovů zlepšuje proces vitrifikace radioaktivních odpadů, protože neutvoří případnou samostatnou kovovou fázi spolu s například zirkoniem, cínem, antimonem nebo molybdenem na dně vitrifikační pece, což lze omezit použitím pece se zakřiveným dnem. Tato fáze je tvořena převážně formou hydroxidů a fosforečnanů. Jakmile jsou kovy zakomponovány ve skle, už je prakticky nelze oddělit. Proto je pozornost věnována rozpuštěné frakci kovů v rafinátu. Přítěž extrakce platinových kovů spočívá ve vysoké aktivitě vodné fáze, dekontaminaci od dalších štěpných produktů a nákladů na separaci – musí být úměrné hodnotě kovů. Všechny platinové kovy vykazují pomalou kinetiku reakcí a silnou afinitu k měkkým činidlům (teorie HSAB), to jsou ta činidla, která se vážou přes síru nebo dusík. Toho lze využít při extrakci, strippingu nebo při výběru extrakčních látek do nové vodné fáze. Teorie kyselin HSAB je rozšířením Lewisovy teorie. V nich kyseliny mají volný elektronový pár, který mohou zásady přijmout. Teorie souvisí s teorií molekulových orbitalů i typem orbitalů, respektive obsazeností (HOMO a LUMO). „Tvrdost“ je definovaná pomocí hustoty náboje – „měkké“ látky jsou velké s nízkým nábojem, „tvrdé“ jsou malé s vysokým nábojem. Obecně platinové kovy stabilizují ve vyšších oxidačních číslech látky s vysokou elektronegativitou, například fluoridy, zatímco nižší oxidační čísla preferují platinové kovy s π akceptorovými ligandy například kyanidy, karbonyly a fosfíny. [Ahmed, 2011], [Pokhitonov, 2020], [Kolarik, 2003], [IAEA, 1989]

Většina štěpných produktů neovlivňuje extrakci platinových kovů (nikl, zirkonium, cer, molybden, chrom, mangan atp.). Výjimkou jsou Fe^{3+} kationty, které mají vysoký redoxní potenciál páru $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, jenž negativně ovlivňuje separaci palladia. Proto musí být koncentrace Fe^{3+} monitorována, což představuje problém ve vysoce kyselých roztocích. [Arseenkov, 1992]

Celkové množství VJP na světě se odhaduje na 0,3 až 0,4 miliónů tun s roční produkcí 10 tisíc tun. Ročně se ovšem zpracuje 2 až 10 tisíc tun (méně než procento) a za předpokladu extrakce platinových kovů to ani hypoteticky nedostačuje na pokrytí světové spotřeby platinových kovů. V lehkovodních reaktorech (se stupněm vyhoření 33 gigawatt dní na tunu uranu) je produkováno 3,8 kilogramů platinových kovů na tunu čerstvého paliva, v rychlých množinových (se stupněm vyhoření 102 gigawatt dní na tunu uranu) je to 18,9 kg po

desetiletém uskladnění paliva. Ze zmíněných 3,8 kg tvoří 2,1 kg ruthenium, 0,4 kg rhodium a 1,3 kg palladium. I pokud by se vyzkoumal účinný proces na separaci platinových kovů, neznamenalo by to automatické využití této technologie v průmyslovém měřítku, pokud by nebyla poptávka po zmíněných kovech dostatečně vysoká a stabilní. Taktéž závisí na ceně rud kovů. Do budoucna by však bylo výhodné myslet na zbytkové RAO (a trvale je neukládat) obsahující platinové kovy, které půjde v budoucnu přepracovat. Důležitost platinových kovů vyzdvihuje také fakt, že jsou na seznamu kritických surovin stanovených Evropskou komisí [Analýza, 2016]. Tam se objevují prvky, které mají velký průmyslový význam, jsou základem moderních technologií, nebo mají nenahraditelnou úlohu například v zelených technologiích (solární články, baterie atd.). Taktéž je kromě ekonomické významnosti posuzováno riziko stability (zdrojů) dodávek těchto prvků. Monitorováním dodávek těchto prvků bylo zjištěno, že Rusko (jakožto hlavní dodavatel tohoto kovu) dodává 40 % palladia pro celý svět a za ním se drží jižní Afrika. Platinu, rhodium a ruthenium (vše nad 70 % dodávek) Evropské unii dodává jižní Afrika. Rozložení světových zásob platinových kovů je uvedeno v *tabulce 2*. [Pokhitonov, 2020], [IAEA, 1989]

	Reserves				Other PGM resources	Total PGM resources
	Pt	Pd	Rh	Platinum group		
Canada	0.12	0.12	0.03	0.28	0.22	0.50
Colombia	0.03			0.03	0.12	0.16
South Africa	10.9	4.7	0.62	18.04	43.5	62.2
USSR	1.9	3.7	0.12	6.2	6.2	12.4
USA	n.a.	n.a.	n.a.	0.03	9.3	9.3
Zimbabwe	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	3.1	3.1
World total	12.95	8.52	0.77	24.58	62.44	87.66

Tabulka 2 Světové zásoby platinových kovů [10³ tun] [IAEA, 1989]

V dubnu roku 2021 dosáhla cena palladia svého maxima na hodnotě 95 250 amerických dolarů (dále jen USD) za kilogram (na jaře roku 2023 je cena na polovině maxima) a v dlouhodobém horizontu roste. Ruthenium tento trend nevykazuje, jeho hodnota aktuálně kolísá a cena se pohybuje okolo 20 000 USD za kilogram (s maximem 26 000 USD/kg, červen 2021). Rhodium je z platinových kovů nejdražší, přesto jeho cena nedosahuje svého maxima 952 000 USD/kg (duben 2021), ale drží se na hodnotě 300 000 USD/kg.

Pro srovnání cena zlata je 62 000 USD/kg a platiny okolo 31 000 USD za kilogram. Zajímavostí je, že ceny těchto drahých platinových kovů, především rhodia, se blíží ceně plutonia. A právě plutonium a uran jsou smyslem celého procesu PUREX. Poptávka v roce 2019 po zmíněných kovech činila 265,1 tuny pro platinu, 359,4 tuny pro palladium a 35,8 tuny pro rhodium. [DMP]

Je důležité zmínit, že s rostoucí cenou a poptávkou po platinových kovech roste procento jejich recyklace, například z automobilových katalyzátorů nebo šperků. K dalším výhodám recyklace patří šetrnost k životnímu prostředí, na výrobu 1 kg kovu oproti těžbě se ušetří 41 % elektrické energie a 392 m³ vody. Těžba s sebou přináší i tvorbu kapalných a kalových odpadů, potřebu filtrace a těžba se též potýká s pomalou kinetikou reakcí a kontrolou jejího ukončení. Míra recyklace se zvyšuje každým rokem. Recykluje se odpad s množstvím už 0,001 % těchto kovů s výtěžkem palladia a platiny 92 až 97 %. V roce 2016 bylo zrecyklováno více než 121 tun platinových kovů, což stačilo na pokrytí 23 % světové poptávky. Využití platinových kovů (myšleno extrahovaných z VJP) může být opět v jaderném průmyslu například pro absorpci vodíku (popř. tritia) v reaktorových nádobách typu BWR (varný reaktor) a také pro jiné vodíkové technologie. Titanovo-palladiové kontejnery mohou sloužit pro uložení vysokoaktivních odpadů díky vysoké odolnosti proti korozi. Dlouhodobý radionuklid palladia ¹⁰⁷Pd zde není problém, navíc je radiopalladium zastoupeno jen z 15 % vedle stabilních izotopů palladia. Taktéž lze aktinoidy zakomponovat do palladia, kde je výhodou, že pokud se aktinoidy určí k transmutování, palladium se jednoduše rozpustí v kyselině dusičné (na rozdíl od ostatních platinových kovů). Snížení aktivity platinových kovů po dekontaminaci od ostatních štěpných produktů může dosáhnout faktoru až 10¹⁰. [Pokhitonov, 2020], [Kolarik, 2003], [Magill, 2022], [Zheng, 2021], [Telmore, 2018]

3.6.1 Metody k získání drahých platinových kovů

Nejosvědčenější metodou nejen k získání drahých kovů zůstává kapalinová extrakce, přesto byly zkoumány i jiné způsoby, například elektrochemické vylučování a zmíněná tvorba sraženin. Právě tvorbou sraženin se platinové kovy vyznačují (a tedy je tato metoda pro ně selektivní), tvoří se během extrakčních procesů, což činí problémy. Už při rozpouštění VJP zůstane v nerozpustných zbytcích zhruba třetina platinových kovů (někteří autoři uvádějí, že

jde až o polovinu), přičemž při rozpuštění tuny VJP se vytvoří 3,1 kg sraženiny. Sraženina se skládá převážně (70–90 %) z pěti kovů: molybden, technecium, rhodium, ruthenium a palladium. Sraženina obsahuje plutonium (od stopových množství v případě lehkovodního paliva až po mnohoprocentní podíl v případě VJP z rychlých reaktorů), které velmi komplikuje separaci platinových kovů z této sraženiny. Právě plutonium s izotopy ruthenia tvoří většinu radioaktivity sraženiny. Kromě toho sraženina produkuje 0,1 až 1 watt tepla na gram. Oddělit sraženinu od rozpuštěného VJP lze centrifugami a hyperfiltrací (sraženina se skládá z jemných částic menších než 50 μm). Další zpracování této sraženiny nelze jednoduše provést hydrometalurgickým způsobem, protože se daná sraženina nedá rozpustit. Proto se jeví jako lepší cesta jejich pyrochemické zpracování. V případě uskladnění sraženiny je třeba navrhnout speciální bariéry schopné odvádět rozpadové teplo. Zároveň nekontinuální proces srážení trvá dlouho, navíc není tak využitelný ve velkém měřítku. Při tvorbě sraženiny se do pevné fáze uzavře i malá část kapalně fáze, obzvláště pokud se jedná o amorfni sraženinu (často u hydroxidů), což je tento případ. Při nakládání s vysokoaktivními odpady po procesu PUREX je vysokoaktivní roztok ochuzován o dusičnany přidáním sacharózy, kyseliny mravenčí nebo kyseliny šťavelové. Během tohoto procesu se palladium i rhodium srazí do kovové podoby. Metoda přidání kyseliny chlorovodíkové a chloridu cínatého do rafinátu dosahuje vysoké efektivity – dochází minimálně k 97% srážení platinových kovů (palladium, rhodium i ruthenium). Přesto tento postup nelze použít z důvodu přítomnosti chloridových aniontů, které korodují aparaturu. Další možnost představuje selektivní redukce palladium (bez rhodium, ruthenium, molybden, železo, neodymu, stroncium, cesium) pomocí 0,04M kyseliny askorbové (případně s přídavkem kyseliny šťavelové). Tím lze získat výtěžky nad 99 % v 2M kyselině dusičné, ale s rostoucí koncentrací kyseliny dusičné výtěžek klesá. Po 20 minutách sice ustane tvorba sraženiny, po 14 hodinách se vlivem oxidace kyseliny askorbové za přítomnosti kyseliny dusičné a zároveň kvůli potenciálu kationtů železa začne znovu rozpouštět. [Pokhitonov, 2020], [Arseenkov, 1992], [Kolarik, 2003], [IAEA, 1989]

Historická separace pomocí aktivního uhlí je pro palladium za snížené kyselosti velmi účinná stejně jako pro technecium. Rhodium se však sorbuje jen lehce. U ruthenium záleží na složení jeho komplexů, které mohou být lépe extrahovatelné než palladium, ale zároveň i hůře než rhodium. Dále lze kovy absorbovat na dřevěném uhlí, grafenoxidu a uhlíkových nanotrubičkách. [Kolarik, 2003]

Zmíněné elektrochemické vylučování využívá důležité chemické vlastnosti platinových kovů, že se vylučují při nízkých potenciálech elektrod. Takto je lze celkem jednoduše oddělit od neplatinových kovů. Metoda vyžaduje mnoho času a úpravu procesu separace uranu, například nižší koncentraci kyseliny dusičné, protože její vyšší koncentrace snižuje rychlost depozice. Zároveň výtěžky elektrochemického vylučování jsou okolo 23 % pro ruthenium, 28 % pro rhodium, 94 % pro palladium a 68 % pro technecium. Co se týče perspektivnosti elektrochemického vylučování, i přes nekontinuitnost je po kapalinové extrakci druhou nejperspektivnější metodou. Jediné palladium se zdá být vhodné pro deponování v dostatečné rychlosti pro separační proces. Kromě palladia lze poměrně kvantitativně extrahovat i stříbro. Rychlost depozice palladia silně omezuje už i minimální koncentrace šestimocného uranu a postup elektrochemického vylučování se dělá právě ještě před extrakcí uranu a plutonia. Jako vhodný materiál katod se ukázaly grafitové pletivo nebo karbonová vlákna díky jejich velkému povrchu, který zajišťuje vysokou rychlost a hromadění kovů (10 g kovů na gram pletiva). Tyto materiály jsou ovšem pro vyšší organismy toxické. Jednoduchost, rozsah měřítka použití, minimální produkce sekundárních odpadů a čistota separace i čistota produktů tvoří výhody elektrochemického vylučování. Experimenty v 1M kyselině dusičné ukázaly, že elektrolýza stříbra, rychlá a vratná reakce, se děje při napětí 0,59 V (oproti vodíkové elektrodě). Palladium je nevratně vyloučeno na platinové katodě při 0,3 V a hustotě proudu 8 až 70 mA/cm², rhodium v -0,3 V, kde ale vznikají plyny, protože se kyselina dusičná redukuje pod hranicí +0,1 V právě za zmíněné tvorby plynů. Při zvolení napětí 0,2 V na elektrodě z VINN-250 (uhlíkové pletivo) se vyloučilo téměř 100 % palladia a více jak 98 % stříbra. Kovy z této sraženiny lze získat loužením katody v 1M kyselině dusičné, při kterém se rozpustí stříbro, a následně v 6M, kde se rozpustí palladium. Rhodium se se zvyšujícím se napětím do 0,3 V vylučuje nepřímo úměrně (z 98 % při 0 V na 19 % při 0,3 V). Rhodium lze následně rozpustit v koncentrované kyselině sírové za teploty 200 °C při udržení koncentrace kyseliny dusičné pod 4 M, kdy se zachová funkčnost karbonové elektrody. [Pokhitonov, 2020], [Arseenkov, 1992], [Kolarik, 2003], [Zheng, 2021]

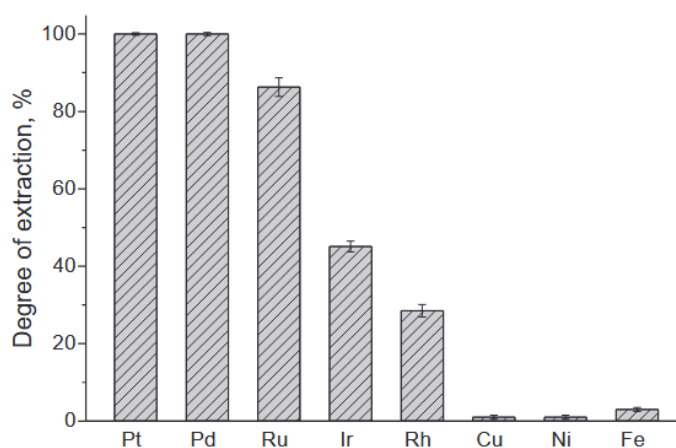
Kapalinová extrakce se od výše uvedených metod liší menší složitostí a vyššími výtěžky. Spočívá v kontaktování (třepání) dvou nemísitelných fází (nesprávně lze označit jako vrstev) – organické a vodné, během kterého přechází studované kovy do organické fáze (na základě jejich rozdílné rozpustnosti), která obsahuje k tomu vhodná extrakční činidla. Rozpouštědlo je voleno podle několika parametrů tak, aby se v něm extrakční činidlo co nejvíce rozpustilo, rozpouštědlo bylo co nejméně mísitelné s vodnou fází a mělo co nejnižší

viskozitu. Na poslední zmíněný parametr se i přes jeho důležitost často zapomíná. Obecně dosahují lepších výsledků činidla s nižší polaritou (tedy nižší relativní permitivitou). Chemie kapalinové extrakce je dobře známá a nejvíce se hodí k dnešnímu dělení prvků během přepracování. Užívá se v aplikované chemii a má využití v průmyslovém měřítku (z toho pramení aplikovaná zkušenost s touto metodou), a to hlavně v jaderné oblasti – proces PUREX, který se provozuje v několika státech. K výhodám metody řadíme její jednoduchost, možnost zpracování velkého množství kovů (hmotnostně), kontinuálnost separace a krátkou dobu styku organické fáze s vysoce radioaktivní vodnou fází. [Kolarik, 2003]

Všechna činidla se dělí do tří větví podle toho, jestli obsahují síru, dusík, nebo fosfor (organické sulfidy, sulfoxidy, kvartérní amoniové soli a fosforečnany). Obecně mohou sloučeniny fosforu představovat risk pro životní prostředí, sloučeniny s dusíkem jsou selektivní a chemicky stabilní, avšak méně než siričná činidla. Navíc tyto látky tvoří pevné vazby na základě teorie o měkkých a tvrdých kyselinách (zmíněná teorie HSAB). Siričná činidla jsou nejslibnější, a to do té míry, že je lze použít průmyslově, přesto je třeba vylepšit jejich pomalou kinetiku a stripping kovů z organické fáze. [Zheng, 2021], [IAEA, 1989]

Dále se namísto těchto klasických organických fází studují iontové kapaliny například na bázi fosfonio- nebo imidazoniových iontových kapalinách. Jedná se o tekuté soli (do 100 °C) organického kationtu a anorganického aniontu (ten může nechtěně přecházet do vodné fáze). Nejsou těkavé ani hořlavé, mají vysokou chemickou stabilitu a jejich vlastnosti jdou „nadesignovat“, čímž se liší od klasické kapalinové extrakce. Proces separace se shoduje s klasickou kapalinovou extrakcí. Princip extrakce se zakládá na elektrostatickém přitahování, výměně iontů a interakcí vedoucí k tvorbě komplexních sloučenin. Obtížnost použití spočívá v složité syntéze kapalin, vysoké ceně a potenciální toxicitě. Zajímavou myšlenkou je využití vodivosti iontových kapalin pro elektrodepozici platinových kovů, ale to má svá omezení. Taktéž je pozornost zaměřena na „hluboce eutektická rozpouštědla“ (dále jako DES), což jsou iontové kapaliny složené ze dvou nebo více sloučenin tvořících vodíkové můstky mezi sebou (například trioktylfosfinoxid (dále jako TOPO), bromid tetraoktylfosfonia, chlorid choliniového kationtu, mentol, chlorid methyltrioktylamina). Extrahují se iontové asociáty a ligandově-saturované komplexy platinových kovů, tj. kovy s ligandy aniontů kyselin a zároveň spolu s neutrálními organickými ligandy obsahujícími kyslík, dusík, fosfor nebo síru. Tyto saturované komplexy jsou zpravidla tvořeny v dusičnanových systémech při použití kyslíkatého (tedy „tvrdého“) extrakčního činidla,

naopak při použití „měkkých“ činidel (síra) se extrahují taktéž tyto saturované komplexy bez ohledu na typ aniontu. Dusíkatá extrakční činidla se vyskytují někde mezi nimi. „Měkká“ činidla (jakožto „měkké“ báze) tvoří silné komplexy s ionty kovů (jakožto „měkké“ kyseliny)). „Měkké“ kyseliny jsou schopné poskytnout elektrony z *d* a *p* slupek a tím tvořit π vazby. Tato činidla by neměla extrahovat molybden ani zirkonium podle teorie HSAB. To je důvod, proč některá činidla, která vykazovala extrakci zirkonia a molybden, extrahovala i aktinoidy. Významnou roli během extrakce hraje kyselost vodného roztoku. Kyselost je jedním z nejzásadnějších parametrů, který ovlivňuje speciální komplexů a jejich chování. Například chloridové komplexy mohou podléhat chemickým přeměnám jako jsou hydrolyza, hydratace, polymerizace a nahrazení vody jakožto ligandu za anion. Se zvyšující se koncentrací se snižuje procento extrakce kovů (hlavně u ruthenia, iridia, rhodia a u platiny s palladiem jen velmi mírně). Stejný trend je pozorován u koncentrace chloridů za konstantní kyselosti. Při konstantní koncentraci chloridů za různých koncentrací oxoniových kationtů se procento extrakce nemění a zůstává konstantní pro všechny kovy. Na stripping se používají roztoky například amoniaku (selektivní pro palladium) a kyseliny dusičné (stripping zbytku kovů) nebo častěji thiomocoviny v kyselině chlorovodíkové. Jak udávají autoři článku [Mokhodoeva, 2023] v systému u grafu 2, neplatiny kovy ovlivňují extrakci platinových jen velmi mírně. [Arseenkov, 1992], [Zheng, 2021], [Mokhodoeva, 2023], [Ahmed, 2011], [Anheim, 2013A], [IAEA, 1989]



Graf 2 Výtěžky kovů v systému DES obsahující tetraoktylamonium bromid a kyselinu hexanovou, koncentrace kovů 10 g/ml, 0,1M HCl, objem vodné fáze $V = 10$ ml, hmotnost organické fáze $m = 0,1$ g, poměr $V/m = 100 : 1$, doba kontaktování 1 hodina [Mokhodoeva, 2023]

K separaci lze použít i různé druhy chromatografie. Extrakční chromatografie není v průmyslovém měřítku tak často používána. Hlavní nevýhody iontové chromatografie, metody podobné extrakční chromatografii, představují nekontinuálnost a omezená kapacita kovů. Kontakt fází probíhá mnohem déle než u kapalinové extrakce, proto se zde objevují problémy s radiační stálostí. Pro dostatečnou extrakci se mnohdy musí kontakt ještě prodloužit kvůli dostatečné extrakci (například pro separaci palladia se používají anexové systémy s dusíkem, a to často ještě za vyšších teplot). Výhodou je extrakce platinových kovů i z velmi kyselých roztoků. Přesto existuje pár slibných systémů, pro palladium například ze skupiny anexů amberlity, AV-17X8, Dowex 1X8, AN-104, KbFO, kde většinou dosahovaly rozdělovací poměry v kyselých roztocích řádu stovek. Rhodium se na anexech separuje hůř než palladium, zde rozdělovací poměry dosahují hodnoty maximálně 13 v případě Dowex 1X8. Společnou separaci obou kovů naznačuje systém IRA-401, v němž se kapalná fáze PUREX rafinátu alkalizuje do zásadité oblasti, kde se kovy většinou srazí samy a zbude jich málo ve vodné fázi. Při použití katexů extrakce neprobíhá tak dobře jako v případě anexů. Přesto systém s amino-karboxylovými pryskyřicemi (resiny) VPK extrahuje palladium, ruthenium (dusitanový komplex) a rhodium s rozdělovacími poměry 850; 51; 230 v 3M kyselině dusičné. Perspektivnost k užití iontové výměny obecně vykazují látky obsahující síru (s markapto-, thio-, thioethero-, thiokarbamátovou skupinou nebo thiomocovinou), fosfor (CYANEX 471X, látky s fosforylovou skupinou), dusík (dithizon, imidazol, látky se skupinou amino-, amido-, nitrilo- a azoskupinou) a kyslík (látky se skupinou hydroxylovou, karbonylovou, karboxylovou nebo etherickou) zakotvené na polymerových maticích (například kopolymery styrenu, divinylbenzenu, polyakrylu). U této metody je ještě třeba zlepšit adaptaci na složité roztoky, zjednodušit přípravy absorbentů a ve strippingu omezit toxická činidla. Metoda se nehodí pro extrakce z vysokoaktivních odpadů. [Ahmed, 2011], [Kolarik, 2003], [Zheng, 2021]

Platinové kovy lze redukovat na jejich kovovou podobu pomocí fotoredukce po přidání alkoholu (alkohol se zde oxiduje na aldehyd) a redukčního činidla, nebo za přítomnosti oxidu titaničitého jako fotokatalyzátoru. Jemné částičky sražených kovů se oddělí centrifugací a filtrací. Za pomoci xenonové výbojky s výkonem 2 kW lze z 3M kyseliny dusičné obsahující 20 % etanolu získat téměř 100 % palladia, 90 % rhodia a cca 60 % ruthenia (záleží na formě komplexů) po hodině působení vhodného zdroje záření. [Kolarik, 2003], [Zheng, 2021]

Membránové separační systémy mají oproti kapalinové extrakci vyšší produkci kovů, dokáží pracovat s vyššími koncentracemi kovů a mít vyšší separační faktory. Tyto systémy spotřebují jen málo organických látek. Metoda se dělí na dvě varianty – emulzifikační kapalně membrány a kapalně fáze na membránovém nosiči. První varianta sestává ze tří kroků, v prvním se vytvoří emulze, v druhém do vnitřní fáze prostupují kovy a ve třetím kroku se fáze deemulzifikují (oddělí se organická a vodná fáze). U druhé varianty se jako podpůrný materiál používá tenká inertní polymerní fólie, na níž se nachází vrstva organického extrakčního činidla, které se zachytává v pórech polymeru, a tyto dvě látky fungují jako pevná membrána do čisté organické fáze. Membránové systémy se potýkají s problémem dlouhodobé stability. Stabilitu snižují znečištění membrán, únik molekul, které zprostředkovávají přenos kovů, ztráty organické fáze, chemické degradace a změny na podpůrném materiálu. [Zheng, 2021]

Platinové kovy se mohou extrahovat i pomocí superkritické kapaliny. Obecně je tato technologie bezpečná, efektivní, ekologická, věnuje se jí čím dál větší pozornost a provozuje se v průmyslovém měřítku. V efektivitě a selektivitě překonává kapalinovou extrakci. Zároveň je dostatečně pokročilá pro separaci drahých kovů, těžkých kovů a lanthanoidů. Nejčastěji se jako extrakční činidlo používá superkritický oxid uhličitý, jehož kritický bod nastane při 31,1 °C a 7,4 MPa. Za těchto podmínek má malou viskozitu, vhodné povrchové napětí a velkou schopnost difúze. Extrakci lze kromě fyzikálních podmínek měnit i přidáním chelatačních činidel (samotné kovy se těžce rozpouští v nepolárním oxidu uhličitém), vody, etanolu, acetonu nebo chloroformu, které zvýší polaritu kovových komplexů. A právě měněním podmínek se zlepšuje selektivita. Například při použití *bis*(2,4,4-trimethylpentyl)monothiofosforečné kyseliny (dále jako CYANEX 302) dosahovala extrakce palladia téměř 100 % v rozmezí 40–80 °C a tlaku 8–20 MPa, viz [Iwao, 2007]. Tato metoda se testuje pro recyklaci použitých katalyzátorů. Mezi nevýhody patří nedostatečné prozkoumání metody a náklady spojené s údržbou (kvůli korozi a nánosům solí). [Pokhitonov, 2020], [Zheng, 2021]

Předposlední metodou může být pyrochemie (konkrétněji pyrometalurgie), kde probíhá extrakce do roztavené anorganické soli, kovu nebo slitiny. Ke kladným vlastnostem patří vysoká radiační stabilita, extrakce všech platinových kovů (později se od sebe musí hydrometalurgicky separovat) a nižší objem extrakční fáze. Zároveň lze oddělit touto metodou platinové kovy, které jsou ve formě kovů, oxidů a slitin, z nerozpustných

zbytků. Oddělená platina se už může případně rozpustit v kyselině dusičné. Metoda vykazuje i negativní vlastnosti: nekontinuita extrakce, nutnost konverze dusičnanů na oxidy nebo chloridy, následná nutnost hydrometalurgické separace a kontaminace štěpnými produkty. [Kolarik, 2003]

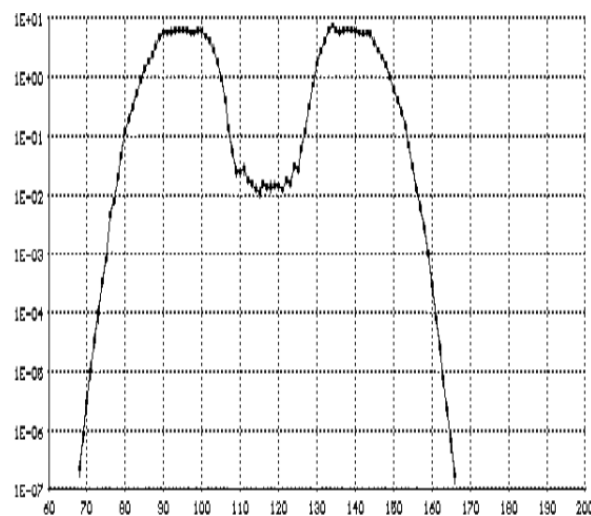
Poslední zmíněnou metodou je extrakce do tekutých solí (oxid olovnatý, cínatý, měďnatý, bizmutitý nebo antimonitý) nebo kovů (olovo, cín nebo hořčík). Při použití solí se oxid redukuje uhlím na čistý kov, který extrahuje platinové kovy. Nejpříjemnější je oxid olovnatý pro praktické využití. Palladium i rhodium se téměř stoprocentně extrahují do zinku a ruthenia z více než 70 % za teploty 800 °C, případně do kadmia, olova nebo bismutu. Metoda extrakce byla vyzkoušena v laboratorním měřítku. Existují i další metody, například vysokoteplotní redukce v kalcinovaném RAO. [IAEA, 1989], [Kolarik, 2003], [Zheng, 2021]

3.6.2 Rhodium

Rhodium je jedním z nejméně zastoupeným prvkem zemského pláště (10^{-7} %, $5 \cdot 10^{-7}$ % pro ruthenium a 10^{-6} % pro palladium, respektive 1; 5; 10 mg/tunu). Jeho náročný způsob zpracování ho společně s vysokou poptávkou po něm dělá nejdražším z platinových kovů. Využívá se, stejně jako ostatní platinové kovy, v katalyzátorech, například u automobilů (celkově 70% využití rhodia) nebo při oxidaci amoniaku na kyselinu dusičnou. Mimo to lze využít ve sklářství nebo k výrobě termočlánků spolu s platinou. V přírodě se nachází v rudách společně s platinou ve velmi nízkých hmotnostních koncentracích mezi 0,4 až 10 g na tunu rudy. Existuje velké množství postupů pro získání rhodia z rudy, ale tyto způsoby se zakládají na chloridových systémech na rozdíl od dusičnanových, které se používají v přepracování VJP. Dusičnanový systém má v radiochemii nevýhody spočívající v nitraci organické fáze a uvolňování plynů. Chloridové systémy obecně dosahují lepších výsledků v extrakci platinových kovů než například dusičnanové systémy. Vliv hraje i speciace kovů; rhodium se v chloridovém systému vyskytuje jako $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ a palladium jako $[\text{PdCl}_4]^{2-}$. [IAEA, 1989], [Paiva, 2017], [Arseenkov, 1992], [Bottorff, 2016], [Bush, 1991]

Rhodium (a blízké platinové kovy) lze také získat štěpením ^{235}U , protože hmotnostní číslo rhodia (103, monoizotopické) se nachází u spodního maxima štěpného výtěžku, viz *graf 3*, tedy mezi vrcholy křivky závislosti štěpného výtěžku na hmotnostním čísle. Jeho

koncentrace je ve VJP 470 g/tuna čerstvého paliva (množství rhodia značně závisí na stupni vyhoření), tedy více než v rudách v přírodě. Rhodium se ve VJP nachází kromě stabilního ^{103}Rh i s příměsí $^{102\text{m}}\text{Rh}$ i ^{102}Rh (s poločasy 3,74, respektive 0,568 let, měrná aktivita $3 \cdot 10^{-5}$, respektive 48,2 MBq/g kovu, tvrdé γ a zářiče s elektronovým záchytem), z tohoto důvodu je třeba po extrakci rhodia (i ruthenia) počkat více jak 30 let, aby se jeho složení takřka vyrovnalo složení přírodního rhodia, a tedy aby bylo rhodium průmyslově využitelné a jeho tržní cena se dorovnala. Alternativně lze využít separaci izotopů například pomocí atomové laserové separace v plynné fázi (AVLIS). Princip metody původně navržené na obohacování uranu spočívá v selektivní absorpci záření laseru daným izotopem. Pomocí velmi předběžných výpočtů by se měla cena za gram platinových kovů šplhat na 10^5 USD. Další přístup k oddělení izotopů je přes separaci s užitím plazmy na cyklotronu, kde se zvolený ion rezonančně přijme energii přes elektrické pole a následně je magnetickým polem odseparován. Metoda má také hodně negativ. Před oběma zvolenými postupy musí být dosaženo oddělení platinových kovů od zbytku štěpných produktů. Ze zmíněných důvodů to nyní vypadá, že se extrakce rhodia nevyplácí. Za zmínku stojí, že se ve VJP nachází i ^{106}Rh (s poločasem 30 sekund a měrnou aktivitou 296 GBq/g, emituje tvrdé γ záření), ale tento radioizotop je v rovnováze s mateřským radionuklidem ^{106}Ru . Předpokládá se, že v roce 2030 bude množství vyprodukovaného rhodia z reaktorů ve VJP větší než jeho přírodní rezervy. U ruthenia bude velikost přírodních rezerv porovnatelná, u palladia tu bude činit jen část celkového množství tohoto kovu. [Bottorff, 2016], [Pokhiltonov, 2020], [Kolarik, 2003], [Magill, 2022], [Bush, 1991], [IAEA, 1989]



Graf 3 Štěpné výtěžky štěpení ^{235}U tepelnými neutrony, hmotnostní číslo – osa x, výtěžek na sto štěpení – osa y. Založeno na programu JEF-PC [Mills, 1995]

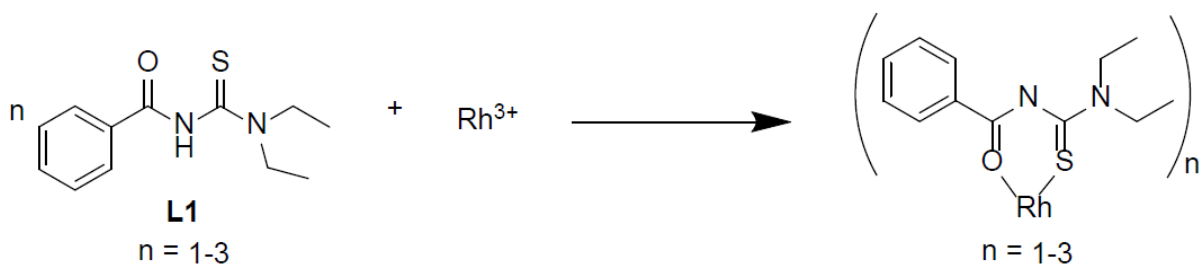
Rhodium je chemicky mimořádně odolný prvek vůči vzdušné oxidaci a je nerozpustný v kyselinách včetně lučavky královské, ale reaguje jen s halogenidy, i když velmi pomalu. Rhodium může být rozpuštěno v hydrogensíranu draselném nebo v kyanidech. Chemické čištění je náročné z časového aspektu, složité a málo účinné. V roztoku se vyskytuje ve formě $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, popřípadě je určitý počet aqua ligandu nahrazen oxidem dusičitým až do hexanitrito komplexu. Kromě stability Rh^{3+} vůči hydrolyze a amfoterním hydroxidům má střední tendenci tvořit komplexy. Zároveň je jeho vlastností velká afinita k dusitanovým kationtům (stejně jako ruthenium). Dusitanové kationty vznikají z dusičnanových pod silnou radiací. V případě potřeby (například pro získání extrakce schopných dusitanových komplexů) je lze do roztoku přidat, nebo se jich naopak zbavit. Na rozdíl od spousty jiných kovů jsou fluoridové a šřavelanové sloučeniny rhodia rozpustné. Rhodium nemá významný vliv na proces PUREX, neovlivňuje jeho redoxní vlastnosti a chová se v něm jako štěpný produkt, který lze v menší míře extrahovat s lanthanoidy a aktinoidy. Stejně tak s produkty radiolýzy TBP netvoří samostatnou fázi. [Bottorff, 2016], [Arseenkov, 1992], [IAEA, 1989], [Ahmed, 2011]

V rafinátu se rhodium nachází taktéž v podobě Rh^{3+} , kde tvoří oktaedrické komplexy dusičnanů. Kinetika extrakce rhodia je velmi pomalá, jak lze vidět v *tabulce 3*, z důvodu neochotného nahrazování svých aqua ligandů. Pro extrakční systém založený na *N*^c-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočovíně jsou rozdělovací poměry rhodia za jeden den kontaktování (v závislosti na koncentraci činidla) menší než 1, což odpovídá stupni extrakce pod 50 %. Po sedmi dnech kontaktování se u všech studovaných koncentrací rozdělovací poměry zvýšily, což naznačuje jasný trend. Stejně tak roste extrakce s koncentrací činidla. Za koncentrace činidla 0,05 M a po sedmi dnech kontaktování je extrakce kvantitativní (procento extrakce dosahuje 99,24 %). K extrakci se použila *N*^c-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočovina. Toto perspektivní činidlo pro extrakci rhodia lze vidět na *obrázku 10*. Činidlo tvoří v dusičnanovém prostředí s rhodiem komplexy 1 : 3. Jeho prostorové uspořádání znázorňuje *obrázek 11*.

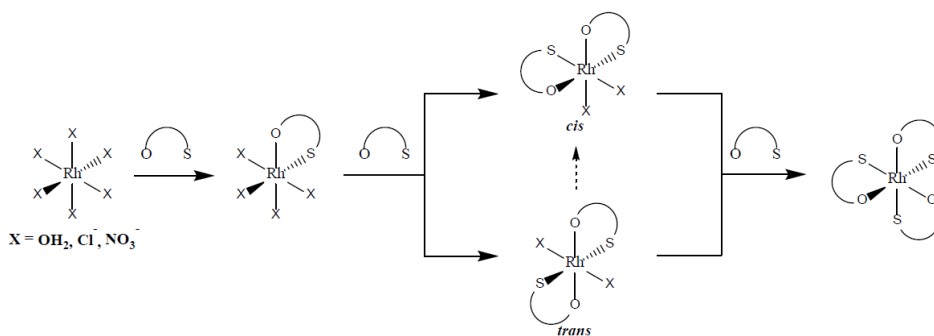
Tabulka 3 Závislost rozdělovacího poměru rhodia na koncentraci *N*'-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny v pentan-1-olu a době kontaktování při 55 RPM, pokojová teplota [Bottorff, 2016]

Doba kontaktování [dny]	<i>c</i> (<i>N</i> '-benzoyl- <i>N,N</i> -diethylthiomočovina) [M]	D [-]
1	0,005	0,39 ± 0,08
	0,025	0,45 ± 0,08
	0,050	0,57 ± 0,08
6	0,005	0,20 ± 0,01
	0,025	51,4 ± 5,5
	0,050	130 ± 6

Organické sloučeniny fosforu v kombinaci s dusitanovými kationty představují další možná extrakční činidla rhodia. Stejně je nahlíženo na aminy, u kterých je potřeba zvýšit pH nad 2 za přítomnosti vysolovacích činidel. Tyto podmínky nelze jednoduše nastavit v rafinátu. Proto byly zkoumány následující látky: TBP, TOPO (nevhodný kvůli extrakční kapacitě), diisoamyl-methylfosfonát (dále jako DAMP), TOA a kyselina di-(2-ethylhexyl)fosforečná (D2EGPK). Ve všech těchto systémech se zvolila doba kontaktování pod 10 min za pokojové teploty v 4M kyselině dusičné. Rhodium bylo extrahováno velmi slabě, dokonce hůř než lanthanoidy. Co značně podporuje extrakci, je snížení kyselosti roztoku (například neutralizací) a zvýšení koncentrace dusičnanových aniontů. Kromě toho zlepšují extrakci aromaticita rozpouštědla a sycení vodné fáze oxidy dusíku za bodu varu. Tyto změny však zasahují do ostatních extrakčních cyklů paliva. Například extrakční systém se jeví jako nejefektivnější ten, u něž se vodná fáze skládá z 0,2M kyseliny dusičné, 3,5M dusičnanových aniontů v acetátovém pufru na pH 4, a organická fáze sestává jen z DAMP. Rhodium dosahuje rozdělovacích poměrů až 8, přičemž minimální rozdělovací poměr má hodnotu 2. Při použití terciálních aminů se rovněž projevuje trend vzrůstající extrakce s klesající kyselostí roztoku a s rostoucím poměrem dusičnanů ku rhodiu. Aminy sice dokážou zajistit kvantitativní extrakci, ale opět z 0,5M roztoku kyseliny dusičné. Zpětná extrakce rhodia do 3 až 8M kyseliny dusičné je velmi rychlá a účinná, ovšem jen v případě použití čerstvých extrakčních činidel. U činidel obsahující aminy se rhodium špatně reextrahuje zpět do vodné fáze, proto se aminy nepovažují za vhodné. [Bottorff, 2016], [Arseenkov, 1992], [IAEA, 1989]



Obrázek 10 Extrakce rhodia pomocí *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthioamocoviny [Bottorff, 2016]



Obrázek 11 Prostorové uspořádání komplexu rhodia s *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthioamocovinou

Extraktibilita rhodia pomocí TBP dosahuje ještě nižších hodnot než v případě palladia. Stejně tak nevykazují potenciál následující činidla: diisoamyl methylfosfonát, trioktylfosfin oxid, dinonylnaftalensulfonová kyselina, aminy, terciální amoniové soli a ani alkylsulfidy (rozdělovací poměry v řádu tisícin), které jsou velmi efektivní pro extrakci palladia. Terciální aminy navíc spoluextrahují palladium, plutonium, neptunium a technecium. [Kolarik, 2003], [IAEA, 1989]

3.6.3 Palladium

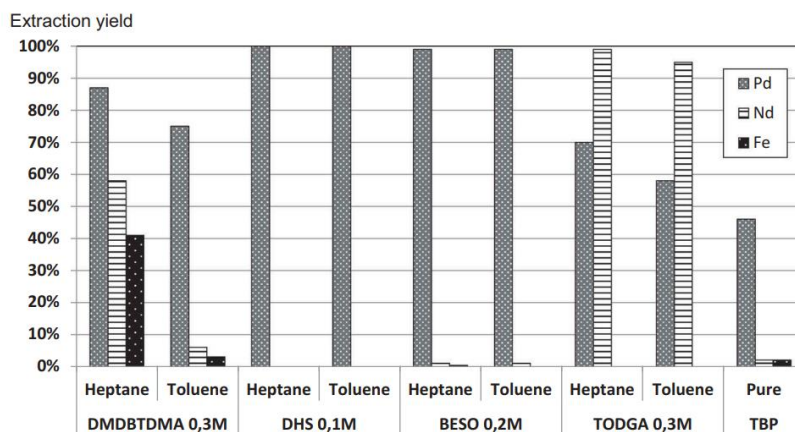
Palladium obsažené ve VJP po pěti letech chlazení se skládá z ¹⁰⁴Pd (16,9 %_m), ¹⁰⁵Pd (29,3 %_m), ¹⁰⁶Pd (21,3 %_m), ¹⁰⁸Pd (11,7 %_m), ¹¹⁰Pd (3,8 %_m) a radioaktivního izotopu ¹⁰⁷Pd (17,0 %_m) s poločasem 6,5 · 10⁶ let a energií částice 35 keV. ¹⁰⁷Pd je velmi slabým beta mínus zářičem, proto není třeba při nakládání s tímto zářičem dodržovat speciální podmínky. Jeho povrchová aktivita se rovná 520 Bq/cm², měrná aktivita 1,85 MBq/g kovu. Palladium není tak vzácné jako ostatní platinové kovy, proto se jeho extrakce nevyplatí podle článku [Buch, 1991]. Pro průmyslové využití radiochemicky čistého palladia je třeba dosáhnouti dekontaminačního faktoru v řádu 10⁶ od ostatních štěpných produktů – ⁹⁰Sr a ¹³⁷Cs, které i po třicetiletých skladování mají výraznou aktivitu, na rozdíl od zbylých štěpných produktů.

K dosažení takové čistoty je třeba většího množství dekontaminačních procedur, které separaci prodraží. [Buch, 1991], [IAEA, 1989], [Kolarik, 2003]

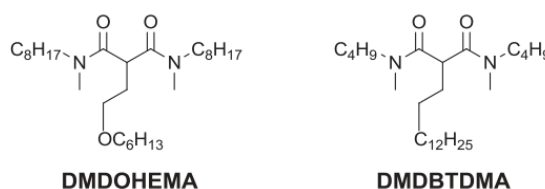
Ve formě $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se palladium vyskytuje dvojmocné v dusičnanovém prostředí, i přestože se v některých pramenech objevují zmínky o Pd^{4+} . Co se týče hydrolyzy a amfoternosti hydroxidů podobá se chemicky rhodiu, ale je jednodušeji napadnutelné kyselinou dusičnou, sírovou nebo halogenidy. Se zmíněnými chloridy tvoří ve vodném prostředí tetrakoordinované komplexy jako je třeba $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, proto chloridové systémy se výrazně liší od dusičnanových, které nejsou tak prozkoumány. Palladium interaguje s kompletačními činidly a taktéž tvoří dusitanové a dusičnanové komplexy, přesné složení těchto komplexů v rafinátu závisí na podmínkách. Palladium ochotně tvoří sraženiny v přítomnosti oxidačních činidel (alkoholy, ketony, hydrazin, Fe^{2+} atp.), které se rozpustí v koncentrované kyselině dusičné, případně v dusičnanu sodném. Stejně jako zirkonium se palladium spolusráží s degradačními produkty TBP – butylfosforečnany v procesu PUREX, z této sraženiny lze palladium dostat jen velmi těžko. Kromě toho se selektivně sráží v přítomnosti thiokyanatanu amonného nebo ethylxanthátu draselného. Oproti rhodiu se lépe separuje od lanthanoidů a aktinoidů. Zajímavostí palladia je, že dokáže pojmout až 800krát víc objemu vodíku, než je objem palladia, čehož se využívá k redukcím za přítomnosti vodíku. Tři čtvrtiny palladia najdou využití v elektronice (kondenzátory, rezistory, komponenty k výrobě mikročipů) a v zubařství (jako náhrada dříve dražšího zlata). Zkoumá se použití palladia jako matrice pro dlouhodobé skladování/uložení ^{129}I (s poločasem přeměny $1,57 \cdot 10^7$ let) nebo transplutoniových prvků. Jodid palladnatý je velmi špatně rozpustný. [Arseenkov, 1992], [Kolarik, 2003], [Bush, 1991], [IAEA, 1989], [Pokhitonov, 2020], [Magill, 2022]

Malonamidy se zdají být efektivní činidla pro palladium. Geometricky pasují na palladium jakožto kompleťující látky. Mezi ně patří například *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-dioktyl-2-hexylethoxymalonamid (dále jako DMDOHEMA, viz *obrázek 12*), který se používá v procesu DIAMEX, kde se jím oddělují společně lanthanoidy s aktinoidy od štěpných produktů. Selektivita palladia se oproti lanthanoidům volí podmínkami extrakce, například volbou rozpouštědla nebo koncentrací kyseliny dusičné. V článku [Mastretta, 2019] se popisuje efektivita DMDOHEMA a selektivita činidla oproti dalším kovům (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Nd^{3+}). Zjistilo se, že se musí zvolit kompromis mezi selektivitou a rozdělovacím poměrem palladia. Kromě DMDOHEMA se pozornost zaměřila i na další

extrakční činidla. Stručný přehled dalších činidel: **bis(2-ethylhexyl)sulfoxid** (dále jako BESO) – komerčně dostupný sulfoxid, který se zkoumal i v dusičnanovém prostředí. Zde probíhá kompetice H^+ s Pd^{2+} , tedy se zvyšující se kyselostí klesá extrakce palladia, přestože roste koncentrace dusičnanových aniontů, které extrakci podporují. Zároveň protonované činidlo BESO nevykazuje aktivitu. U činidel obsahujících síru (stejně jako dihexylsulfid (dále jako DHS)) je třeba pro reextrakci palladia z organické fáze použít místo prostředí kyseliny dusičné stabilizující činidla (amoniak, thiomocovinu, thiokyanáty, ...), což vede k vyššímu množství konečné vodné fáze a k nutnosti čištění organické fáze a jejímu opětovnému nasycení kyselinou dusičnou před novou extrakcí. **TODGA** – činidlo se komerčně využívá (experimenty se provádějí jen v laboratorním měřítku) a není navrženo jako selektivní činidlo pro palladium, přesto vykazuje zajímavé výsledky v n-dodekanu. Extrahuje i lanthanoidy, viz proces DIAMEX. **TBP** – rozdělovací poměr má palladium okolo jedné. Extrahuje se jako $Pd(NO_3)_2 \cdot nTBP$ v širokém rozmezí koncentrace kyseliny dusičné. ***N,N'*-dimethyl-*N,N'*-dibutyltetradecylmalonamid** (dále jako DMDBTDMA viz *obrázek 12*) – velmi stabilní vůči kyselině dusičné. Značně se podobá DMDOHEMA. Proběhl experiment s 0,6M DMDBTDMA v toluenu s vodnou fází obsahující 3M kyselinu dusičnou. Experiment zahrnoval extrakci, stripping a scrubbing. Rozdělovací poměr palladia vůči železitým (zde problémový kov) a neodymitým kationtům přesahoval hodnotu 15. Detailní podmínky experimentu se popisují v článku [Mastretta, 2019]. Z původní vodné fáze obsahující 0,1 g/l Pd^{2+} , 2 g/l Fe^{3+} se získal roztok 1 g/l Pd^{2+} s výtěžkem 98,5 % a čistotou více jak 99,5 %, přičemž tento roztok zaujímá pětinnový objem oproti původnímu extrahovanému roztoku. Palladium lze poté získat například sražením $PdCl_2(NH_3)_2$ pomocí salmiaku, čpavku a následně kyseliny chlorovodíkové. Organická fáze neobsahuje nechtěná činidla a lze ji použít opakovaně. V tomto systému je třeba ještě zvýšit teplotu varu rozpouštědla (tedy použít jiné, např. na bázi naftalenu). Tím se očekává i lehké zvýšení efektivity extrakce, díky čemuž se zvýší efektivita tohoto systému a čistota palladia oproti jiným běžným systémům. Porovnání různých extrakčních činidel je uvedeno v *grafu 4*. [Mastretta, 2019, [IAEA, 1989], [Kolarik, 2003]



Graf 4 Porovnání různých extrakčních činidel v různých rozpouštědlech pro extrakci palladia v 3M kyselině dusičné za jednu hodinu kontaktování [Mastretta, 2019]



Obrázek 12 DMDOHEMA a DMDBTMA

Extrakce palladia se testovala i na vyhořelém jaderném palivu během čtyřcyklového procesu v horkých komorách. V prvních dvou cyklech se palladium extrahovalo do DHS s TBP v n-dodekanu pomocí extrakční chromatografie. Ve třetím cyklu se palladium extrahovalo za pomoci dusičnanem methyltrioktylamonia v benzenu. Ve čtvrtém s pomocí DHS v benzenu. Výsledně se získalo čisté palladium s měrnou aktivitou 6 MBq/g, kde 99,75 % aktivity pocházelo z ¹⁰⁷Pd (tedy cca 31 % množství veškerého palladia). Zbytkovou aktivitu způsobuje rutheniem. DHS se běžně používá pro extrakci platinových kovů z jejich rud. Tyto systémy se zakládají na chloridových aniontech (oproti studovaným dusičnanovým). Problém sulfidických činidel se v prostředí kyseliny dusičné po čase projeví oxidací síry. [Arseenkov, 1992]

Dobře se ví o afinitě palladia k činidlům obsahujícím síru. K nejslibnějším sirných činidlům patří nafta s vysokým podílem síry, která se skládá z 10 až 20 % n-parafinů (nearomatické uhlovodíky), až z 50 % z aromatických látek, maximálně z 20 % z naftalenu a 0,6 % síry. Nafta dokáže pojmout až 3 g palladia na litr (poměr činidla v poměru k palladiu je 2 : 1 s kapacitou okolo 0,02 molů palladia na mol činidla), je velmi levná a rozdělovací

poměry palladia na koncentraci kyseliny dusičné podle článku [Příhoda, 1979] nezávisí. To platí do koncentrace 5 M HNO₃, kde nafta přestává být stabilní (nastává oxidace nafty a snižuje se extrakce palladia). V *tabulce 4* jsou rozdělovací poměry několika prvků extrahovaných z 2 až 3M kyseliny dusičné. [Arseenkov, 1992]

Tabulka 4 Rozdělovací poměry některých látek při extrakci z 2 až 3M kyseliny dusičné pomocí nafty s vysokým obsahem síry
[Arseenkov, 1992]

Pd	10–100
U ⁶⁺	0,0006–0,002
Pu ⁴⁺	$8 \cdot 10^{-5}$
Np ⁶⁺	0,0012
Np ⁵⁺	$1,5 \cdot 10^{-5}$
Np ⁴⁺	$2 \cdot 10^{-6}$
Am ³⁺	0,0001–0,0004
¹⁰⁶ Ru – ¹⁰⁶ Rh	$8,5 \cdot 10^{-5}$ – $5,3 \cdot 10^{-4}$
Cs	$2,5 \cdot 10^{-5}$ – $4 \cdot 10^{-5}$
¹⁴⁴ Ce – ¹⁴⁴ Pr	$1,1 \cdot 10^{-5}$ – $3 \cdot 10^{-5}$
Sr – Y	$1,5 \cdot 10^{-5}$
⁹⁵ Zr – ⁹⁵ Nb	$6 \cdot 10^{-5}$ – $4,6 \cdot 10^{-3}$
HNO ₃	0,005

U systému složeného z 3M kyseliny dusičné s obsahem palladia a organické fáze složené z 0,25M nafty v kerosenu nastává z kinetického pohledu saturace (rozdělovací poměr (dále jen *D*) $\approx 4,5$) organické fáze palladiem po 80 minutách kontaktování s tím, že se do šedesáté minuty kontaktování téměř lineárně zvětšuje. Kontaktování fází nad 160 minut nemění procento extrakce. S vyšší koncentrací nafty se zvyšuje i extrakce palladia. U variabilní koncentrace kyseliny dusičné je procento extrakce víceméně konstantní v rozsahu 3 až 5M kyseliny dusičné, mírně klesá s klesající koncentrací kyseliny. Vodíkové kationty se přímo neúčastní extrakce, proto klesající extrakci pravděpodobně způsobuje vysolování. S rostoucí teplotou klesá extrakce. Vliv různých rozpouštědel nehraje tak významnou roli, aromatická rozpouštědla extrahují obecně méně. Stejně na tom jsou rozpouštědla, která dokážou absorbovat malé množství vody. Zpětná extrakce do vodné fáze, neboli stripping, je nejúčinnější u použití 0,5M thiokyanatanu amonného. Velmi podobného výsledku ($\%E \approx 96 \%$) dosáhl 0,5M octan amonný, 0,5M roztok amoniaku, 50mM thiomocovina nebo 50mM thiokyanatan amonný (zde rychlý stripping ≈ 45 min). [Masry, 2018], [Arseenkov, 1992]

Zkoumala se i radiační stabilita zmíněné nafty. Činidlo bylo ozařováno ^{60}Co za pokojové teploty. Za vysokých dávek se vytvořila červenohnědá hmota, roztok ztmavl a vznikla černá sraženina. I přesto bylo palladium následně kvantitativně vyextrahováno do 0,5M thiomočoviny bez tvorby sraženiny, protože sraženiny obsahující palladium jsou rozpustné v thiomočovíně. Při ozařování dvoufázového systému (vodná a organická fáze) se nevyskytly žádné problémy při extrakci, tedy naftu lze považovat za poměrně radiačně stálou, přitom levnou a vysoce selektivní pro palladium. Nevýhodou je pomalejší kinetika, reextrakce a zmíněná vysoká afinita, která je ovšem nižší než pro thiomočovinu, kterou již je palladium zpětně přeneseno do vodné fáze i po kontaktu několika vteřin, během kterých nenastane rovnováha.

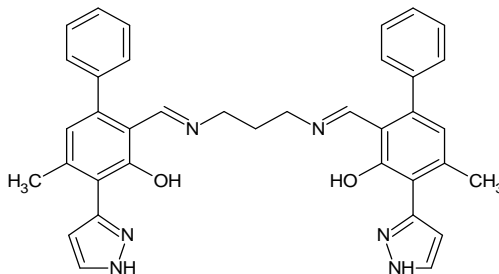
I u tohoto systému se provedly zkoušky na VJP [Arseenkov, 1992]. Experiment probíhal v centrifugačních miniextraktorech za pokojové teploty a experiment se skládal ze tří cyklů – dva extrakční a jeden pro zpětnou extrakci (do 0,5M močoviny v kyselině dusičné) s dobou kontaktu fází 10 vteřin v každém cyklu. Jako činidlo se použila zimní nafta. Po rozpuštění vzniklé sraženiny se získal roztok palladia s koncentrací několika gramů na litr, přičemž se extrahovalo téměř veškeré palladium. Ztráty palladia v původním roztoku čítají pouze 1,7 %, v činidle 0,9 % a během filtrace sraženiny 0,2 %. Aktivita získaného palladia pocházela z 90 % z příměsi ruthenia. Výsledky tedy umožňují efektivní separaci palladia, která zároveň neinteraguje s procesem PUREX (palladium lze separovat před procesem i po procesu). [Arseenkov, 1992]

Jinou metodou je sorpce, například vinyl pyridin apofylit, VP-1AP, ANKB a AN-17 anexy nebo obecně na velmi zásadité komplexy. Zde dosahují rozdělovací poměry kovů až 10^4 , ale kovy následně nelze z anexu desorbovat a iontoměniče jsou citlivé na radiaci. [Arseenkov, 1992], [Kolarik, 2003], [Masry, 2018], [IAEA, 1989]

Další systémy pro extrakci palladia: **TBP** – palladium se extahuje velmi málo, v opačném případě by bylo se palladium oddělilo už v procesu PUREX. Maximum extrakce s $D_{Pd} = 1,3$ nastává na koncentraci 0,23 M kyseliny dusičné, zde se koextrahují i lanthanoidy. **Trialkylfosfinoxidy** – v aromatickém rozpouštědle účinkují lépe než TBP, i zde je extrakce významná jen u nižší koncentrace kyseliny dusičné (pod 1 M). I další činidla fosforu nevykazují slibné výsledky. Extrahují se i další kovy („měkké“ kyseliny k „měkké“ zásadě, kterou jsou trialkylfosfinoxidy) například Pd^{2+} , Pt^{2+} , $\text{Au}^{1+,3+}$, Ag^+ , Hg^{2+} . **Diocylsulfoxid**

(50 mM v Solvesso 100 – aromatické rozpouštědlo) – pro palladium má rozdělovací poměr 16,5 v prostředí 3,1M kyseliny dusičné. Di(2-ethylhexyl)sulfoxid je méně efektivní. **Malonamidy** – jeden systém je popsán výše. *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-dibutyl-2-tetradecylmalonamid dosahuje rozdělovacích poměrů mezi 3,5 až 11 v koncentraci 0,5 M v 3,5M kyseliny dusičné. **Směsná N- a O-donorová pyridinová činidla** – (například 2,6-bis[2-(difenylfosforylmethyl)-fenoxyethyl]pyridin) vykazují i v malých koncentracích (2mM) a při nižších koncentracích kyseliny dusičné (0,5 M) v dichlorethanu vysoké rozdělovací poměry (až 90). Do koncentrace 4 M kyseliny dusičné jsou použitelné jen v halogenovaných rozpouštědlech. **Dialkylsulfidy** – velmi efektivní činidla, o dihexylsulfidu více výše. V 10% koncentraci dosahují rozdělovací poměry palladia v dodekanu po 30 minutách kontaktování hodnot v řádech tisíců pro koncentraci kyseliny dusičné 0,1 až 6 M. Rovněž činidlo velmi účinně extrahuje i molybden a olovo. Diheptylsulfid v koncentraci 0,25 M v benzenu vykazuje rozdělovací poměr v řádu stovek v koncentraci kyseliny dusičné nad 1 M. Nevýhodou je pomalé dostavení rovnováhy (rovnováha přichází až po 10 hodinách). Dostatečně velkých rozdělovacích poměrů (nad 10) lze dosáhnout už po pěti minutách kontaktování za koncentrace sulfidu vyšší než 0,25 M. **Nafta** – systém popsán výše. Obvykle nafta obsahuje kromě sulfidů, silných redukčních látek, organického dusíku a kyslíku právě i látky dobře extrahující palladium. Její rozdělovací poměry se pohybují v řádech desítek a dokáže selektivně separovat palladia od aktinoidů, ruthenia, cesia, stroncia, ceru a zirkonia. **CYANEX 471X** – dosahuje ještě vyšší efektivity než dialkyl sulfidy. Účinnost se zvyšuje s rostoucí koncentrací kyseliny dusičné, a to už při nízkých koncentracích (0,1mM). Rovnováhy dosahuje po 45 minutách. Bylo navrženo na extrakci palladia a stříbra. **Thioethery** – opět výborná efektivita i při nízkých koncentracích (mM) činidla. Rozdělovací poměry bývají v řádu desítek. **Alkylenbis(O-(iso)butylxantháty)** – taktéž extrahují při milimolárních koncentracích, ale rovnováha nastává až po hodině a vyskytují se zde problémy se stabilitou. **α -benzoin oxim** – extrahuje palladium z 2M kyseliny dusičné s rozdělovacím poměrem 1,7 v koncentraci 0,1 mM v Solvesso 100. ***N,N'*-bis[α -(1-fenyl-3-methyl-5hydroxy-4-pyrazolyl)benzyliden]-1,3-diaminopropan** – viz *obrázek 13*. Toto činidlo se chová jako Schiffova báze. V toluenu má rozdělovací poměr větší než jedna už při koncentraci 0,4 mM v 1M kyselině dusičné. **CYANEX 301** (*bis*(2,4,4-trimethylpentyl)dithiofosforečná kyselina) – i přestože je citlivá na oxidaci, vykazuje téměř stoprocentní extrakci palladia po půlhodinovém kontaktu za koncentrace 0,2 M s vodnou fází zastoupenou dvojnásobným objemem.

K dalším možným činidlům, která se nestudují v dusičnanovém prostředí, přesto by se kyselý aniont neměl na extrakci podílet, patří systémy s CYANEX 302 a 2-hydroxy-5-nonylbenzofenonem. [Kolarik, 2003], [Ahmed, 2011], [Aneheim, 2013A]



Obrázek 13 *N,N'*-bis[α -(1-fenyl-3-methyl-5hydroxy-4-pyrazolyl)benzyliden]-1,3-diaminopropan

3.6.4 Ruthenium

Využití ruthenia spočívá v elektrikařských aplikacích (kontakty, často ve slitině s platinou), elektronice (to zaujímá 50% využití ruthenia; rezistory, namáhané kontakty, složka odolných past na výrobu integrovaných obvodů, tj. mikročipů atd.), jako materiál k výrobě katalyzátorů a ve sklářství. Největším použitím ruthenia byl historicky materiál elektrod (ruthenium a oxid rutheničitý) na výrobu chloru a hydroxidu sodného z chloridu sodného. Chlor se využívá na výrobu PVC (polyvinylchloridu). Oproti rhodiu a palladiu se ruthenium zkoumá jen málo z důvodu nižší poptávky a není to tak drahý kov. Jeho extrakce z VJP není aktuálně proveditelná. Obsahuje totiž značné množství radioizotopu ^{106}Ru (s poločasem přeměny 373,6 dne, zastoupení po pětiletém chladnutí VJP 3,8 %_m, měrná aktivita 296 GBq/g kovu). Tento radioizotop se přeměňuje na krátkodobí radionuklid ^{106}Rh , který emituje tvrdé γ záření. Pro průmyslové použití ruthenia je třeba počkat 30 až 50 let. Bylo spočítáno, že na základě německé normy o ochraně zdraví lze pracovat s maximálně 2 mg ruthenia vzniklého ve VJP po dvacetiletém chladnutí (s měrnou aktivitou $1,1 \cdot 10^7$ Bq/g) stejně jako s přírodním rutheniem. Mimo něj je izotopické složení ruthenia: ^{100}Ru (4,2 %_m), ^{101}Ru (34,1 %_m), ^{102}Ru (34,0 %_m), ^{104}Ru (23,9 %_m). Při rozpouštění VJP tvoří ruthenium různé složité komplexy, hlavně komplexy s dusitany. Dají se dobře extrahovat pomocí TBP, vyšší koncentrace kyseliny dusičné extrakci tohoto komplexu potlačuje ($D_{\text{Ru}} = 63$ v 0,1M kyselině dusičné a $D_{\text{Ru}} = 0,9$ v 4M kyselině dusičné). V rozpouštědle *o*-dichlorbenzenu se ruthenium extrahuje lépe v ditolyldifenylmethylendifosfin dioxidu než v TBP.

Ruthenium je odolné vůči oxidaci kyslíkem (při teplotách pod 600 °C) a všem kyselinám včetně lučavky královské, ale může být napadáno halogenidy. Ruthenium se rozpouští v peroxidu sodném. V kyselém prostředí kyseliny dusičné tvoří rhodium nitrosylové, dusičnanové a dusitanové komplexy na rozdíl od rhodia.

Z radioaktivních odpadů lze ruthenium celkem jednoduše a především selektivně separovat, když se do odpadu přidají silná oxidační činidla (například manganistan draselný, jodistan draselný v nadbytku za teploty nad 83 °C), se kterými ruthenium reaguje za vzniku těkavého oxidu rutheničelého. Mimo oxidační činidla lze oxid rutheničelý vyrobit i na platinové anodě při napětí nad 2 V (oproti kalomelové elektrodě) a proudovou hustotou větší než 12 mA/cm² při probublávání vzduchem (případně ozonem) za teploty 30 °C. Proud vzduchu s oxidem je možné zachytit například v roztoku ethanolu a kyseliny chlorovodíkové. Těkavý oxid ruthenistý je stejně jako oxid osmičelý velmi toxický. Lze jej ale zachytit do roztoku hydroxidu draselného. [Kolarik, 2003], [Bush, 1991], [IAEA, 1989], [Pokhitonov, 2020]

3.7 Extrakční systémy s *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočovinou

V porovnání s většinou chelatačních činidel obsahujících síru mají deriváty thiomočoviny řadu vlastností, které činí jejich použití v kapalinové extrakci obzvlášť atraktivní. Jde o závislost pH na stabilitě komplexů (tedy pH selektivita), rozpustnost v běžných rozpouštědlech (chloroform, toluen, n-alkany, ...), stabilitu vůči hydrolyze a oxidaci, nízkou rozpustnost ve vodné fázi (i v kompleťové formě), poměrně jednoduchou syntézu, ovlivnění extrakčních vlastností pomocí různých derivátů základní thiomočoviny, absorpci chalátu v ultrafialové oblasti (výhodné při chromatografii) a velkou selektivitu pro platinové kovy v silně kyselých roztocích (případně pod pH 4 může interferovat i měď, rtuť a železo, naopak palladium má daleko vyšší konstantu stability). Deriváty thiomočoviny ochotně extrahují i palladium a s rostoucím počtem thioamidových skupin ($R_1\text{-CS-NR}_2\text{R}_3$) se zvyšuje efektivita extrakce palladia.

Rozsáhlé studie stability iontů kovů ukázaly, že stálost komplexu charakteristickým způsobem ovlivňují substituenty R_1 a R_2 . Zvláště velké rozdíly se vyskytují mezi aromatickými a alifatickými mono- a disubstituovanými ligandy. Obecně mají větší konstanty stability dialkyl substituenty než diaryly, a diaryly jsou lepší než monosubstituované deriváty. Dlouhé alkylové zbytky způsobují svým kladným indukčním efektem výrazné zvýšení elektronové hustoty ve struktuře ligandu a na koordinačních centrech, zatímco aromatické substituenty jen mírně zvyšují elektronovou hustotu ve struktuře ligandu, a tedy vedou ke tvorbě slabších komplexů. Železo se neextrahuje u alkylderivátu thiomočoviny s **alkylem** větším, než je ethyl, za což může indukční efekt. Tento efekt ovlivňuje i kyselost NH skupiny, která negativně ovlivňuje rozpustnost jak ve vodné, tak v organické fázi. Spoluextrahované železo a další ne-platinové kovy lze z organické fáze dostat scrubbingem do 4M kyseliny sírové. U nižších alkylových zbytků se selektivita kompenzuje horším oddělením fází během separace nebo nízkou rozpustností chalátů v organické fázi. V článku [Konig, 1985] autoři zmiňují, že n-butyl nebo n-hexyl představují nejlepší alkyly, protože vykazují optimální separaci fází a velké rozdělovací poměry pro většinu kovů. Obecně separace deriváty thiomočoviny jdou v řadě drahých kovů palladium >> platina > ruthenium > osmium > rhodium > iridium. Více o derivátech thiomočoviny píší ve článku [Telmore, 2018], [Kumar, 2009]. [Konig, 1985], [Vest, 1989], [Masry, 2018]

Tepelná stabilita

Bezvodé komplexy thiomocoviny (diethyl, benzoyl) s kovy (mědí, niklem, platinou, palladiem, rutheniem) tají od 117 °C, začínají se rozkládat při 170 °C a při teplotách nad 195 °C dochází k odtržení diethylbenzamidu a začíná tvorba thiokyanatanů kovů. Při teplotách nad 300 °C se začnou thiokyanatany a kyanidy oddělovat, nakonec zbydou sulfidy kovů (mimo platinu, kde zbyde samotný kov, a ruthenium, kde je kromě kovu i jeho oxid rutheničitý). Samotná *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomocovina má bod tání na 99 °C, u jiných alkyl-derivátů thiomocoviny se bod tání snižuje s rostoucí délkou alkylů, což je vysvětleno snižující se mezimolekulárními přitažlivými silami s rostoucím volným objemem, který zaujímají delší alkylové zbytky. Termickou analýzou *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomocoviny bylo zjištěno, že se rozkládá při teplotách nad 143 °C, a končí při teplotě 374 °C. [Merdivan, 1999], [Merdivan, 1997], [Arslan, 2006]

Mikrobiologická aktivita

Podle článku [Arslan, 2006] deriváty thiomocoviny většinou nevykazují antibakteriální nebo fungicidní účinky. Přesto v článku [Plutín, 2014] acylderiváty thiomocoviny mohou mít tyto vlastnosti a i další – fungicidní, protivirové, antimikrobiální, fungicidní, antiparazitické, protitumorové a pesticidní účinky a to obzvlášť v komplexu s platinovými kovy. V rámci protitumorových účinků byl zkoumán cytotoxický efekt, při kterém byla zjišťována inhibice růstu rakovinových a somatických buněk, tedy co nejvyšší cytotoxicita vůči rakovinovým buňkám a nejnižší toxicita vůči somatickým. Nejnadějněji ze zkoumaných derivátů ze studie [Plutín, 2014] vypadá komplex palladnatých kationtů s *N,N*-diethyl-*N'*-furoylthiomocovinou spolu s trifenyfosfinem. Účinek plyne z interakce s deoxyribonukleovou kyselinou (dále jako DNA) buněk. Více lze o tématu zjistit například z článků [Saeed, 2010], [Arslan, 2009], [Alizada, 2023], [Solmaz, 2018] apod.

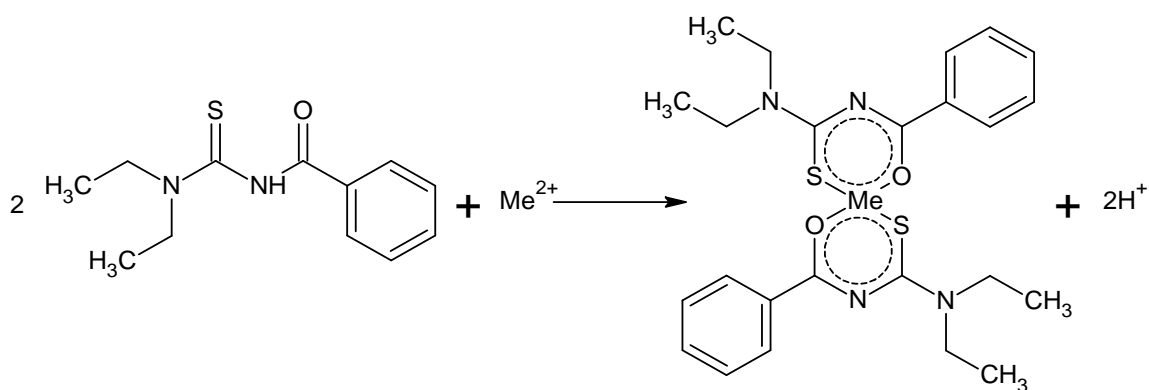
Na stránce [Biosynth] uvádějí, že toxicita *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomocoviny je významnější u nádorových buněk než u normálních, proto má protinádorové účinky. Principy potenciálního mechanismu uvádí každý autor velmi rozdílně. Zároveň *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomocovina může vázat kovy a tím může inhibovat enzymy. Taktéž se *N'*-

benzoyl-*N,N*-diethylthiomočovina může vázat na DNA. Zjištění detailního principu biologické aktivity stojí za další zkoumání.

Deriváty thiomočoviny

Nejslibnější deriváty thiomočoviny jsou *N*-pyrolidino-, *N,N*-dimethyl-, *N,N*-diethyl-, *N,N*-di-*n*-propyl-*N'*-benzoylthiomočoviny. I přestože tyto deriváty obsahují síru, vykazují nezvykle vysokou stabilitu vůči oxidaci oproti ostatním siřným činidlům. Zvláště toto vykazuje *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočovina spolu s odolností vůči hydrolyze. Taktéž poskytuje značnou selektivitu pro platinové kovy, a to i v maticích se silně interferenčními kovy. Komplex močoviny s kovem lze vidět na *obrázku 14*. Jedná se o zakřivený (ze studie [Plutín, 2014], jiní autoři uvádějí, že se jedná o čistě rovinný) planární komplex (v případě niklu, palladia, platiny, mědi, zároveň jsou tyto komplexy nejméně polární), s dalšími kovy se tvoří i osmistěnné komplexy (ruthenium, rhodium, osmium, iridium, zde se tvoří komplex kovu se třemi molekulami činidla) případně pravděpodobně čtyřstěnné (zinek a olovo). Během měření na ICP-OES (otická emisní spektrometrie, technika podobná jako ICP-MS (hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem)) mohou interferovat ionty vápníku, železa, zinku, mědi, manganu a kobaltu, případně se spolusrážet. [Alshana, 2011], [Schuster, 1990]

Železo netvoří extrahovatelné komplexy s *N'*-benzoyl-*N,N*-dimethylthiomočovinou v chloridovém systému. V přítomnosti jiných kovů a za vysoké koncentrace železa se železo může mírně koextrahovat a tato koextrakce s délkou alkylů. Lze ale jednoduše vymýt 3M kyselinou sírovou. [Degussa, 1984]

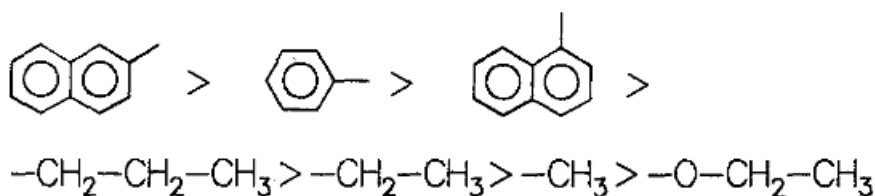


Obrázek 14 Rovnice tvorby komplexu *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny s kovem Me^{2+} (Pd^{2+} nebo Pt^{2+})

Podle článku [Schuster, 1990] mohou deriváty acylthiomočoviny tvořit stabilní barevné komplexy s velkým množstvím kovů (včetně použité *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny) například komplexy s železem jsou červené, s rutheniem hnědé, rhodiem, platinou a palladiem žluté. Tyto komplexy lze jednoduše extrahovat do nepolárních rozpouštědel (nejlépe do chloroformu, popř. toluenu), nebo mohou být separovány pomocí chromatografie. U ní pomáhá rozdílnost geometrie komplexů s kovy a jejich polarita, viz předchozí odstavec. [Schuster, 1990]

Acylový zbytek thiomočoviny má zásadní vliv na polaritu komplexu (tedy rozpustnost v nepolárních rozpouštědlech), na stabilitu komplexu a na deprotonaci NH skupiny, tudíž na kyselost ligandu, viz *obrázek 15*, kde zbytky dodávající vyšší elektronovou hustotu ochotněji odštěpí H^+ . Čím je kyselost vyšší, tím je komplex stabilnější, což lze vidět na *rovnici 13* s pomocí Le Chatelierova principu. Velmi dobré vlastnosti vykazuje fenylový zbytek, který je svými extrakčními vlastnostmi téměř stejný jako naftylový zbytek. [Schuster, 1990]

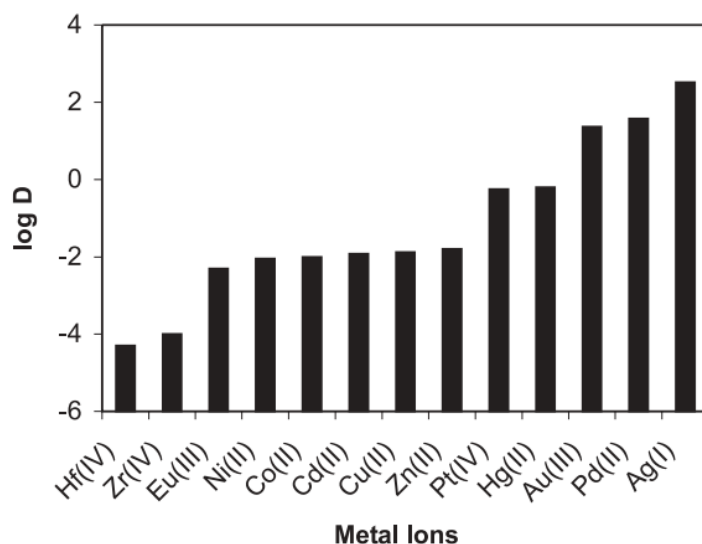
Odštěpení vodíku z NH skupiny potvrzuje i článek [Plutín, 2014], protože tento vodík chybí na spektrech komplexů infračervené spektroskopie (IR), zatímco na volném činidle vykazuje měřitelné vibrace této skupiny. Dále spektra 1H NMR (nukleární magnetická rezonance) předkládají tři soubory signálů – dva z vodíků zbytků (ethylů a fenyly) a jeden z NH skupiny (8,35 až 8,80 ppm). V komplexech pík vodíku z NH skupiny chybí. Současně se mění hybridizace dusíku z sp^3 na sp^2 , což značí tvorbu heterocyklu. [Plutín, 2014],



Obrázek 15 Porovnání stability komplexů v závislosti na acylovém zbytku na thiomočovíně [Schuster, 1990]

Jiné extrakční systémy

Pomocí naft-1-ylthiomočoviny se extrahuje stříbro kvantitativně v širokém rozmezí koncentrace kyseliny dusičné, extrakce je rychlá, rovnováhy je dosaženo už po několika minutách (systém 25 nM Ag^+ v 0,5M HNO_3 , 0,5mM naft-1-ylthiomočovina v chloroformu v grafu 5). Důvodem může být vysoká afinita „měkké“ (sirné) báze na „měkký“ stříbrný kation (teorie HSAB). Činidlo je selektivní ke stříbru vůči Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Pt^{4+} , Hf^{3+} a Eu^{3+} . Z pohledu rozpouštědla nastala kvantitativní extrakce jen v chloroformu nebo v methylisobutylketonu, přičemž byl zkoumán i toluen, benzen, cyklohexan a xylen (v těchto rozpouštědlech byla pozorována tvorba třetí fáze z důvodu nízké rozpustnosti činidla). Zpětná extrakce do nové vodné fáze byla umožněna s využitím 5% roztoku thiomočoviny v 0,5 kyselině chlorovodíkové s 0,5M kyselině ethylendiamintetraoctové při pH 5. [Khan, 2007]



Graf 5 Rozdělovací poměry kovů, 0,025mM Ag^+ v 0,5M HNO_3 , 0,5mM naft-1-ylthiomočovina v chloroformu [Khan, 2007]

Podobný extrakční systém založený na benzoylthioacetanilidu (chloridový systém) vykazuje extraktibilitu kovů klesajících v pořadí Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} . Železo není extrahováno pod pH 3, zatímco Pd^{2+} , Hg^{2+} a Au^{3+} se extrahují v širokém rozmezí pH. Taktéž klesá extrakce ve směru Au^{3+} , Pd^{2+} , Hg^{2+} . Stejně jako v případě *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny je zde poměr činidla ku kovu 2 : 1 u Pd^{2+} a Hg^{2+} v *n*-dekanu (zlato 1 : 1). Co^{2+} se v organické fázi pozvolna oxiduje a tím se dostává zpět do vodné fáze. Kinetika extrakcí je velmi rychlá, rovnováha nastává po deseti minutách. Vliv má zde keto-enol tautomerie, *N,N*-dibutylbenzoylthioacetamid se vyskytuje převážně v enol formě, zatímco

monosubstituované deriváty na dusíku jsou převážně v keto formě. Z pohledu rozpouštědla je výhodnější použití polárnějších rozpouštědel z pohledu rozpustnosti činidla a kinetiky extrakce. [Ludwig, 1982]

4 Praktická část

4.1 Seznam chemikálií a přístrojů

<i>N</i> ^c -benzoyl- <i>N,N</i> -diethylthiomočovina	BIOSYNTH Carbosynth	95+ %
Oktan-1-ol	SIGMA-ALDRICH Chromasolv, for HPLC	99+ %
Pentan-1-ol	Loba Chemiečistota	99+ %
Pentan-1-ol cyklohexanon	Lachema n. p. Brno	„čistý“
nitrobenzen	SIGMA-ALDRICH Chromasolv, for HPLC	99+ %
chlorbenzen	Lachema n. p. Brno	„p. a.“
Superčistá kyselina dusičná	SIGMA-ALDRICH	99,5+ %
Cu(NO ₃) ₂ · 3H ₂ O	ROTH, 69 %, ρ = 1,409 g/ml	ppb kvalita
Cd(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	ROTH	čistota 98+ %
Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	Lachema n. p. Brno	čistota 99+ %
Cr(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	Penta	čistota 99+ %
Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	Lachema n. p. Brno	„p. a.“
Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	Penta	čistota 98+ %
Ba(NO ₃) ₂	Fluka analytical	čistota 98+ %
AgNO ₃	Lachema n. p. Brno	čistota 99+ %
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₇ · 4H ₂ O	Penta	čistota 99,8+ %
NaNO ₃	Lachema n. p. Brno	„čistý“
neaktivní PUREX rafinát	Lachema n. p. Brno	čistota 99,8+ %
	FJFI (dříve připraven)	
Kruhově-vibrační třepačka	Heidolph Multi REAX	
Kruhová třepačka	GFL 3005	
Váhy	Anselma-Industrie (SA210D)	
Demi-stanice	Millipore Direct-Q UV 3	
ICP-MS	Agilent 7500a	
Centrifuga	Hettich EBA 20	

4.2 Metodologie

Pozornost byla zaměřena na extrakční vlastnosti systémů obsahujících *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočovinu ($M_r = 236,34$). Výběr tohoto činidla se zvolil proběhl na základě slibných výsledků extrakce *d*-kovů z rafinátu. Důvody studia těchto kovů jsou popsán v kapitole *Extrakce drahých kovů z VJP* a více o extrakčním činidlu je napsáno v kapitole *Extrakční systémy s N'-benzoyl-N,N-diethylthiomočovinou*. Jelikož se kovy ve VJP vyskytují společně s dalšími prvky, studovalo se chování těchto *d*-kovů společně ve směsi s ostatními prvky v simulantu neaktivního PUREX rafinátu (dále jen rafinát). Jelikož se zkoumají neradioaktivní formy těchto prvků, a to ve složité matrici, nelze využít citlivých metod založených na detekci ionizujícího záření. Lze využít stanovení prvků s využitím ICP-MS. Za rozpouštědlo se zvolil oktan-1-ol jakožto jedno z nejstabilnějších rozpouštědel. Pro lepší porovnání s článkem [Bottorff, 2016] byl zkoumán i pentan-1-ol. Jako příklad ketonického rozpouštědla byl zvolen cyklohexanon a za aromatická nitrobenzen a chlorbenzen.

Veškeré experimenty probíhaly za laboratorní teploty a tlaku.

K experimentu se použil zmíněný neaktivní simulant PUREX rafinátu, složení je uvedeno v *tabulce 5*. Rafinát se nachází v prostředí 2M kyseliny dusičné. Složení rafinátu se lehce mění v závislosti na použité literatuře, například z [Kaufholz, 2017] je uvedeno v *tabulce 6*, nebo [Lange, 2017] *tabulka 7*. Vyšší koncentrace sodíku a železa vychází ze způsobu vedení procesu PUREX a také z čištění organické fáze. Železo se používá k redukci různých oxidačních stupňů plutonia na plutoničité kationty. Sodík se do rafinátu dostává například z dusitanu sodného při oxidaci plutonia. [Wilden, 2011]

Tabulka 5 Zastoupení prvků v PUREX rafinátu [g/l] v 2M HNO₃

prvek	koncentrace [mg/l]	prvek	koncentrace [mg/l]	prvek	koncentrace [mg/l]
Fe	1900	La	250	Eu	36
Na	1600	Pr	240	Gd	21
Nd	780	Sr	180	Cu	20
Zr	730	Sm	160	Cd	17
Mo	690	Te	110	Ag	12
Ce	580	Cr	96	Sn	11
Cs	540	Y	94	Se	10
Ru	450	Rh	80	Sb	4
Ba	280	Rb	66	Al	2
Pd	260	Ni	47		

Tabulka 6 Zastoupení prvků v rafinátu [mg/l] v 2M HNO₃ [Kaufholz, 2017]

prvek	koncentrace [mg/l]	prvek	koncentrace [mg/l]	prvek	koncentrace [mg/l]
Y	79	Ag	11	Re	59
La	214	Al	2	Rh	72
Ce	482	Ba	259	Ru	355
Pr	189	Cd	22	Sb	3
Nb	860	Cr	94	Se	35
Sm	144	Cs	499	Sn	0,1
Eu	29	Cu	19	Sr	161
Gd	41	Fe	1900	Te	116
Na	1600	Mo	658	Zr	382
Ni	45	Pd	204		

Tabulka 7 Zastoupení prvků v rafinátu v 2M koncentraci HNO₃ [Lange, 2017]

prvek	koncentrace [mg/l]	prvek	koncentrace [mg/l]	prvek	koncentrace [mg/l]
Se	29	Mo	729	Cs	623
Fe	2305	Ru	423	Ba	301
Cr	109	Rh	104	La	298
Ni	63	Pd	226	Ce	709
Cu	25	Ag	21	Pr	269
Rb	71	Cd	25	Nd	821
Sr	218	Sn	2	Sm	161
Y	110	Sb	7	Eu	46
Zr	984	Te	129	Gd	52

Pumpa přístroje ICP-MS byla nastavena na průtokovou rychlost 0,3 rps, nabírání 45 sekund, čas stabilizace na 1 minutu, k vyplachování průtokovou rychlost 0,05 rps s nabíráním 10 sekund (k vyplachování ze zásobní lahve) a na průtokovou rychlost 0,3 rps s nabíráním 60 sekund (k vyplachování z vialky). Výkon plazmatu činí 1550 W, průtok nosného plynu 1,12 litrů za minutu, rychlost nabírání vzorku do zmlžovače 0,3 rps, nebyl použit kolizní plyn, u vzorků je nastaven stabilizační čas na 5 sekund, opakování 3 s celkovým časem 94,7 sekund, stabilizační čas 5 vteřin, u všech měřených prvků činí integrační čas 0,1 sekund za stupeň, 0,3 sekund na jedno hmotnostní číslo, detektor v automatickém režimu. Z píku signálu o Gaussově rozdělení jsou vybrány tři nejvyšší píky.

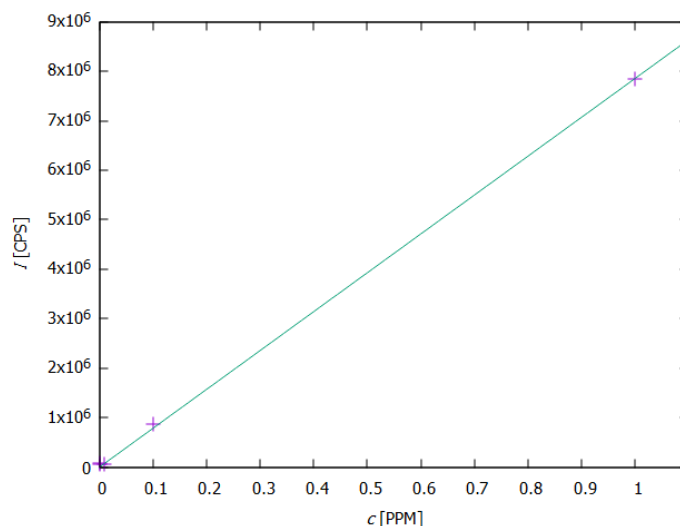
4.2.1 Kalibrace

Cílem kalibrací bylo zjistit, zda se měřené koncentrace (četnosti impulzů) nachází v lineárním rozsahu měření přístroje, a tedy zda lze extrapolovat a naměřené četnosti považovat za úměrné koncentracím. Zároveň kalibrace sloužila jako ukazatel přesnosti přípravy vzorků (přesnost pipetování atp.). Kalibrace proběhla jen pro vybrané kovy (pro kalibrace drahých platinových kovů nebyly k dispozici zásobní chemikálie) s uvedením vybraných grafů. Kalibrační vzorky byly připravovány vždy s desetinásobným ředěním.

Kalibrace experimentu Dlouhodobá kinetika

Stanovení hliníku nabývalo platnosti v rozsahu koncentrací 1 až 0,01 ppm, viz *graf 6*. Všechny měřené vzorky hliníku se vyskytovaly na spodní hranici četností kalibrace. Tato koncentrace se nacházela v oblasti blanku u detekčního limitu, protože vyšší koncentrace hliníku se nepodařila změřit ani ve standardním vzorku PUREX rafinátu. Předpis kalibrační křivky hliníku je v *rovnici 1*, $R^2 = 0,9999$.

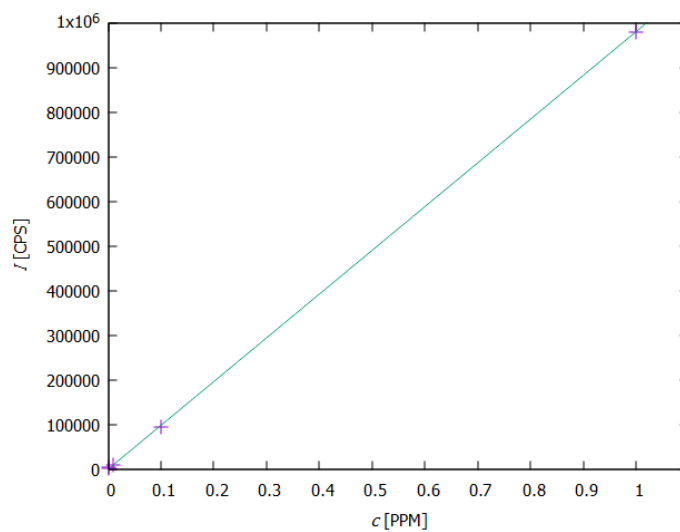
$$I_{Al} = (785 \pm 9) * 10^4 * c + (1 \pm 41960) \quad (11)$$



Graf 6 Kalibrační závislost hliníku

Kalibrační závislost molybdenu platila ve stejném rozsahu jako u hliníku, tj. od 1 ppm do 0,01 ppm. Všechny měřené vzorky se nacházely v tomto lineárním rozmezí. Předpis kalibrační křivky je uveden v *rovnici 2*, čemuž přísluší *graf 7*. $R^2 = 0,9999$.

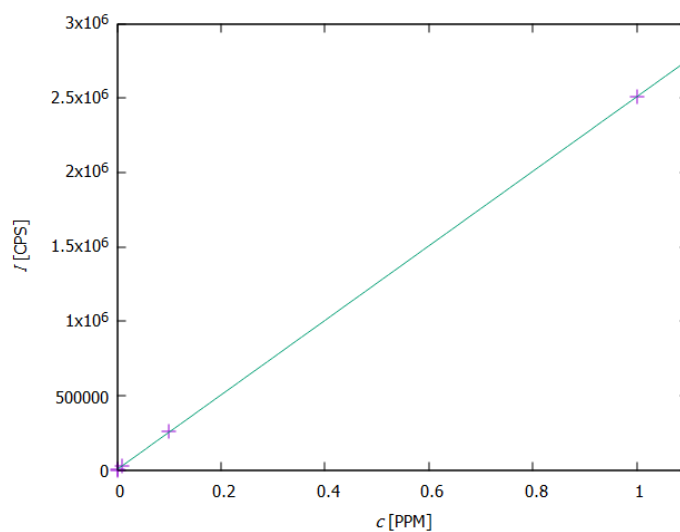
$$I_{Mo} = (980 \pm 4) \cdot 10^3 \cdot c + (50 \pm 1763) \quad (2)$$



Graf 7 Kalibrační závislost molybdenu

Kalibrační závislost stříbra platila o řád níže než předchozí dva kovy, tedy od 1 ppm do 0,001 ppm. Všechny měřené vzorky se nacházely v tomto lineárním rozmezí. Předpis kalibrační křivky stříbra je uveden v rovnici 3, $R^2 = 0,9999$. Regrese je uvedena v grafu 8.

$$I_{Ag} = (2504 \pm 6) \cdot 10^3 \cdot c + (4291 \pm 2571) \quad (3)$$

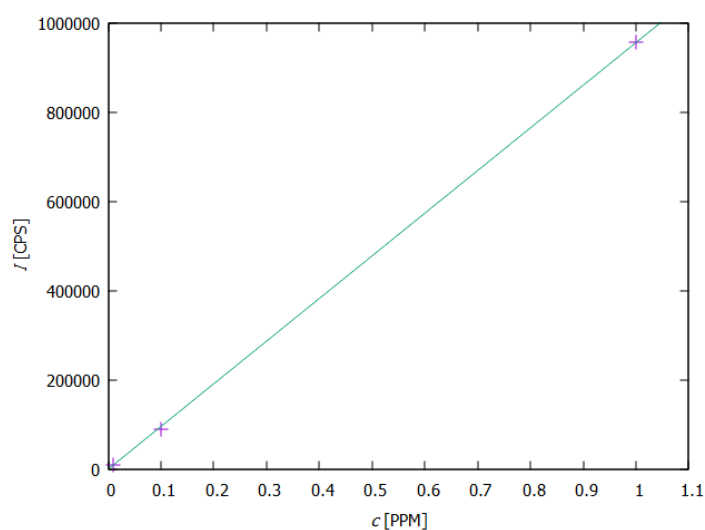


Graf 8 Kalibrační závislost stříbra

Kalibrace experimentu s Nízkými koncentracemi

Proběhla kalibrace pro molybden a stříbro. Závislost molybdenu (*graf 9*) vychází lineárně v rozsahu od 1 ppm ($9,5 \cdot 10^5$ CPS) do 0,01 ppm (8870 CPS), u nižších koncentrací se pohybuje v oblasti pozadí. Předpis přímky v *rovnici 4*, $R^2 = 0,99997$.

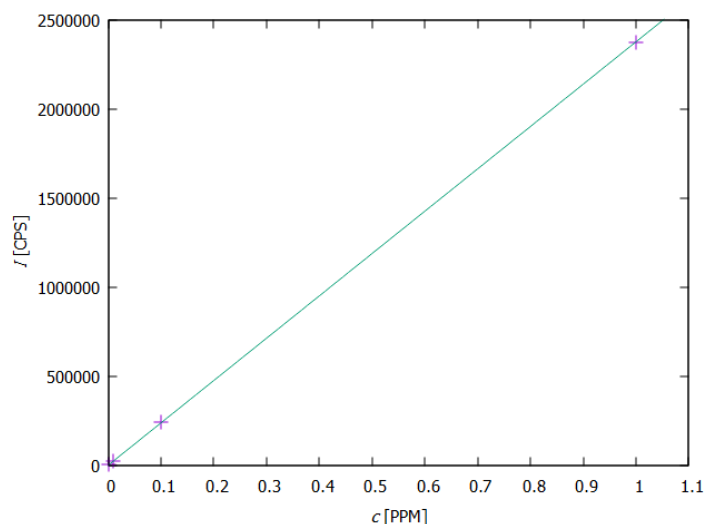
$$I_{Mo} = (955 \pm 8) \cdot 10^3 \cdot c + (1 \pm 4600) \quad (4)$$



Graf 9 Kalibrační závislost molybdenu

Obdobně se postupovalo u stříbra, zde byl přijatelný rozsah ještě o řád níže, tj. pohybuje se od 1 ppm ($2 \cdot 10^6$ CPS) do 0,001 ppm (2850 CPS), viz *graf 10*. Předpis viz *rovnice 5*, $R^2 = 0,99999$.

$$I_{Ag} = (237 \pm 4) \cdot 10^3 \cdot c + (1 \pm 2027) \quad (5)$$



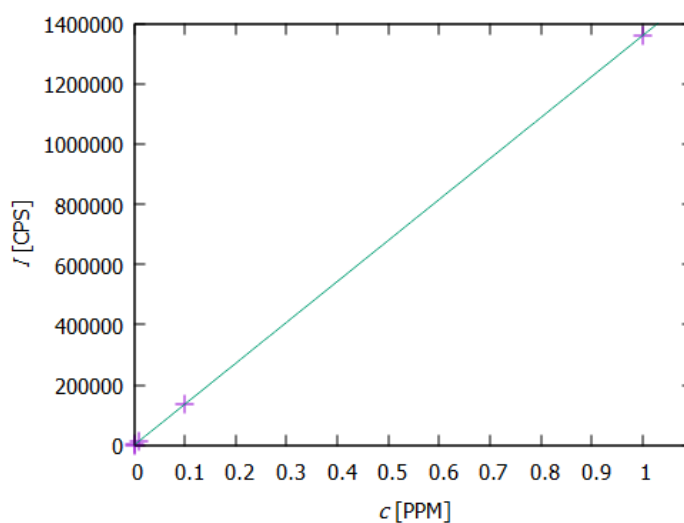
Graf 10 Kalibrační závislost stříbra

Všechny měřené vzorky se nachází v platném kalibračním rozmezí.

Kalibrace experimentu s Různými rozpouštědly i experimentů Vliv kyseliny dusičné a Vliv dusičnanových aniontů

Platné stanovení niklu nabývalo platnosti v rozsahu koncentrací 1 ppm až 1 ppb. Kalibrační křivka je v grafu 11. Všechny měřené vzorky se vyskytovaly v tomto rozmezí. Předpis kalibrační křivky niklu je v rovnici 6, $R^2 = 0,9999$.

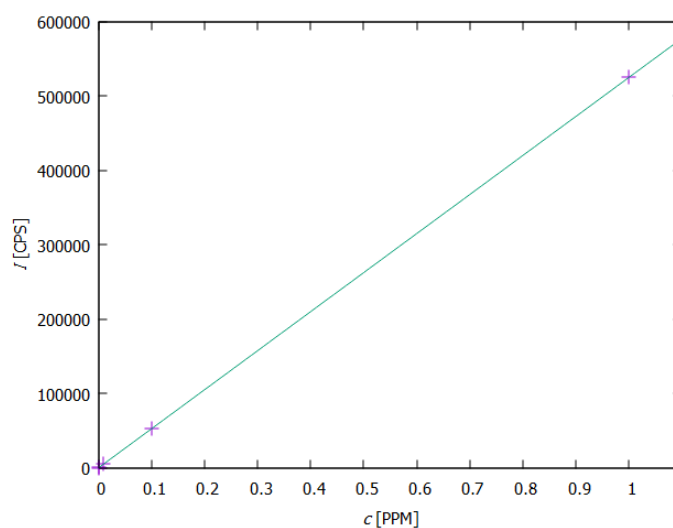
$$I_{Ni} = (13590 \pm 7) \cdot 10^2 \cdot c + (1 \pm 347) \quad (6)$$



Graf 11 Kalibrační závislost niklu

I přes platnou kalibraci nebyla u mědi vynesena kalibrační závislost, protože množství mědi ve standardech nedostačovalo na její stanovení ve všech vzorcích. Platné stanovení kadmia platilo od 1 ppm do 1 ppb, přičemž všechny měřené vzorky se vyskytovaly v tomto rozmezí. Předpis kalibrační křivky kadmia je uveden v rovnici 7, $R^2 = 0,9999$ a kalibrační křivka je vykreslena v grafu 12.

$$I_{Ni} = (524721 \pm 201) \cdot c + (1 \pm 90) \quad (7)$$



Graf 12 Kalibrační závislost kadmia

4.2.2 Pilotní experiment

Vodná fáze obsahovala 1 ml PUREX rafinátu. Za rozpouštědlo se zvolil oktan-1-ol jakožto jedno z nejstabilnějších rozpouštědel a pentan-1-ol pro srovnání s článkem [Bottorf, 2016] s lišící se koncentrací extrakčního činidla *N*'-benzoyl-*N,N*-diethylthiomocoviny: 0,005 M; 0,025 M a 0,05 M. Vzorky byly kontaktovány na kruhově-vibrační třepačce po dobu 1 hodiny při 1600 RPM. Ředění 10 μ l vzorku v 10 ml 2% kyseliny dusičné se vybralo pro dosažení blízké hodnoty ke střední hodnotě mezi detekčními limity přístroje. Stejně se postupovalo u standardního vzorku, který obsahoval jen 10 μ l PUREX rafinátu v 10 ml 2% kyseliny dusičné. Po kontaktování fází se vzorky centrifugovaly 5000 RPM po dobu pěti minut. Vybrané *s* a *p*-prvky byly zařazeny z důvodu, že jsou obsaženy v rafinátu a mohou interferovat, v přítomnosti většího množství kovů. Všechny rozdělovací poměry ve všech

experimentech byly vypočteny na základě naměřených četností impulzů daného prvku podle rovnice 10. Podobně bylo postupováno u dalších veličin popisující extrakce.

4.2.3 Krátkodobá kinetika

V první části se určovala rozpustnost *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny v oktan-1-olu. Navážka 0,0093 g *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny se rozpustila v 300 μ l oktan-1-olu, do něhož se přidávalo po 20 μ l při laboratorní teplotě 16 °C.

Druhá část proběhla podobně jako u *Pilotního experimentu* – extrakční podmínky kromě doby kontaktování se shodují s předchozím experimentem, tj. vodná fáze v podobě PUREX rafinátu, organická fáze oktan-1-ol s přídavkem 0,025M *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny, kontaktování na kruhově-vibrační třepačce při 1600 RPM po dobu 0,5; 1; 3; 5; 6,5 hodin. Po kontaktování fází se vzorky centrifugovaly 5000 RPM po dobu pěti minut. Standardní vzorek obsahoval jen 10 μ l PUREX rafinátu v 10 ml 2% kyseliny dusičné. Slepé vzorky obsahující jen 2 % kyseliny dusičné.

4.2.4 Vybrané kovy

Vodná fáze se skládá z 2M kyseliny dusičné s obsahem mědi, železa, kadmia, chromu, niklu, hliníku a barya v podobě jejich dusičnanů (hydrátů) o hmotnostní koncentraci kovů blízkých jejich koncentracím v PUREX rafinátu. Hliník, a baryum byly zařazeny z důvodu, že vykazovali v předchozím experimentu odchylky, zároveň jsou obsaženy v rafinátu a mohou interferovat, v přítomnosti většího množství kovů. Spolu s organickou fází tvořenou 0,025M *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočovinou v oktan-1-olu se vzorky třepaly po dobu jedné hodiny při 1600 RPM na kruhově-vibrační třepačce. Po kontaktování fází se vzorky centrifugovaly 5000 RPM po dobu pěti minut.

4.2.5 Experiment s užitím pentan-1-olu

Vzorky se kontaktovaly po dobu jedné hodiny při 1600 RPM na kruhově-vibrační třepačce. Organickou fází tvořil pentan-1-ol (výrobce Loba chemie) s koncentrací *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny 0,05; 0,025; 0,005 M. Vodnou fází představoval přefiltrovaný

(velikost pórů 0,45 μm) PUREX rafinát. Po kontaktování fází se vzorky centrifugovaly 5000 RPM po dobu pěti minut. Za účelem hlubšího pochopení extrakčních systémů bylo zvoleno, že se v dalších experimentech zkoumala extrakce samotných rozpouštědel.

4.2.5 Dlouhodobá kinetika

Vodná fáze se skládá z přefiltrovaného PUREX rafinátu (velikost pórů 0,45 μm), organická z pentan-1-olu (výrobce Lachema), nebo oktan-1-olu s koncentrací extrakčního činidla 0,1; 0,05; 0,025; 0,005 a 0 M. Doba kontaktování na kruhové třepačce trvala 20 až 144 hodin (6 dní) na 250 RPM. Po kontaktování fází se vzorky centrifugovaly 5000 RPM po dobu pěti minut. Vyhotovení kalibračních vzorků v rozsahu od 1 ppm do 0,1 ppb vedlo k ověření platnosti měření. Ke stanovení rozpustnosti se navážka 0,0877 g *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny rozpustila v 2,4 ml pentan-1-olu s krokem 100 μl .

4.2.6 Nízké koncentraceme

Vodná fáze byla složena z přefiltrovaného PUREX rafinátu (0,45 μm filtr), organická z oktan-1-olu s proměnnou koncentrací extrakčního činidla: 5; 1; 0,5; 0,1; 0 mM. Doba kontaktování na kruhově-vibrační třepačce byla 1 hodina na 1600 RPM při laboratorní teplotě. Po kontaktování fází se vzorky centrifugovaly 5000 RPM po dobu pěti minut. K ověření platnosti měření byly použity kalibrační vzorky v rozsahu od 1 ppm do 0,1 ppb z *experimentu Dlouhodobá kinetika*. Dále byly připraveny vzorky čistého oktanolu bez extrakčního činidla pro studium extrakce kovů samotným rozpouštědlem (a to ke srovnání s čistým rafinátem).

4.2.7 Různá rozpouštědla

V *tabulce 8* jsou vypsána množství *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny, která byla rozpuštěna v příslušných objemech rozpouštědel. Dále jsou přiložena množství přídatků rozpouštědla za účelem určení chyby.

Tabulka 8 Množství rozpuštěné *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny v příslušných objemech rozpouštědel s jejími přísádky

Rozpouštědlo	m [g]	V [ml]	Přídavek po [ml]
cyklohexanon	0,0428	0,35	0,5
nitrobenzen	0,0431	0,25	0,5
chlorbenzen	0,0723	0,40	0,5

Experiment zkoumal extrakční systémy s použitými rozlišnými rozpouštědly – cyklohexanon, nitrobenzen a chlorbenzen s variabilní koncentrací *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny 0,1; 0,05; 0,025; 0,005 a 0,001 M. Mimo to zjišťoval i rozpustnost *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny v daných rozpouštědlech a jejich extrakci bez činidel. Vodná fáze byla složena z přefiltrovaného PUREX rafinátu (0,45 μm filtr). Doba kontaktování činila hodinu při 1600 RPM v kruhově-vibrační třepačce. Před měřením byly všechny vzorky centrifugovány 5000 RPM po dobu pěti minut. Ze vzorků se odebíralo 10 μl pro analýzu.

4.2.8 Vliv kyseliny dusičné

Experiment se uskutečnil za účelem prozkoumat vliv kyseliny dusičné na extrakci kovů. Pro tento účel bylo ve vzorcích zkoumáno širší rozpětí kovů. Byly připraveny vzorky s koncentrací kyseliny dusičné 0,02; 0,1; 0,5 a 1 M. Nejnížší koncentrace kyseliny je omezena limitem tvořeným přísádkem rafinátu. Přídavek rafinátu do vodné fáze byl zvolen tak, aby mohl být dostatečně zředěn a daným zředěním mohla být doplněna kyselina dusičná. Přídavek rafinátu vždy činil 10 μl doplněný na 1 ml demineralizovanou vodou (18,2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$) spolu s 10M kyselinou dusičnou. Jelikož zde byla nižší koncentrace kovů než v předchozích experimentech, tak pro měření vzorků po kontaktování bylo vždy odebráno 100 μl k měření (místo předchozích 10 μl), které byly doplněny do 10 ml 2% HNO_3 . Za vodnou fázi byl zvolen oktan-1-ol s koncentrací *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny 0,025 M. Všechny vzorky měly bezbarvé fáze před i po kontaktování. Podmínky kontaktování a centrifugování byly stejné jako v předchozím *experimentu s Různými rozpouštědly*.

4.2.9 Vliv dusičnanových aniontů

Všechny podmínky se shodují s předchozím experimentem *Vliv kyseliny dusičné* kromě přísádku dusičnanu sodného do vzorků za účelem dosažení konstantní koncentrace

dusičnanů (a lze říci že i iontové síly) pro všechny vzorky. Stejně tak se liší standardní vzorek, který je připraven z 0,99 ml demineralizované vody ($18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) s 0,01 ml rafinátu a 0,0833 g dusičnanu sodného. Z tohoto vzorku bylo opět odpipetováno 100 μl k měření (po doplnění do 10 ml).

4.3 Příprava vzorků pro měření na ICP-MS

Pro správnost měření na přístroji ICP-MS se vyžaduje aby koncentrace analytu byla menší než 10 ppm (10 mg/kg – lze aproximovat jako mg analytu na litr rozpouštědla). Tato podmínka platí i pro součet jednotlivých složek ve vzorku v případě složitější matrice. V *tabulce 6* lze vidět, že nejvyšší koncentraci zaujímá železo o 1900 ppm (1,9 g/l). Pro železo se musí ředit vzorek rafinátu minimálně 200 \times , ale jelikož se v rafinátu nachází ještě další prvky, je vhodné ředit rafinát minimálně 1000 \times , aby součet koncentrací nedal sumární koncentraci 10 ppm. Všechny vzorky se ředily 2% kyselinou dusičnou připravenou odměřením 21,0 ml superčisté 69% kyseliny dusičné ($\rho = 1,41 \text{ g/ml}$, $M_r = 63,01$) do odměrné baňky, která se doplnila na 1 litr demineralizovanou vodou ($18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$). Většina vzorků se vzhledem k ředění připravila odpipetováním 10 μl vodné fáze (většinou složené z PUREX rafinátu nebo kalibračních roztoků) do 10 ml 2% roztoku kyseliny dusičné v uzavíratelných kónických 15ml měřicích zkumavkách. V experimentu *Vliv kyseliny dusičné* a *Vliv dusičnanových aniontů* se provedl odběr 100 μl doplněných na 10 ml z důvodu nízké koncentrace analytů způsobené ředěním. Díky ředění bylo možné do roztoků přidat kyselinu dusičnou nebo dusičnany.

4.4 Veličiny popisující extrakci

Nejdůležitější ukazatel přenosu studované látky z vodné fáze do organické fáze v kapalinové extrakci představuje bezrozměrná veličina, která se nazývá rozdělovací poměr D . Rovněž se označuje jako distribuční koeficient, Nernstův rozdělovací koeficient atp. Rozdělovací poměr je (celková) koncentrace studované látky v organické fázi c_{org} podělená (celkovou) koncentrací téže látky ve vodné fázi c_{vod} . S rostoucím rozdělovacím poměrem stoupá množství látky, které přejde do organické fáze. Jelikož na využitém ICP-MS nelze měřit organické vzorky, musí se měřit úbytek koncentrace ve vodné fázi, viz *rovnice 8*.

$$c_{org} = c_{celk} - c_{vod} \quad (8)$$

Výpočet rozdělovacího poměru definuje rovnice 9 včetně upravení do tvaru vzorce bez c_{org} , kde c_{celk} je celková koncentrace studované látky ve standardu, tedy koncentrace studované látky (ve vodné fázi) před kontaktováním fází.

$$D = \frac{c_{org}}{c_{vod}} = \frac{c_{celk} - c_{vod}}{c_{vod}} \quad (9)$$

Rozdělovací poměr představuje poměr koncentrací, a proto lze aproximovat, že rozdělovací poměr se rovná naměřené četnosti impulzů daného prvku za předpokladu, že je vztah četnosti na koncentraci lineární se zanedbatelným posunem (úsekem), viz rovnice 10. Od všech četností se musí odečíst hodnota četnosti pozadí I_{poz} . Četnosti pozadí v čitateli výrazu se odečtou.

$$D \approx \frac{I_{celk} - I_{vod}}{I_{vod} - I_{poz}} \quad (10)$$

Četnost standardu I_{celk} označuje (aritmeticky) průměrnou naměřenou četnost impulzů studovaného prvku ve standardu zmenšenou o četnost prvku v blanku (neboli pozadí kterou tvoří 2% kyselina dusičná). Stejným způsobem je četnost prvku ve vodné fázi po kontaktování I_{vod} zmenšená o četnost daného prvku v blanku I_{poz} .

K výpočtu odchylky byl použit zákon o šíření chyb. Pokud veličina y závisí na x_1 až x_n proměnných s odchylkami σ_{x_i} , pak celková odchylka σ_y se vypočítá podle rovnice 11.

$$\sigma_y = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \sigma_{x_i} \right)^2} \quad (11)$$

Jelikož se četnost impulzů prvku ve standardu $\sigma_{I_{celk}}$ měří vícekrát s jednotlivými odchylkami σ_{I_i} , tak se průměrná odchylka celkové četnosti prvku vypočítala podle rovnice 12, která byla odvozena dosazením definice aritmetického průměru do zákona o šíření chyb (rovnice 11) Výsledky měření z ICP-MS dodávají relativní směrodatné odchylky (v procentech), které se přepočítají na absolutní po vynásobení relativních odchylek

příslušnými četnostmi podělené 100 (%). Všechny výsledky opakovaných měření se prověřily Dean-Dixonovým testem odlehklých výsledků.

$$\sigma_{I_{celk}} = \frac{1}{n} \sqrt{\sum_{i=1}^n (\sigma_{I_i})^2} \quad (12)$$

Maximální stanovitelná četnost impulsu vzorku závisí na odchylce píku standardu, u kterého se nachází. Aby pod 5 % výsledků četností vzorků spadalo do píku signálu standardu, je odchylka standardu vynásobena konstantou 3,290. Jelikož jde o párové měření (četnost standardu mínus četnost blanku) je přidána navíc konstanta $\sqrt{2}$. Při použití výpočtu minimálního rozdělovacího poměru v rovnici 13 se získal za použití meze stanovitelnosti *LOQ* (limit of quantification) po dosazení do rovnice 10.

$$D_{min} = \frac{I_{celk} - I_{poz} - (I_{celk} - I_{poz} - 3,290\sqrt{2} \sigma_{I_{celk}})}{I_{celk} - I_{poz} - 3,290\sqrt{2} \sigma_{I_{celk}}} \quad (13)$$

$$D_{min} \approx \frac{4,653 \sigma_{I_{celk}}}{I_{celk} - I_{poz} - 4,653 \sigma_{I_{celk}}} \quad (13)$$

Obdobně se získal maximální rozdělovací poměr D_{max} v rovnici 14 s použitím minimální stanovitelné četnosti vzorku nacházející se hodnotou nad nulovou četností. Stanovení D_{max} má smysl i pro případ, kdy je signál vzorku nižší, než je signál blanku, tedy když organická fáze extrahuje velmi účinně. [Plzák, 2011], [Němec, 2020]

$$D_{max} = \frac{I_{celk} - I_{poz} - (3,290\sqrt{2} \sigma_{I_{poz}})}{3,290\sqrt{2} \sigma_{I_{poz}}} \approx \frac{I_{celk} - I_{poz} - 4,653 \sigma_{I_{poz}}}{4,653 \sigma_{I_{poz}}} \quad (14)$$

Další veličinou udávající míru přenosu zkoumané látky do organické fáze je procento extrakce %*E*, tedy kolik procent látky přešlo do organické fáze, tedy bylo extrahováno. Procento extrakce závisí na rozdělovacím poměru, ze kterého lze jednoduše procento extrakce odvodit a spočítat, viz rovnice 15. Uvedený vztah platí pro poměr objemu organické fáze ku vodné fázi 1 : 1.

$$\%E = \frac{D}{D+1} 100 \% \quad (15)$$

Ze zákona o šíření chyb (rovnice 11) lze vypočítat odchylku rozdělovacího poměru, jak uvádí rovnice 16 a 17, kde $\sigma_{I_{vod}}$, $\sigma_{I_{celk}}$ a $\sigma_{I_{poz}}$ představují odchylky četností studované látky ve vodné fázi, ve standardu, respektive v blanku. Odchylka je určena na $1 \cdot \sigma$ a vychází z naměřených relativních směrodatných odchylek četností přepočítaných na absolutní směrodatné odchylky.

$$\sigma_D = \sqrt{\left(\frac{\partial D}{\partial I_{celk}}(\sigma_{I_{celk}})\right)^2 + \left(\frac{\partial D}{\partial I_{vod}}(\sigma_{I_{vod}})\right)^2 + \left(\frac{\partial D}{\partial I_{poz}}(\sigma_{I_{poz}})\right)^2} \quad (16)$$

$$\sigma_D = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{I_{celk}}}{I_{vod} - I_{poz}}\right)^2 + \left(\frac{I_{poz} - I_{celk}}{(I_{vod} - I_{poz})^2}(\sigma_{I_{vod}})\right)^2 + \left(\frac{I_{celk} - I_{vod}}{(I_{vod} - I_{poz})^2}(\sigma_{I_{poz}})\right)^2} \quad (17)$$

$$\sigma_D = \frac{1}{I_{vod} - I_{poz}} \sqrt{\left((\sigma_{I_{celk}})^2 + \left(\frac{I_{poz} - I_{celk}}{I_{vod} - I_{poz}}(\sigma_{I_{vod}})\right)^2 + (D\sigma_{I_{poz}})^2\right)} \quad (17)$$

K určení rozpustnosti v molech na litr lze využít rovnici 18, respektive 20 v gramech na mililitr. Ze zákona o šíření chyb byly vypočítány chyby (rovnice 19 a 21) příslušných koncentrací s využitím nejmenšího přídatku rozpouštědla σ_V . Chyba hmotnosti je zanedbatelná vůči chybě objemu, proto nebyla do vzorců započtena (chyba vážení je v řádu setin miligramu).

$$c_{rozp, \text{molární}} = \frac{m}{MV} \text{ mol/l} \quad (18)$$

$$\sigma_{c_{rozp, \text{molární}}} = \frac{m}{MV^2} \sigma_V \quad (19)$$

$$c_{rozp, \text{hmotnostní}} = \frac{m}{V} \text{ g/ml} \quad (20)$$

$$\sigma_{\text{crozp,hmotnostni}} = \frac{m}{V^2} \sigma_V \quad (21)$$

4.5 Výsledky a diskuze

4.5.1 Extrakce čistými rozpouštědly

Pro zjištění, zda samotná rozpouštědla extrahují kovy i bez jakékoliv koncentrace extrakčního činidla se zkoumala extrakce čistým rozpouštědlem (v prvním případě se jednalo o oktan-1-ol a pentan-1-ol při nejdelší dobou kontaktování – 6 dnů). Měřila se extrakce molybden, ruthenia, rhodia, palladia, stříbra a kadmia. Nejvyšší extrakce byla pozorována u palladia ($D = 0,64 \pm 0,02$ v pentan-1-olu, $1,44 \pm 0,02$ v oktan-1-olu) a ruthenia ($D = 0,50 \pm 0,01$ v pentan-1-olu, $0,18 \pm 0,01$ v oktan-1-olu). Molybden se extrahoval jen lehce ($0,25 \pm 0,01$, resp. $0,114 \pm 0,004$). Rhodium, stříbro a kadmium se neextrahují (D pod D_{min}).

Stejným způsobem se odehrál i *experiment s nízkými koncentracemi*, kde se měřily molybden, ruthenium, rhodium, palladium a stříbro. Rhodium a stříbro se neextrahovaly na rozdíl od molybden, ruthenia a palladia s rozdělovacími poměry $0,175 \pm 0,003$; $0,23 \pm 0,01$, respektive $0,193 \pm 0,002$.

V *experimentu s různými rozpouštědly* bylo zkoumáno větší rozpětí kovů při jejich extrakci do cyklohexanonu, nitrobenzenu a chlorbenzenu. Žádný z kovů nebyl významně extrahován kromě ruthenia v cyklohexanonu ($D = 1,44 \pm 0,03$) a palladia v cyklohexanonu ($D = 8,0 \pm 0,2$) a taktéž v chlorbenzenu ($D = 32,4 \pm 0,7$). Příčinou takto vysoké hodnoty rozdělovacího poměru u chlorbenzenu může být degradace (hydrogenace) organické fáze, kterou katalyzuje palladium, které následně přechází ve formě chloridokomplexů do organické fáze. [Aramendía, 2001]

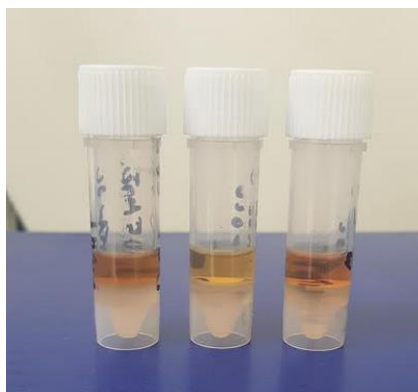
4.5.2 Pilotní experiment

Cílem prvního experimentu bylo prozkoumat orientační extrakční vlastnosti prvků obsažených v PUREX rafinátu pro extrakci do organické fáze s obsahem *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny 0,005 M, 0,025 M a 0,05 M. V následující *tabulce 9* lze vidět rozdělovací poměry prvků, které se prokazatelně extrahovaly.

Tabulka 9 Rozdělovací poměry prvků v závislosti na koncentraci N'-benzoyl-N,N-diethylthiomočoviny v oktan-1-olu, PUREX rafinát, 1600 RPM po dobu 1 hodiny

c [M]	95 Mo	101 Ru	105 Pd
0,050	0,15 ± 0,02	0,21 ± 0,01	69,3 ± 1,1
0,025	0,10 ± 0,01	0,16 ± 0,01	63,6 ± 1,1
0,005	0,13 ± 0,01	0,18 ± 0,01	3,41 ± 0,04

Hnědá barva původní vodné fáze přešla do organické u všech vzorků, viz *obrázek 16*. Vzorek s prostřední koncentrací *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny měl nejsvětlejší barvu, čemuž odpovídali i nižší hodnoty rozdělovacích poměrů. Po několika dnech organická fáze u všech vzorků ztmavla do odstínu černé, což naznačuje změny v organické fázi. Možná vysvětlení jsou uvedena níže v *experimentu Dlouhodobá kinetika*.



Obrázek 16 Vzorky (zleva) 0,05; 0,025; 0,005 M N'-benzoyl-N,N-diethylthiomočoviny v oktan-1-olu po hodině kontaktování při 1600 RPM

Způsob měření v základním režimu se volil tak, aby docházelo k co nejmenším interferencím. Ukázalo se, že u většiny prvků, u sodíku, chromu, železa, stroncia, yttria, zirkonia, kadmia, antimonu, telluru, cesia a u lanthanoidů, nedosahoval rozdělovací poměr na minimální stanovitelný rozdělovací poměr. U vybraných kovů (hliníku, chromu, železa, barya a kadmia) se provedla kalibrace pro srovnání, tedy pro zjištění absolutní koncentrace.

Kalibrace nevykazovala souvislý trend kromě chromu a kadmia. Důvodem může být tvorba sraženin (hydroxidů) se změnou specií.

Standardní vzorek rafinátu obsahoval jen o něco víc mědi, hliníku, niklu, stříbra a cínu než blank. Z tohoto důvodu se nedaly určit jejich rozdělovací poměry. U molybdenu, ruthenia a několika kovů, jejichž rozdělovací poměr se pohyboval nad minimálním rozdělovacím poměrem, vycházel rozdělovací poměr nezávislý na koncentraci *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny. Důvodem může být špatná příprava vzorku, kterou lze vidět na *obrázku 16*, kde barvy organických fází nevykazovaly souvislý trend vůči koncentraci *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny.

Malou extrakci naznačovaly selen, rubidium a rhodium jen při nejvyšší použité koncentraci *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny, což následující experimenty extrakci vyvrátily. Molybden a ruthenium se extrahovaly při všech koncentracích pouze v malé míře. Kvantitativně se extrahuje jako jediné palladium, a to s rostoucí koncentrací extrakčního činidla. Byla potvrzena selektivita *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny na platinové kovy i ve složité matrici, jak píše studie [Alshana, 2011]. Výsledek extrakce palladia nad rutheniem a rhodiem se shoduje s článkem [Vest, 1989]. Stejný pozorovaný trend – závislost s koncentrací *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny naznačuje baryum. Další experimenty ukázaly, že se baryum neextrahuje. Důvodem náznaku extrakce se stala malá naměřená četnost u nejvyšší koncentrace *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny, kterou mohla způsobit chyba v měření. Extrakce rhodia byla jen sotva nad mezí detekce u nejvyšší koncentrace *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny. Podle článku [Bottorff, 2016] by měla extrakce probíhat při rozdělovacích poměrech $0,39 \pm 0,08$; $0,45 \pm 0,08$; $0,57 \pm 0,08$ s koncentrací *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny 5; 25, respektive 50 mM. Pro zjištění příčin naměřené ne-extrakce se uskutečnily další experimenty. Oproti článku se zde mírně lišily podmínky například v použité vodné fázi (dusičnan rhoditý oproti rafinátu použitému v experimentu, demineralizovaná voda ($18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) oproti rafinátu v 2M kyselině dusičné) a ve stylu kontaktování (rotátor, který převracel vzorky 55krát za minutu po dobu jednoho dne oproti třepačce na 1600 RPM po dobu jedné hodiny). Koncentrace rhodia mírně poklesla (0,50 mM oproti 0,78 mM (0,080 g/l)).

4.5.3 Krátkodobá kinetika

Nejdříve se stanovila rozpustnost *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny v oktan-1-olu, rozpustnost uvádí rovnice 22 (respektive rozpustnost v g/ml rovnice 23).

$$c_{rozp,molární} = 0,131 \pm 0,009 \text{ M} \quad (22)$$

$$c_{rozp,hmotnostní} = 0,031 \pm 0,002 \text{ g/ml} \quad (23)$$

Druhým cílem experimentu bylo zjištění extrakční vlastnosti v závislosti na době kontaktování. Výsledky obsahuje tabulka 10.

Tabulka 10 Rozdělovací poměry prvků v závislosti na době kontaktování fází, 1600 RPM, 0,025M *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočovina v oktan-1-olu, vodná fáze z PUREX rafinátu

<i>t</i> [hod]	95 Mo	101 Ru
0,5	0,14 ± 0,01	0,17 ± 0,01
1,0	0,20 ± 0,02	0,26 ± 0,01
3,0	0,09 ± 0,01	0,17 ± 0,01
5,0	0,14 ± 0,02	0,23 ± 0,02
6,5	0,11 ± 0,01	0,17 ± 0,01
<i>t</i> [hod]	105 Pd	107 Ag
0,5	70 ± 2	6,1 ± 0,2
1,0	72 ± 2	2,2 ± 0,1
3,0	65 ± 1	1,04 ± 0,03
5,0	65 ± 1	0,29 ± 0,06
6,5	52 ± 8	0,09 ± 0,03

Molybden a ruthenium naznačovaly mírnou oscilující extrakci za předpokladu větších chyb jejich rozdělovacích poměrů. Tento trend se vyskytoval i v následných experimentech a vzhledem k míře samoextrakce molybdenu čistým rozpouštědlem lze usoudit, že molybden i ruthenium nebyly extrahovány. Palladium nevykazuje s prodlužující se dobou kontaktování zvyšující se separaci, proto lze označit jeho kinetiku za rychlou – po 30 minutách se nacházelo v rovnováze, čemuž odpovídá článek [Ortet, 2015], kde popisují podobné systémy s thiodiglykolamidy v toluenu. Thiodiglykolamidy stejně jako *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočovina obsahují dusík a síru, které mohou palladium vázat.

Úbytek stříbra v organické fázi v průběhu kontaktování velmi pravděpodobně způsobila jeho redukce do elementární formy. Stejný fenomén byl pozorován v práci

[Fišerová, 2022]. Redukce může být způsobena oxidací organického rozpouštědla (alkohol), které se oxiduje kyselinou dusičnou (nebo právě stříbrnými kationty) až na karboxylovou kyselinu. Během oxidace nejspíše mohou vznikat produkty (například karbonyly), které mohou reagovat se stříbrem a redukovat jej, na tomto principu funguje Tollensovo činidlo, které slouží jako důkaz aldehydů. Autoři článku [Svetlankov, 2007] naznačují, že se alkohol nejvíce oxidoval při použití 70 až 85% kyseliny dusičné. Autoři [Asselt, 1963] poukazují, že některé kovy mohou působit katalyticky. Vzhledem k tomu, že v PUREX rafinátu se nachází přes 30 kovů, se jeví tato možnost jako pravděpodobná. Zároveň kinetika stříbra je v systému naft-1-ylthiomocoviny v chloroformu velmi rychlá, úplná rovnováha nastává už po deseti minutách podle článku [Khan, 2007], zároveň autoři nepozorovali žádný negativní efekt extrakce po třiceti minutách kontaktování. V podobném systému [Aarmani, 2000] bylo dosaženo rovnováhy do dvaceti minut.

Dále byly testovány sodík, chrom, železo, nikl, selen, rubidium, stroncium, yttrium, zirkonium, rhodium, kadmium, antimon, tellur, cesium, baryum a lanthanoidy, které se neextrahovaly. Cín nebylo možné z měření s jistotou určit z důvodu, že se chyby měření cínu hodnotou podobaly naměřeným výsledkům četností cínu. To je způsobeno špatnou citlivostí přístroje k cínu zapříčiněnou interferencemi. Hliník a měď nelze věrohodně určit z důvodu jejich malé koncentrace ve standardním vzorku oproti pozadí. Stříbro se koncentrací blížilo k této hranici, přesto vykazuje jasný trend. Podle článku [Dominguez, 2002] by se měď mohla případně extrahovat.

4.5.4 Vybrané kovy

Cílem experimentu bylo zjistit, jak se chová vybraných 7 kovů (samostatně mimo PUREX rafinát). Při navážkách kovů se roztok v odměrné baňce po přidání kyseliny přebarvil z barvy rafinátu na světle modrý. Důvod je pravděpodobně změna oxidačního čísla chromu v oxidačních podmínkách kyseliny dusičné.

Výsledky měření ukázaly, že žádný z měřených kovů se mimo hliník a měď do organické fáze kvantitativně neextrahoval. U mědi a hliníku se blížily jejich koncentrace koncentracím ve vzorcích blanků, proto u nich nebylo možné věrohodně určit jejich rozdělovací poměry. U zbylých kovů nedosahoval jejich rozdělovací poměr ani jejich

minimálního poměru (který dosahoval maximálně $D_{min} = 0,05$ u barya). Z tohoto důvodu bylo zvažováno měřené kovy vynechat z následujících experimentů. Nepozorování extrakce železa koresponduje s článkem [Degussa, 1984].

4.5.5 Užití pentan-1-olu

Tento experiment cílil na zopakování předešlého experimentu a na zjištění, proč se často neobjevovaly jednoznačné trendy. Zároveň se cílilo na zjištění odlišnosti v extrakci při zvolení rozpouštědla pentan-1-olu jako a jeho porovnání s oktan-1-olem. Za vodnou fázi byl použit přefiltrovaný rafinát. Důvod filtrace je domněnka, že odlehlé výsledky měření hliníku a dalších kovů způsobují mikrosraženiny, ale tato domněnka byla chybná, protože za tyto výsledky může koncentrace kovů, která je těsně nad pozadím. Nicméně filtrace nezhorší proces extrakce, spíše naopak.

Tabulka 11 Rozdělovací poměry prvků v závislosti na koncentraci *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomocoviny v pentan-1-olu, PUREX rafinát, 1600 RPM 1 hodina

<i>c</i> [M]	95 Mo	101 Ru
0,050	0,29 ± 0,01	0,49 ± 0,01
0,025	0,30 ± 0,01	0,50 ± 0,01
0,005	0,26 ± 0,01	0,45 ± 0,01
<i>c</i> [M]	105 Pd	107 Ag
0,050	65 ± 1	1,6 ± 0,1
0,025	68 ± 1	2,1 ± 0,1
0,005	68 ± 1	2,1 ± 0,1

Sodík, chrom, železo, nikl, rubidium, stroncium, yttrium, zirkonium, rhodium, kadmium, cín, antimon, tellur, cesium, baryum a lanthanoidy od lanthanu po gadolinium (s výjimkou promethia) měly rozdělovací poměr menší než jejich minimální rozdělovací poměr. Sodík, hliník, měď a selen nebylo možné určit, jelikož jejich koncentrace v rafinátu jen nepatrně převyšovala jejich koncentraci v blancích. Z toho důvodu se extrahovaly ve velmi omezeném množství. Molybden se extrahoval v malé míře a nezávisle na koncentraci extrakčního činidla. Ve srovnání pentan-1-olu s oktan-1-olem, viz *tabulka 9*, se molybden extrahuje dvojnásobně v pentan-1-olu. Stejný trend panuje u ruthenia, a to jak v malé konstantní extrakci, tak ve větší afinitě k pentan-1-olu. Palladium se silně extrahovalo nezávisle na rozpouštědle. Stříbro bylo extrahováno poměrně konstantně.

Celkově lze na základě dat z *experimentu Krátkodobá kinetika* a *experimentu s Užitím pentan-1-olu* tvrdit, že rhodium, stroncium ani baryum se neextrahují ani v jednom rozpouštědle, přestože možnou extrakci naznačovaly výsledky v *Pilotním experimentu*.

4.5.6 Dlouhodobá kinetika

V kinetickém experimentu se pozornost věnovala rozdílným extrakčním vlastnostem *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny rozpuštěné v pentan-1-olu nebo oktan-1-olu. Dále se zkoumala kinetická závislost extrakcí – jednodenní a šestidenní vzorky k porovnání s článkem [Bottorff, 2016]. Zároveň se u obou rozpouštědel měnila koncentrace extrakčního činidla (*N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny) šplhajícího do 0,1 M. Bez užití činidla se ukázala extrakce prvků čistým rozpouštědlem. U pentan-1-olu se taktéž zkoumala jeho maximální rozpustnost pro extrakční činidlo. Rozpustnost *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny v pentan-1-olu s výpočtem chyby uvádí *rovnice 24*, respektive rozpustnost v g/ml v *rovnici 25*. Mimo to se provedla kalibrace několika prvků pro zjištění lineárního rozsahu přístroje a pro kontrolu správnosti pipetování.

$$c_{rozp,molární} = 0,155 \pm 0,006 \text{ M} \quad (24)$$

$$c_{rozp,hmotnostní} = 0,037 \pm 0,002 \text{ g/ml} \quad (25)$$

Vyšší rozpustnost *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny v pentan-1-olu pravděpodobně způsobila výrazně nižší viskozita pentan-1-olu oproti oktan-1-olu. Tento trend byl dále potvrzen. Viskozity jsou uvedeny v *tabulce 12*.

Tabulka 12 Viskozity použitých rozpouštědel [PubChem]

rozpouštědlo	Viskozita [mPa·s]
oktan-1-ol	7,29 (25 °C)
pentan-1-ol	5,05 (20 °C)
cyklohexanon	2,2 (25 °C)
nitrobenzen	1,86 (25 °C)
chlorbenzen	0,806 (20 °C)

Rozdělovací poměry mědi (stejně jako již zmíněného hliníku) nešlo vyhodnotit z důvodu její nízké koncentrace v rafinátu, která se podobala její koncentraci v blanku.

Nezávisle na koncentraci *N*'-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny a době kontaktování molybden extrakci v pentan-1-olu nevykazoval mimo samovolné extrakci rozpouštědlem. Výsledky měření oktan-1-olu naznačovaly velmi mírnou extrakci jen málo závislou na koncentraci *N*'-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny a době kontaktování, viz *tabulka 13*. Úplně stejný trend i velikost rozdělovacích poměrů vykazovalo ruthenium, viz *tabulka 14*. Při srovnání s *tabulkou 10* lze konstatovat, že molybden se v oktan-1-olu extrahoval s hodnotami *D* okolo 0,09 až 0,27 nezávisle na typu kontaktování a délky kontaktování v rozmezí 30 minut až 6 dní. Hodnota *D* = 0,27 dostačuje k tomu, že do organické fáze nepřešlo více než 21 % molybden (vzorec 15). V případě pentan-1-olu to činilo 23 % (viz *tabulka 11*). Podobné závěry se mohly učinit u ruthenia.

Tabulka 13 Rozdělovací poměry molybden v závislosti na koncentraci N'-benzoyl-N,N-diethylthiomočoviny v pentan-1-olu nebo oktan-1-olu, přefiltrovaný PUREX rafinát, 250 RPM 1 den nebo 6 dní

95 Mo	pentan-1-ol		oktan-1-ol	
c [M]	1 den	6 dní	1 den	6 dní
0,100	0,21 ± 0,01	0,21 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,21 ± 0,01
0,050	<0,01	0,22 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,21 ± 0,01
0,025	0,13 ± 0,01	0,16 ± 0,02	0,16 ± 0,01	0,17 ± 0,01
0,005	0,05 ± 0,01	0,23 ± 0,01	0,27 ± 0,01	0,22 ± 0,01

Tabulka 14 Rozdělovací poměry ruthenia v závislosti na koncentraci N'-benzoyl-N,N-diethylthiomočoviny v pentan-1-olu nebo oktan-1-olu, přefiltrovaný PUREX rafinát, 250 RPM 1 den nebo 6 dní

101 Ru	pentan-1-ol		oktan-1-ol	
c [M]	1 den	6 dní	1 den	6 dní
0,100	0,47 ± 0,02	0,44 ± 0,02	0,22 ± 0,02	0,27 ± 0,02
0,050	0,19 ± 0,02	0,46 ± 0,01	0,28 ± 0,01	0,28 ± 0,01
0,025	0,34 ± 0,01	0,38 ± 0,03	0,24 ± 0,01	0,24 ± 0,02
0,005	0,31 ± 0,02	0,48 ± 0,02	0,34 ± 0,01	0,30 ± 0,02

V *tabulce 15* lze vidět, že rhodium se v pentan-1-olu neextrahovalo. Hodnota rozdělovacího poměru u jednodenní extrakce v pentan-1-olu s nejvyšší použitou koncentrací *N*'-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny se nacházela velmi blízko nad minimálním stanovitelným rozdělovacím poměrem, jinými slovy se rhodium se v pentan-1-olu takřka extrahovalo, což platilo pro všechny koncentrace nezávisle na době kontaktování. V oktan-1-olu se rhodium extrahovalo jen velmi mírně a nezávisle na koncentraci činidla i na rozpouštědle. Lze říct, že v obou rozpouštědlech se extrahovalo pod 7,4 % rhodia nezávisle na typu rozpouštědla, koncentraci *N*'-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny a době kontaktování.

Tabulka 15 Rozdělovací poměry rhodia v závislosti na koncentraci *N*'-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny v pentan-1-olu nebo oktan-1-olu, přefiltrovaný PUREX rafinát, 250 RPM 1 den nebo 6 dní

103 Rh	pentan-1-ol		oktan-1-ol	
c [M]	1 den	6 dní	1 den	6 dní
0,100	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,08 ± 0,01
0,050	<0,03	<0,02	0,08 ± 0,01	0,06 ± 0,01
0,025	<0,03	<0,02	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,01
0,005	<0,03	<0,02	0,07 ± 0,01	0,03 ± 0,01

Palladium vykazuje jisté trendy v extrakci, viz *tabulka 16*. Kvantitativní, avšak poměrně konstantní, hodnoty extrakce se dosáhlo po jednom dni kontaktování v pentan-1-olu nezávisle na koncentraci *N*'-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny. Po šesti dnech kontaktování extrakce poklesla a zároveň se projevil vliv koncentrace *N*'-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny – s rostoucí koncentrací jasně roste extrakce palladia. V případě oktan-1-olu a jednoho dne kontaktování se extrakce poměrně neměnila v závislosti na koncentraci činidla nad hladinou 0,025 M. Extrakce u šestidenních vzorků nedosahovala takové míry jako u jednodenních, stejně tak v případě pentan-1-olu, kromě 0,1M vzorku, kde se extrakce podobala jednodennímu a šestidennímu vzorku. Opět se zde projevoval trend snižující se extrakce s klesající koncentrací *N*'-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny. V porovnání rozpouštědel lze extrakci považovat za velmi podobnou u jednodenních vzorků, u kterých se dosáhlo rovnováhy. Po srovnání stylu kontaktování s *tabulkou 10* se ukázalo, že rozdělovací poměry palladia byly vyšší u kratšího, ale intenzivnějšího kontaktování na rotačně-vibrační třepače.

Pokles extrakce s dobou kontaktování u obou rozpouštědel může být způsoben srážením palladia v přítomnosti alkoholu [Arseenkov, 1992] nebo případně zpětnou extrakcí, kterou mohla zapříčinit degradace organické fáze. Barva organické fáze se vždy změnila po kontaktování. U všech vzorků se původní bezbarvá fáze zbarvila do odstínů hnědé v závislosti na množství *N*'-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny – s rostoucí koncentrací tmavne. Barva zároveň závisela na době kontaktování, viz *obrázek 17*. Důvodem byla pravděpodobně *N*'-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočovina (a podobné látky jako je třeba acylthiomočovina), která tvoří podle článku [Schuster, 1990] barevné komplexy s velkým množstvím kovů, například (různé včetně použité *N*'-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny) komplexy s železem jsou červené, ruthenium hnědé, rhodiem, platinou a palladiem žluté.

Tabulka 16 Rozdělovací poměry palladia v závislosti na koncentraci *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomocoviny v pentan-1-olu nebo oktan-1-olu, přefiltrovaný PUREX rafinát, 250 RPM 1 den nebo 6 dní

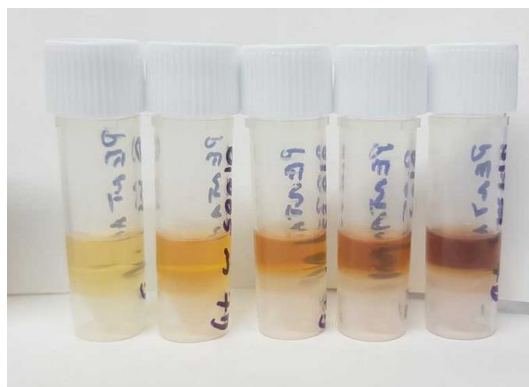
105 Pd c [M]	pentan-1-ol		oktan-1-ol	
	1 den	6 dní	1 den	6 dní
0,100	52 ± 2	35 ± 2	75 ± 2	68 ± 4
0,050	45 ± 1	34 ± 1	82 ± 3	27,2 ± 0,4
0,025	47 ± 1	19 ± 1	62 ± 2	9,6 ± 0,1
0,005	59 ± 1	7,7 ± 0,2	1,1 ± 0,1	3,5 ± 0,1

Nelze určit jasný trend v extrakci stříbra (viz *tabulka 17*) pro jednodenní kontaktování v případě pentan-1-olu. Stříbro zde bylo mírně extrahováno pro všechny koncentrace, nejvyšší koncentrace stříbra vykazovala výrazně větší extrakci než nižší koncentrace, kde probíhala extrakce konstantně – zde se zhruba třetina stříbra nacházela v organické fázi a dvě třetiny ve vodné. V případě kontaktování po dobu šesti dnů se rozdělovací poměry držely na hodnotě kolem 0,8 pro všechny koncentrace *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomocoviny, a to u obou rozpouštědel (s vynecháním šestidenního 5mM vzorku oktan-1-olu, který barvou vyčníval nad ostatní vzorky). 5mM vzorek zároveň naznačoval nízkou extrakci vymykající se trendům, a to i u palladia. S rostoucí koncentrací činidla se zvyšoval přesun stříbra do horní oktan-1-olové organické fáze u jednoho dne kontaktování. V celkovém srovnání rozpouštědel lehce víc extrahoval oktan-1-ol u jednodenního kontaktování. U šestidenního extrakce nezávisí na rozpouštědle.

Tabulka 17 Rozdělovací poměry stříbra v závislosti na koncentraci *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomocoviny v pentan-1-olu nebo oktan-1-olu, přefiltrovaný PUREX rafinát, 250 RPM 1 den nebo 6 dní

107 Ag c [M]	pentan-1-ol		oktan-1-ol	
	1 den	6 dní	1 den	6 dní
0,100	1,2 ± 0,1	0,84 ± 0,02	1,32 ± 0,02	0,80 ± 0,03
0,050	0,54 ± 0,02	0,90 ± 0,03	1,01 ± 0,03	0,73 ± 0,04
0,025	0,63 ± 0,14	0,75 ± 0,04	0,81 ± 0,03	0,72 ± 0,02
0,005	0,67 ± 0,03	0,84 ± 0,04	0,10 ± 0,03	0,08 ± 0,02

Poslední měřené kadmium se neextrahovalo v žádném vzorku. U všech kovů, které se kvantitativně extrahovaly, se dosáhlo rovnováhy už při jednom dni kontaktování uvedeným způsobem.



Obrázek 17 Vzorky (zleva) 0; 0,005; 0,025; 0,05; 0,1 M *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomocoviny v pentan-1-olu po šesti dnech kontaktování

4.5.7 Nízké koncentrace

Experiment s nízkými koncentracemi proběhl za účelem prodloužení tabulky 9 – zde byla extrakce molybdenu a rhodia přibližně konstantní, proto se prověřuje domněnka, že už při nejnižší použité koncentraci *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomocoviny (0,005 M) nastala maximální extrakce těchto dvou kovů. Dalším snižováním koncentrace *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomocoviny by měla hodnota rozdělovacího poměru zásadně klesat. Připravilo se šest vzorků o koncentraci 5; 1; 0,5; 0,1; 0 mM. U oktan-1-olu tedy byla ukázána extrakce prvků čistým rozpouštědlem z rafinátu. Ukázalo se, že rozdělovací poměry stříbra a rhodia při použití čistého oktan-1-olu byly pod D_{min} , který činil 0,01, respektive 0,24 v případě stříbra. Zbylé kovy přecházely do oktan-1-olu jen mírně: $0,175 \pm 0,003$; $0,23 \pm 0,01$; $0,193 \pm 0,002$ u molybdenu, ruthenia, respektive palladia.

Molybden se extrahoval při koncentraci 5 mM s rozdělovacím poměrem $0,43 \pm 0,01$, zředěnější vzorky vykazovaly rozdělovací všechny poměry o velmi blízky 0,21, což je zanedbatelně více, než je extrakce molybdenu čistým oktan-1-olem. Z toho lze usoudit, že pod touto 5mM koncentrací se už v podstatě neextrahovaly s pomocí *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomocoviny.

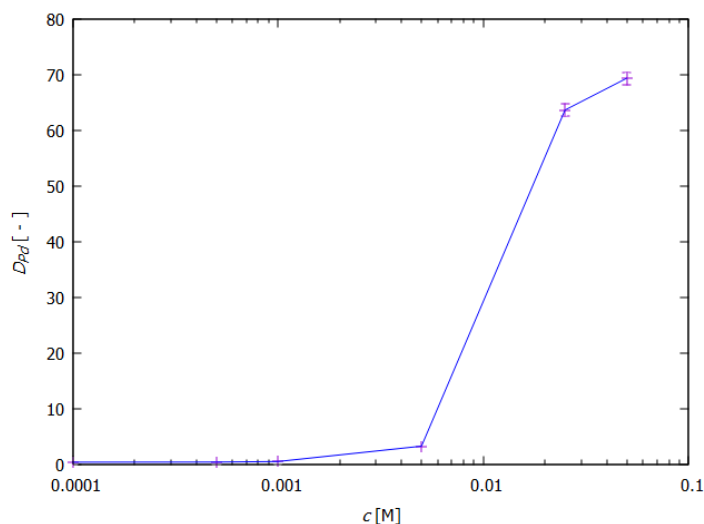
Úplně stejný trend panoval u ruthenia. Ruthenium se na 5 mM extrahuje s rozdělovacím poměrem $0,45 \pm 0,01$, což je dvakrát více než odpovídá výsledkům z tabulky 9. Příčina se nepodařilo objevit. U všech nižších koncentrací *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomocoviny se rozdělovací poměr velmi blízko hodnoty 0,26. Rhodium zaujímalo

rozdělovací poměr $0,16 \pm 0,01$ na nejvyšší koncentraci *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny, ostatní vzorky se nacházely pod minimálním rozdělovacím poměrem ($<0,1$). Obsah stříbra ve všech vzorcích se nacházel pod minimálním rozdělovacím poměrem ($D_{min} = 0,24$).

Palladium se z měřených kovů nejlépe extrahovalo, tento proces je k vidění v *tabulce 18*. Po spojení dat s *tabulkou 9* se vytvořil *graf 13* (hodnota u 0,005M *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny z obou souborů dat se zprůměrovala), který popisuje extrakci palladia v rozsahu od 0,05M do 0,0001M *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny. Lze vidět, že se palladiu výrazně zvýší extrakce v rozmezí 0,025 a 0,005 M. Na vyšších hladinách koncentrace už je pravděpodobně daná organická fáze palladiem nasycena a další palladium přijímá jen mírně. V celém rozsahu koncentrací platí trend, že se palladium extrahuje tím lépe, čím je vyšší koncentrace *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny v oktán-1-olu.

Tabulka 18 Rozdělovací poměry palladia v závislosti na koncentraci N'-benzoyl-N,N-diethylthiomočoviny v oktán-1-olu, přefiltrovaný PUREX rafinát, 1600 RPM po dobu jedné hodiny

c [mM]	105 Pd
5,0	$3,10 \pm 0,04$
1,0	$0,50 \pm 0,02$
0,5	$0,40 \pm 0,01$
0,1	$0,39 \pm 0,01$



Graf 13 Rozdělovací poměry palladia v závislosti na logaritmu koncentrace N'-benzoyl-N,N-diethylthiomočoviny, oktán-1-ol, 1600 RPM po dobu jedné hodiny

4.5.8 Různá rozpouštědla

Molární rozpustnost cyklohexanonu na základě *tabulky 8* je v *rovnici 26*, respektive hmotnostní v *rovnici 27*. Analogicky pro nitrobenzen je rozpustnost v *rovnici 28*, respektive *rovnici 29*, a chlorbenzen v *rovnici 30* respektive *31*.

$$c_{\text{rozp,molární}} = 0,52 \pm 0,07 \text{ M} \quad (26)$$

$$c_{\text{rozp,hmotnostní}} = 0,12 \pm 0,02 \text{ g/ml} \quad (27)$$

$$c_{\text{rozp,molární}} = 0,73 \pm 0,15 \text{ M} \quad (28)$$

$$c_{\text{rozp,hmotnostní}} = 0,17 \pm 0,03 \text{ g/ml} \quad (29)$$

$$c_{\text{rozp,molární}} = 0,45 \pm 0,06 \text{ M} \quad (30)$$

$$c_{\text{rozp,hmotnostní}} = 0,11 \pm 0,01 \text{ g/ml} \quad (31)$$

Vzorek s koncentrací *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny 0,005 M v cyklohexanonu byl z měření vyřazen, protože jeho barva nezapadá do trendu – po kontaktování se měnila barva organické fáze od hnědočerné do hnědožluté u nejnižší koncentrace *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny a v případě vodné od nažloutlé po sytě žlutou u nejnižší koncentrace *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny. Dále nevykazovaly trendy četnosti impulzů tohoto 0,005M vzorku. Lze potvrdit společně s *Pilotním experimentem*, že barva organické fáze souvisí s extrakčními vlastnostmi. V případě nitrobenzenu po extrakci barva vodné fáze zesvětlala s rostoucím ředěním. Změny barev organické fáze nešlo pozorovat (vždy nažloutlá barva). U nejkonzentrovanejších vzorků byla pozorována tvorba bublinek a fáze nebyly tak striktně odděleny jak v případě nižších koncentrací *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny. U chlorbenzenu měly všechny fáze vzorků stejnou barvu – vodné byly bezbarvé a organické žluté. Po centrifugaci se fáze nezvykle oddělily a to tak, že vodná fáze vytvořila „blob“ uprostřed organické fáze. Roli může hrát povrchové napětí kapalin nebo tvar zkumavky. Tento jev znesnadňoval odebrání vodné fáze k měření. U jiných rozpouštědel tento jev nebyl pozorován. Lze srovnat, že barva organické fáze daného rozpouštědla koreluje s obsahem palladia, které je v něm obsaženo, viz *tabulka 23*.

Železo takřka nebylo extrahováno v cyklohexanonu ani v chlorbenzenu – rozdělovací poměry mělo železo vyšší (maximálně s $D = 0,16 \pm 0,01$ u 0,001M vzorku v chlorbenzenu), nebo nižší ($D < 0,013$) nezávisle na koncentraci *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomocoviny. V případě nitrobenzenu byly všechny vzorky pod D_{min} (stejný pro všechny rozpouštědla).

Nikl nevykazoval v cyklohexanonu ani v chlorbenzenu souvislé trendy, přitom všechny vzorky byly nad hranicí stanovitelnosti. Nejvyšší rozdělovací poměr činil $D = 0,14 \pm 0,01$ v případě cyklohexanonu u 0,001M vzorku a v případě chlorbenzenu $D = 0,15 \pm 0,01$ u 0,005M vzorku. Nikl nebyl extrahován v nitrobenzenu.

Měď nebylo možné vyhodnotit u všech rozpouštědel kvůli její velmi podobné koncentraci mezi standardním vzorkem a blankem.

Extrakce zirkonia je v *tabulce 19*. V cyklohexanonu ani chlorbenzenu nebyl stanoven žádný trend extrakce. V cyklohexanonu hodnota rozdělovacího poměru zirkonia osciluje, přesto lze usoudit že se významně neextrahuje. V nitrobenzenu se zirkonium extrahuje ochotněji s rostoucí koncentrací *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomocoviny začínající nad 0,05 M. Lze si povšimnout poměrně vysoké hodnoty extrakce cyklohexanonem jakožto čistým rozpouštědlem.

*Tabulka 19 Rozdělovací poměry zirkonia v různých rozpouštědlech v závislosti na koncentraci *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomocoviny, přefiltrovaný PUREX rafinát, 1600 RPM po dobu 1 hodiny*

90 Zr			
c [M]	cyklohexanon	nitrobenzen	chlorbenzen
0,100	0,25 ± 0,02	0,46 ± 0,01	0,42 ± 0,01
0,050	0,11 ± 0,01	0,18 ± 0,01	0,16 ± 0,01
0,025	0,11 ± 0,01	<0,02	<0,02
0,005	vyřazen	<0,02	0,15 ± 0,01
0,001	0,22 ± 0,02	<0,02	0,08 ± 0,01

Molybden nebyl v nitrobenzenu extrahován. Výsledek zbylých rozpouštědel je v *tabulce 20*. Mírně byl molybden extrahován cyklohexanonem. Zbylé výsledky nenaznačují jasný trend.

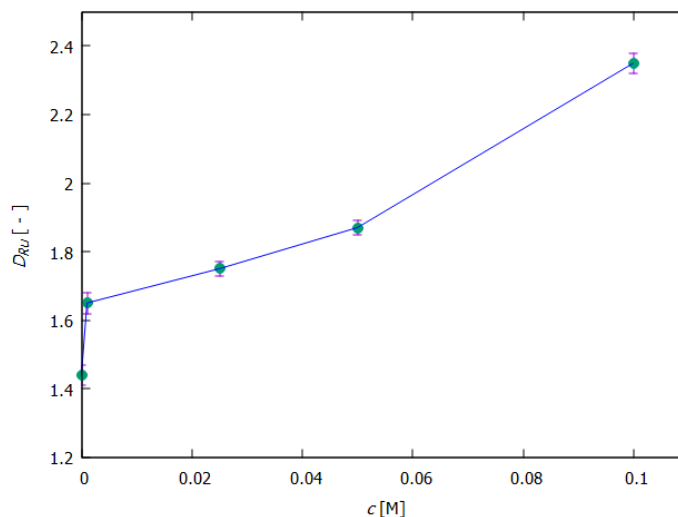
Tabulka 20 Rozdělovací poměry molybdenu v různých rozpouštědlech v závislosti na koncentraci *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny, přefiltrovaný PUREX rafinát, 1600 RPM po dobu 1 hodiny

95 Mo		
c [M]	cyklohexanon	chlorbenzen
0,100	0,31 ± 0,02	<0,02
0,050	0,16 ± 0,01	<0,02
0,025	0,16 ± 0,01	<0,02
0,005	vyřazen	0,16 ± 0,01
0,001	0,30 ± 0,02	0,08 ± 0,01

Ruthenium nebylo ani v jednom aromatickém rozpouštědle extrahováno při žádné koncentraci *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny. V cyklohexanonu se silně extrahovalo samotným rozpouštědlem. Přesto vykazovalo významnou závislost na koncentraci *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny a tím více se extrahovalo, čím byla koncentrace *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny vyšší, viz *tabulka 21*. Data byly vloženy do *grafu 14*.

Tabulka 21 Rozdělovací poměry ruthenia v závislosti na koncentraci *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny v cyklohexanonu, přefiltrovaný PUREX rafinát, 1600 RPM po dobu jedné hodiny

c [mM]	101 Ru
0,100	2,35 ± 0,03
0,050	1,87 ± 0,02
0,025	1,75 ± 0,02
0,005	vyřazen
0,001	1,65 ± 0,03



Graf 14 Rozdělovací poměry ruthenia v závislosti na koncentraci *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny, cyklohexanon, 1600 RPM po dobu jedné hodiny

Stejný trend jako byl pozorován u ruthenia se vyskytnul u rhodia – rhodium bylo extrahováno jedině v cyklohexanonu a více s rostoucí koncentrací činidla. Výsledky extrakce jsou uvedeny v *tabulce 22*. V aromatických rozpouštědlech se D rhodia vyskytovalo u D_{min} , který činil 0,02.

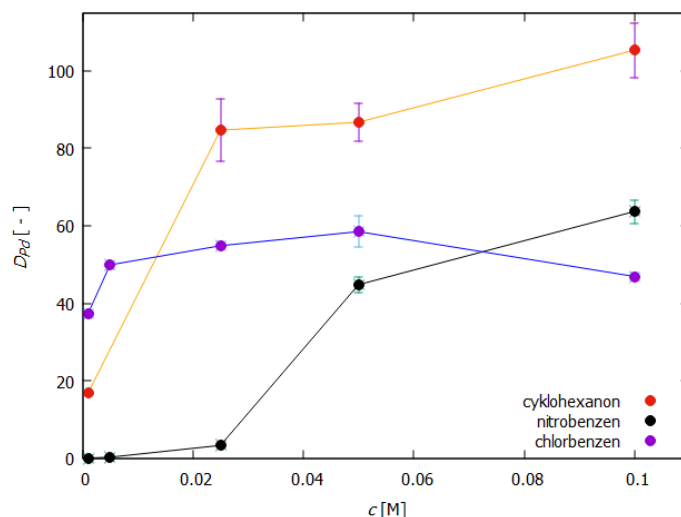
Tabulka 22 Rozdělovací poměry rhodia v závislosti na koncentraci N' -benzoyl- N,N -diethylthiomočoviny v cyklohexanonu, přefiltrovaný PUREX rafinát, 1600 RPM po dobu jedné hodiny

c [mM]	101 Rh
0,100	0,39 ± 0,01
0,050	0,22 ± 0,01
0,025	0,21 ± 0,01
0,005	vyřazen
0,001	0,21 ± 0,02

Pozoruhodnou závislost vykazovalo palladium. Značně bylo extrahováno čistým chlorbenzenem ($D = 32,4 \pm 0,7$) a cyklohexanonem ($D = 8,0 \pm 0,2$). V nitrobenzenu bez činidla extrahováno takřka nebylo. Výsledky extrakce v cyklohexanonu a nitrobenzenu korelují s koncentrací N' -benzoyl- N,N -diethylthiomočoviny – s nižší koncentrací N' -benzoyl- N,N -diethylthiomočoviny extrakce klesá. V chlorbenzenu se rozdělovací poměry drží na podobné hodnotě od hodnoty 0,005 M N' -benzoyl- N,N -diethylthiomočoviny. Přesné výsledky extrakce palladia ve všech studovaných rozpouštědlech tohoto experimentu jsou k vidění v *tabulce 23*. Míra extrakce se podobala trendům pozorovaným v oktan-1-olu a pentan-1-olu, viz *tabulky 9 a 11*. Data byly vloženy do *grafu 15*. Významný vliv má viskozita rozpouštědla, která zároveň ovlivňuje kinetiku podle [Zheng, 2021]. Zde se zdá, že se extrakce palladia zvyšuje s rostoucí viskozitou.

Tabulka 23 Rozdělovací poměry palladia v různých rozpouštědlech v závislosti na koncentraci N' -benzoyl- N,N -diethylthiomočoviny, přefiltrovaný PUREX rafinát, 1600 RPM po dobu 1 hodiny

105 Pd			
c [M]	cyklohexanon	nitrobenzen	chlorbenzen
0,100	105 ± 7	64 ± 3	47 ± 1
0,050	87 ± 5	45 ± 2	58 ± 4
0,025	85 ± 8	3,3 ± 0,1	55 ± 1
0,005	vyřazen	0,28 ± 0,02	50 ± 1
0,001	16,8 ± 0,6	0,05 ± 0,01	37 ± 1



Graf 15 Rozdělovací poměry palladia v závislosti na koncentraci *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthioamocoviny a rozpouštědla, 1600 RPM po dobu jedné hodiny

Stříbro se extrahovalo také lépe s rostoucí koncentrací *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthioamocoviny v organické fázi. Nejvíce tento vliv byl pozorován v cyklohexanonu, viz *tabulka 24*. Při porovnání výsledků s *tabulkou 11* lze usoudit, že se stříbro extrahuje v rozsahu 0,05 až 0,005 M *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthioamocoviny s rozdělovacími poměry mezi $4,4 \pm 0,1$ a $0,13 \pm 0,03$ nezávisle na zvoleném rozpouštědle.

Tabulka 24 Rozdělovací poměry stříbra v různých rozpouštědlech v závislosti na koncentraci *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthioamocoviny, přefiltrovaný PUREX rafinát, 1600 RPM po dobu 1 hodiny

107 Ag			
c [M]	cyklohexanon	nitrobenzen	chlorbenzen
0,100	$5,5 \pm 0,1$	$0,72 \pm 0,04$	$0,65 \pm 0,04$
0,050	$4,4 \pm 0,1$	$0,67 \pm 0,03$	$0,42 \pm 0,03$
0,025	$4,6 \pm 0,1$	$0,23 \pm 0,02$	$0,33 \pm 0,02$
0,005	vyřazen	$0,13 \pm 0,03$	$0,23 \pm 0,03$
0,001	$0,43 \pm 0,3$	<0,05	$0,09 \pm 0,01$

Kadmium nebylo extrahováno ani v jednom rozpouštědle (tj. rozdělovací poměry mělo až na mírné odchylky pod 0,06).

Použití chlorbenzenu se nezdá jako vhodné z následujících důvodů. Rozpouštědlo nedodržuje pravidlo CHON (tedy neobsahuje jen uhlík, vodík, kyslík a dusík), což činí jeho likvidaci problematickou, a je nebezpečné pro životní prostředí. Dále po kontaktování tvoří

s vodnou fází „blob“. Samotný extrahuje palladium s rozdělovacím poměrem $D = 32,4 \pm 0,7$. V neposlední řadě velmi agresivně leptá plasty, toto vykazuje i nitrobenzen.

4.5.9 Vliv kyseliny dusičné

Železo a měď nebylo možné vyhodnotit z důvodu jejich malého množství ve standardním vzorku, které bylo velmi blízké koncentraci blanku. Nikl, zirkonium, ruthenium, rhodium, kadmium nebyly extrahovány, tedy jejich rozdělovací poměry byly pod jejich minimálními stanovitelnými poměry, přičemž nejvyšší minimální rozdělovací poměr ze zmíněných se vyskytoval u kadmia s hodnotou 0,26.

Molybden a ruthenium se neextrahovaly mimo nejvyšší koncentrace kyseliny dusičné, kde rozdělovací poměry dosahovaly $D_{Mo} = 0,15 \pm 0,02$ a $D_{Ru} = 0,018 \pm 0,018$, což naznačuje zvyšující se extraktibilitu se zvyšující se koncentrací kyseliny dusičné nebo dusičnanových aniontů. Roli může hrát hydrolyza kovů se zvyšujícím se pH. Palladium je vůči hydrolyze stabilní. [Arseenkov, 1992]

Stříbro v rámci chyby vykazuje naopak rostoucí přechod do organické fáze se snižující se koncentrací kyseliny dusičné ve vodné fázi. Výsledky extrakce jsou uvedeny v *tabulce 25*.

Tabulka 25 Rozdělovací poměry stříbra v závislosti na koncentraci kyseliny dusičné, oktan-1-ol s 0,025M N'-benzoyl-N,N-diethylthiomočovinou, kontaktování 1 hodinu při 1600 RPM

$c(\text{HNO}_3)$ [M]	107 Ag
0,02	$8,5 \pm 2,3$
0,10	$>9,2$
0,50	$7,5 \pm 2,4$
1,00	$5,6 \pm 1,7$

Palladium bylo extrahováno kvantitativně, vysoko nad D_{max} . (D_{max} palladia činil 66). Dokonce bylo extrahováno do té míry, že se koncentrace palladia ve vodné fázi snížila takřka dvojnásobně pod blank u všech vzorků. Příčinou mohla být jeho nižší koncentrace ve vodné fázi oproti předchozím experimentům, tedy organická fáze nebyla tolik nasycena kovy. Podle článku [Ahmed, 2011] v systému s CYANEX 471X se extrakce palladia snižuje s jeho počátečním množstvím. Na rozdíl od předešlých experimentů je zde vyšší poměr poměr koncentrace palladia ve vodné fázi vůči koncentraci činidla. Při analýze četností impulzů byla

nejnižší naměřená četnost impulzů u nejnižší koncentrace kyseliny dusičné, což odpovídá článku [Arseenkov, 1992], kde se zmiňují, že se palladium může redukovat pomocí oxidačních činidel, například použitého alkoholu. Sražené palladium je ale rozpustné v koncentrované kyselině dusičné nebo dusičnanu sodném. Zároveň extrakce platinových kovů by měla být ovlivněna kyselostí roztoku podle článku [Zheng, 2021]. S rostoucí koncentrací kyseliny dusičné by se měli snižovat rozdělovací poměry palladia v rozmezí 0,5 až 2 M (dále je extrakce konstantní) podle článku [Ahmed, 2011] v systému s CYANEX 471X.

4.5.10 Vliv dusičnanových aniontů

Výstupem tohoto experimentu bylo prozkoumání závislosti extrakcí na kyselině dusičné při konstantní koncentraci dusičnanových aniontů (a i při konstantní iontové síle). Tato koncentrace byla zvolena na 1 M (s chybou maximálně $\pm 1,5\%$). Všechny vzorky měly bezbarvé fáze před i po kontaktování.

Železo nelze jednoznačně určit z důvodu blízkosti jeho koncentrace ke koncentraci železa v blanku. Avšak naznačuje, že mírnou extrakci vykazoval při nižších koncentracích kyseliny dusičné.

Velkou podobnost lze pozorovat u niklu, zirkonia a kadmia, které se ani zde neextrahovali. To potvrzuje, že extrakční systém obsahující *N'*-benzoyl-*N,N*-diethylthiomocovinu byl pro tyto kovy neúčinný mimo mírné extrakce zirkonia na koncentraci 0,1 M v případě cyklohexanonu ($D = 0,25 \pm 0,02$) i chlorbenzenu ($D = 0,42 \pm 0,01$).

Měď nebylo možné určit ze stejného důvodu jako v předešlém experimentu. Mírně a konstantně byl extrahován molybden, viz *tabulka 26*, s výjimkou 0,51M vzorku, který vykazoval odchylku v měření. Při porovnání s předchozím experimentem lze usoudit, že molybden se lépe extrahoval s rostoucí koncentrací dusičnanových aniontů nezávisle na kyselině dusičné.

Tabulka 26 Rozdělovací poměry molybdenu v závislosti na koncentraci kyseliny dusičné při konstantní hodnotě dusičnanových aniontů, oktan-1-ol s 0,025M N'-benzoyl-N,N-diethylthiomočovinou, kontaktování 1 hodinu při 1600 RPM

c(HNO ₃) [M]	95 Mo
0,02	0,13 ± 0,02
0,03	0,16 ± 0,02
0,12	0,15 ± 0,01
0,51	0,05 ± 0,02
1,02	0,12 ± 0,01

Ruthenium se separovalo nepřímou úměrou s rostoucí koncentrací kyseliny dusičné při zachování konstantní koncentrace dusičnanových aniontů, viz *tabulka 27*. Lze usoudit, že extrakce rostla s koncentrací dusičnanů, ale klesala s koncentrací kyseliny dusičné.

Tabulka 27 Rozdělovací poměry ruthenia v závislosti na koncentraci kyseliny dusičné při konstantní hodnotě dusičnanových aniontů, oktan-1-ol s 0,025M N'-benzoyl-N,N-diethylthiomočovinou, kontaktování 1 hodinu při 1600 RPM

c(HNO ₃) [M]	101 Ru
0,02	0,13 ± 0,01
0,03	0,06 ± 0,02
0,12	<0,02
0,51	<0,02
1,02	<0,02

Rhodium bylo extrahováno jen lehce více, než byl jeho minimální rozdělovací poměr, a to u vzorků se dvěma nejnižšími koncentracemi kyseliny dusičné. U zbylých vzorků se rozdělovací poměr vyskytoval pod touto hodnotou. Zde nelze určit jasný trend. Velká podobnost extrakce palladia byla pozorována ve srovnání s předchozím experimentem – bylo extrahováno velmi účinně s rozdělovacími poměry nad 44,7 u všech vzorků (tuto hodnotu měl maximální rozdělovací poměr). Dokonce jeho četnost klesla na polovinu pozadí. Zároveň extrakce platinových kovů by měla být ovlivněna iontovou silou roztoku podle článku [Zheng, 2021]. Podle studie [Ahmed, 2011] by měla extrakce palladia lehce růst s rostoucí koncentrací oxoniových kationtů za konstantní koncentrace dusičnanových aniontů v systému s CYANEX 471X. Autoři [Daoud, 1992] nepozorovali žádný vliv zvyšující se koncentrace oxoniových kationtů na extrakci palladia v systému s konstantní koncentrací dusičnanových aniontů 6 M v systému s trifenyfosfinsulfidem v benzenu za konstantní koncentrace oxoniových kationtů (2 M). Proto nelze předpovědět chování palladia v tomto systému.

Všechny vzorky stříbra se vyskytovaly nad maximálním rozdělovacím poměrem, tj. nad 8,3. V systému s naft-1-ylthiomocovinou v chloroformu se stříbro extrahuje nezávisle na koncentraci kyseliny chlorovodíkové při konstantní iontové síle. [Khan, 2007]

5 Závěr

V teoretické části diplomové práce bylo popsáno zařazení praktické části diplomové práce do strategie přepracování vyhořelého jaderného paliva. Nejdříve byla shrnuta aktuální a budoucí jaderná energetika, nakládání s vyhořelým jaderným palivem a jeho přepracování s důrazem na problematické kovy. Mezi tyto problematické kovy se řadí i platinové kovy – palladium, rhodium a ruthenium, u kterých byla diskutována jejich problematika, například průmyslové využití, izotopické složení nebo extrakční systémy pro jejich separaci. V neposlední řadě byly sepsány systémy obsahující deriváty thiomocoviny a jejich význam.

V praktické části byla na začátku provedena kalibrace vybraných prvků za účelem orientačního ověření přesnosti příprav vzorků a stanovení lineárního rozsahu odezvy přístroje ICP-MS. Následně byly testovány rozpustnosti *N*'-benzoyl-*N,N*-diethylthiomocoviny, jakožto zvoleného extrakčního činidla, v různých rozpouštědlech. Nejvíce byla rozpustná v nitrobenzenu. Toto extrakční činidlo bylo velmi perspektivní pro separaci platinových kovů, zejména palladia. Rovněž byl zkoumán vliv extrakce použitých rozpouštědel na extrakci kovů bez použití extrakčního činidla. Byly navrženy extrakční systémy na bázi kapalinové extrakce za účelem zjištění kinetického aspektu separace, vlivu rozdílných rozpouštědel, vlivu kyseliny dusičné nebo dusičnanových aniontů.

V systémech se nejčastěji použil za vodou fázi neaktivní PUREX rafinát. Z pohledu kovů nebyla pozorována extrakce sodíku, chromu, železa, niklu, selenu, rubidia, stroncia, yttria, zirkonia, rhodia (s výjimkou malé extrakce v cyklohexanonu), kadmia, antimonu, telluru, cesia, barya a lanthanoidů ve studovaných extrakčních systémech. Molybden vykazoval mírnou extrakci samotnými rozpouštědly málo závislou na koncentraci kyseliny dusičné nebo dusičnanových aniontů. Mimo to se extrahoval jen velmi mírně s maximálním rozdělovacím poměrem $0,43 \pm 0,01$ v případě použití oktan-1-olu a to poměrně nezávisle na čase. Ruthenium vykazovalo podobné chování jako molybden, ale samovolně se extrahovalo v rozpouštědlech, zejména v cyklohexanonu. Z pohledu kinetiky se extrahovalo nezávisle na čase a zároveň na koncentraci *N*'-benzoyl-*N,N*-diethylthiomocoviny mimo systém s cyklohexanonem, kde byl vliv významný, rozdělovací poměr dosahoval hodnoty $2,35 \pm 0,03$ s užitím 0,1M činidla. S vyšší koncentrací dusičnanových aniontů se molybden extrahoval lépe. Stříbro nebylo extrahováno samotnými

rozpouštědly, ale vykazovalo významný kinetický vliv. V důsledku rychlé ustanovení rovnováhy a následné pravděpodobné redukce stříbra s délkou kontaktování se extrakce snižovala. Mimo to se stříbro extrahovalo poměrně významně takřka nezávisle na koncentraci *N*'-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny především v cyklohexanonu nebo oktan-1-olu. Nejvíce se extrahovalo palladium a to ve všech systémech obsahující *N*'-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočovinu, což souhlasí s rešerší. Bez činidla bylo významně extrahováno chlorbenzenem, cyklohexanonem, oktan-1-olem a v menší míře i pentan-1-olem. Přenos palladia do organické fáze významně závisel na koncentraci činidla – s rostoucí koncentrací činidla se extrahovalo palladium lépe, a to ve všech rozpouštědlech. Zlomovou koncentrací, od které se palladium kvantitativně extrahovalo byla koncentrace 0,025M činidla v oktan-1-olu. Kinetika extrakce byla rychlá a s délkou extrakce se přenos snižuje pravděpodobně v důsledku sražení palladia. Z pohledu rozpouštědel nejlepších výsledků extrakce palladia dosahovala v cyklohexanonu ($D = 105 \pm 7$). Vliv kyseliny dusičné a dusičnanových aniontů na extrakci palladia nebyl vyhodnocen z důvodu překročení maximální stanovitelné extrakce v těchto systémech.

Naměřené výsledky přinesly nové poznatky, které by mohly najít využití v přepracování vyhořelého jaderného paliva a uzavření palivového cyklu. Mezi další úkony stojící za výzkum patří prozkoumání vlivu teploty na separace, ověření pravděpodobné neextrakce technecia, radiační stabilita systému s *N*'-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočovinou, použití dalších rozpouštědel, zkoumání jiných extrakčních systémů (například na bázi nafty), separace platinových kovů mezi sebou nebo možnosti strippingu kovů z organické fáze.

6 Zdroje

- [Aamrani, 2000] AAMRANI, FZ El, Anil KUMAR, L BEYER, M PETRICH a AM SASTRE. Solvent extraction of silver(I) from nitrate media using thiourea derivatives. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* [online]. 2000, **75**(8), 701-706 [cit. 2023-04-04]. ISSN 0268-2575. Dostupné z: doi:10.1002/1097-4660(200008)75:8701::AID-JCTB2753.0.CO;2-I
- [Ahmed, 2011] AHMED, I.M., A.A. NAYL a J.A. DAOUD. Extraction of palladium from nitrate solution by CYANEX 471X. *International Journal of Mineral Processing* [online]. 2011, 101(1-4), 89-93 [cit. 2022-03-30]. ISSN 03017516. Dostupné z: doi:10.1016/j.minpro.2011.07.009
- [Alizada, 2023] ALIZADA, Aynur a Hakan ARSLAN. Experimental and theoretical studies of a thiourea derivative: 1-(4-chloro-benzoyl)-3-(2-trifluoromethyl-phenyl)thiourea. *Journal of Molecular Structure* [online]. 2023, 1279. ISSN 00222860. Dostupné z: doi:10.1016/j.molstruc.2023.134996
- [Alshana, 2011] ALSHANA, Usama a R. Sezer AYGÜN. DETERMINATION OF PLATINUM AND PALLADIUM IN SOIL AS THEIR CHELATES WITH N,N-DIETHYL-N'-BENZOYLTHIOUREA BY RP-HPLC. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies* [online]. 2011, 34(14), 1326-1339 [cit. 2023-03-24]. ISSN 1082-6076. Dostupné z: doi:10.1080/10826076.2011.570839
- [Analýza, 2016] *ANALÝZA KONCEPČNÍCH MATERIÁLŮ EU / ČR: ORIENTOVANÁ NA VYMEZENÍ PRO EKONOMIKU ČR / EU STRATEGICKÝCH / NEDOSTATKOVÝCH NEROSTNÝCH*

SUROVIN [online]. Praha, 2016. Dostupné z:
<https://www.mpo.cz/assets/cz/stavebnictvi-a-suroviny/surovinova-politika/statni-surovinova-politika-nerostne-suroviny-v-cr/2017/1/02b-Priloha1-SurPotencialNeevropskychZemi.pdf>

- [Aneheim, 2013A] ANEHEIM, Emma, Christian EKBERG a Mark R. STJ. FOREMAN. A TBP/BTBP-Based GANEX Separation Process – Part 3: Fission Product Handling. *Solvent Extraction and Ion Exchange* [online]. 2013, 31(3), 237-252 [cit. 2022-03-30]. ISSN 0736-6299. Dostupné z: doi:10.1080/07366299.2012.757158
- [Aneheim, 2013B] ANEHEIM, Emma, Bohumir GRÜNER, Christian EKBERG, Mark R.StJ. FOREMAN, Zuzana HÁJKOVÁ, Elin LÖFSTRÖM-ENGDAHL, Michael G.B. DREW a Michael J. HUDSON. Fission product interactions with nitrogen donor ligands used for spent nuclear fuel treatment. *Polyhedron* [online]. 2013, 50(1), 154-163 [cit. 2022-05-13]. ISSN 02775387. Dostupné z: doi:10.1016/j.poly.2012.10.030
- [Aramendía, 2001] ARAMENDÍA, M.Angeles, Robbie BURCH, Isabel M GARCÍA, Alberto MARINAS, Jose M MARINAS, Barry W.L SOUTHWARD a Francisco J URBANO. The effect of the addition of sodium compounds in the liquid-phase hydrodechlorination of chlorobenzene over palladium catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2001, 31(3), 163-171. ISSN 09263373. Dostupné z: doi:10.1016/S0926-3373(00)00280-0
- [Arseenkov, 1992] ARSEENKOV, L. V., B. S. ZAKHARKIN, K. P. LUNICHKINA, É. V. RENARD, V. Yu. ROGOZHKIN a N. A. SHOROKHOV. The fission products palladium and rhodium: Their state in solutions, their behavior in the regeneration of fuel of atomic power stations, and the search for selective extraction

techniques. *Atomic Energy* [online]. 1992, **72**(5), 411-420 [cit. 2022-06-06]. ISSN 1063-4258. Dostupné z: doi:10.1007/BF00761230

[Arslan, 2006] ARSLAN, H., N. DURAN, N. SAHLIN a N. KULCU. *Thermal behaviour and antimicrobial activity of novel series of benzoylthiourea derivatives* [online]. *Asian Journal of Chemistry* Vol. 18, No 3, 1710-1718, 2006. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/235969834_Thermal_behaviour_and_antimicrobial_activity_of_novel_series_of_benzoylthiourea_derivatives

[Arslan, 2009] ARSLAN, Hakan, Nizami DURAN, Gulay BOREKCI, Cemal KORAY OZER a Cevdet AKBAY. Antimicrobial Activity of Some Thiourea Derivatives and Their Nickel and Copper Complexes. *Molecules* [online]. 2009, 14(1), 519-527. ISSN 1420-3049. Dostupné z: doi:10.3390/molecules14010519

[Asselt, 1963] VAN ASSELT, W. J. a D. W. VAN KREVELEN. Preparation of adipic acid by oxidation of cyclohexanol and cyclohexanone with nitric acid: Part I. Reaction mechanism. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* [online]. 1963, 82(1), 51-67 [cit. 2023-01-30]. ISSN 01650513. Dostupné z: doi:10.1002/recl.19630820107

[Biosynth] BIOSYNTH. *N'-Benzoyl-N,N-diethylthiourea: ICA32836* [online]. [cit. 2023-04-07]. Dostupné z: <https://www.biosynth.com/p/ICA32836/58328-36-2-n-benzoyl-nn-diethylthiourea>

[Bottorff, 2016] BOTTORFF, Shalina C., Ashton S. POWELL, Thomas R. HAYES, Aurora E. CLARK, Stephen P. MEZYK a Paul D. BENNY. *Media Effects on the Recycling of Rhodium from Spent*

Nuclear Fuel – 16364 [online]. WM2016 Conference, Phoenix, Arizona, USA, March 6-10, 2016 [cit. 2022-05-16]

- [Bru, 2023] BRU. *Dětmarovice a Tušimice. ČEZ zkoumá další místa pro malé modulární reaktory*. 27. 2. 2023. Dostupné také z: <https://www.e15.cz/byznys/prumysl-a-energetika/detmarovice-a-tusimice-cez-zkouma-dalsi-mista-pro-male-modularni-reaktory-1396810?fbclid=IwAR00kuKX-4X9GTu6c1nKO8opXH4DXowE7xjN-GAQeW4w8J5RLCkHWXVuHnk>
- [Bush, 1991] BUSH, R. P. Recovery of Platinum Group Metals from High Level Radioactive Waste: Possibilities of Separation and use Re-Evaluated. *Platinum Metals Rev.* [online]. AEA Technology, Harwell Laboratory, Oxfordshire, England, 1991(35, (4), 202) [cit. 2023-03-30]. Dostupné z: <https://technology.matthey.com/article/35/4/202-208/>
- [ČEPS, 2022] *Hodnocení zdrojové přiměřenosti ES ČR do roku 2040 (MAF CZ)* [online]. ČEPS [cit. 2022-06-11]. Dostupné z: <https://www.mpo.cz/assets/cz/energetika/elektroenergetika/2021/2/Hodnoceni-zdrojove-primerenosti-ES-CR- 2020 .pdf>
- [Červenka, 2023] ČERVENKA, Jan a Martin ĎURĎOVIČ. *Veřejnost o jaderné energetice – podzim 2022*. Z: Tisková zpráva [online]. Centrum pro výzkum veřejného mínění, Sociologický ústav AV ČR, 9. 1. 2023 [cit. 2023-02-11]. Dostupné z: https://cvvm.soc.cas.cz/media/com_form2content/documents/c2/a5598/f9/oe230109a.pdf
- [ČEZ, 2022] přednáška *Energie pro budoucnost: Nové jaderné elektrárny v ČR*. 9.6.2022. Skupina ČEZ. Dostupné také z: https://youtu.be/pNS8pOT_0Xk

- [ČTK, 2022] ČTK. *Tendr na dukovanský blok postoupí do další fáze, vyprší termín pro první nabídky* [online]. oenergetice.cz, 29. 11. 2022 [cit. 2023-02-11]. Dostupné z: <https://oenergetice.cz/jaderne-elektrarny/tendr-na-dukovansky-blok-postoupi-do-dalsi-faze-vyprsi-termin-pro-prvni-nabidky>
- [ČTK, 2023] ČTK. *Třetí blok slovenské jaderné elektrárny Mochovce začal poprvé dodávat elektřinu*. oenergetice.cz, 1. 2. 2023. Dostupné také z: <https://oenergetice.cz/elektrarny-evropa/treti-blok-slovenske-jaderne-elektrarny-mochovce-zacal-poprve-dodavat-elektřinu?fbclid=IwAR2xOB5VNQ8aj81rbGkjFDwADZfXXrq3tEoTN6ct-jcVeJUr3ybFxJm0sls>
- [Daoud, 1992] DAOUD, J. A., S. A. EL-REEFY a H. F. ALY. Palladium extraction by triphenylphosphine sulfide in benzene. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Letters* [online]. 1992, 166(5), 441-449 [cit. 2023-04-03]. ISSN 0236-5731. Dostupné z: doi:10.1007/BF02167789
- [Degussa, 1984] AKTIENGESELLSCHAFT, Degussa. *Process for separation and purification of platinum group metals (I)*. 6/667,893. Zapsáno 11. 1984. Dostupné také z: <https://patents.justia.com/patent/4571266>
- [DMP] <https://www.dailymetalprice.com/metalpricecharts.php>
- [Dominguez, 2002] DOMÍNGUEZ, Mercè, Enriqueta ANTICÓ, Lothar BEYER, Angel AGUIRRE, Santiago GARCÍA-GRANDA a Victoria SALVADÓ. Liquid–liquid extraction of palladium(II) and gold(III) with N-benzoyl-N',N'-diethylthiourea and the synthesis of a palladium benzoylthiourea complex. *Polyhedron* [online]. 2002, 21(14-15), 1429-1437 [cit. 2023-05-03]. ISSN 02775387. Dostupné z: doi:10.1016/S0277-5387(02)00948-8

- [EatGD, 2022] Energy and the Green Deal: A clean energy transition [online]. [cit. 2022-11-26]. Dostupné z: https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal/energy-and-green-deal_en
- [EGD, 2022] A European Green Deal: Striving to be the first climate-neutral continent [online]. [cit. 2022-11-26]. Dostupné z: https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_en
- [ERÚ, 2023] *Domácnosti v roce 2022 rekordně šetřily elektrinou: Tisková zpráva ERÚ* [online]. Dostupné také z: <https://www.eru.cz/domacnosti-v-roce-2022-rekordne-setrily-elektrinou>
- [Europarl, 2021] ZPRAVODAJSTVÍ EVROPSKÝ PARLAMENT. *Skleníkové plyny: emise podle zemí a odvětví (infografika)* [online]. 2018, 28. 10. 2021 [cit. 2023-02-11]. Dostupné z: <https://www.europarl.europa.eu/news/cs/headlines/society/20180301STO98928/sklenikove-plyny-emise-podle-zemi-a-odvetvi-infografika>
- [Fišerová, 2022] FIŠEROVÁ, Simona. *Techniky separace vybraných radionuklidů ze skupiny d-kovů extrakčními metodami z přírodních i umělých vzorků* [online]. 2022 [cit. 2023-03-02]. Dostupné z: <https://dspace.cvut.cz/handle/10467/105370>. Bakalářská práce. FJFI. Vedoucí práce RNDr. Ing. Petr Distler, Ph.D. et Ph.D.
- [Goldberg, 2011] M. GOLDBERG, Stephen a Robert ROSNER. Nuclear Reactors: Generation to Generation. *AMERICAN ACADEMY OF ARTS & SCIENCES* [online]. 2011 [cit. 2022-11-19]. ISBN 0-87724-090-6. Dostupné z: <https://www.amacad.org/sites/default/files/academy/pdfs/nuclearReactors.pdf>

- [Holas, 2020] HOLAS, Ondřej. *Vlastnosti extrakčních systémů pro separaci minoritních aktinoidů a lanthanoidů*. Praha, 2020, 69 s. Dostupné také z: <https://dspace.cvut.cz/handle/10467/90608>. Bakalářská práce. FJFI ČVUT. Vedoucí práce Petr Distler
- [IAEA, 1989] Feasibility of Separation and Utilization of Ruthenium, Rhodium and Palladium from High Level Wastes. In: : *Technical Reports Series No. 308* [online]. VIENNA: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 1989 [cit. 2023-04-27]. ISBN 9201450893, 9789201450890. Dostupné z: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/21/02/2/21022859.pdf
- [IAEA, 2004] Implications of Partitioning and Transmutation in Radioactive Waste Management: Technical Reports Series No.435 [online]. Austria: IAEA, December 2004 [cit. 2022-11-27]. Dostupné z: https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/TRS435_web.pdf
- [IAEA, 2019] *Waste from Innovative Types of Reactors and Fuel Cycles: A Preliminary Study* [online]. IAEA Nuclear Energy Series, 2019(NW-T-1.7). ISSN 1995–7807. Dostupné z: https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/PUB1822_web.pdf
- [Iwao, 2007] IWAO, Shino, Samir ABD EL-FATAH, Kiyonori FURUKAWA, Tomohiro SEKI, Mitsuru SASAKI a Motonobu GOTO. Recovery of palladium from spent catalyst with supercritical CO₂ and chelating agent. *The Journal of Supercritical Fluids* [online]. 2007, 42(2), 200-204 [cit. 2022-07-05]. ISSN 08968446. Dostupné z: doi:10.1016/j.supflu.2007.03.010
- [Kaufholz, 2017] KAUFHOLZ, Peter. *The Selective Separation of Am(III) from Highly Radioactive PUREX Raffinate*. 402. 2017, s. 45. ISBN

978-3-95806-284-9. Dostupné také z:

https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/49/103/49103914.pdf

- [Khan, 2007] KHAN, Aslam. Selective separation of silver(I) by novel substituted thiourea. *Radiochimica Acta* [online]. 2007, 95(8), 471-475 [cit. 2023-03-30]. ISSN 2193-3405. Dostupné z: doi:10.1524/ract.2007.95.8.471
- [Kishi, 1997] KISHI, Y. *A Benchtop Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer* [online]. 1997 [cit. 2021-8-20]. Dostupné z: <https://www.semanticscholar.org/paper/A-Benchtop-Inductively-Coupled-Plasma-Mass-Kishi/a44181f5e765b9ab405774c9b3d26494fecb9222>
- [Kok, 2009] KOK, Kenneth D. Nuclear Engineering Handbook [online]. CRC Press, 2009 [cit. 2022-11-27]. Dostupné z: <http://www.gammaexplorer.com/wp-content/uploads/2014/03/Nuclear-Engineering-Handbook.pdf>
- [Kolarik, 1987] KOLARIK, Zdenek. *Verfahren zur Verbesserung der Wirksamkeit der Dekontamination einer Kernbrenn- und/oder Brutstoff-Lösung von Zirkonium* [online]. 30.7.87n. 1. [cit. 2022-05-30]. Dostupné z: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/20/032/20032633.pdf?r=1
- [Kolarik, 2003] KOLARIK, Zdenek a Edouard V. RENARD. Recovery of Value Fission Platinoids from Spent Nuclear Fuel PART I: GENERAL CONSIDERATIONS AND BASIC CHEMISTRY. *Platinum Metals Rev.* [online]. 4. 2003, 2003 [cit. 2022-06-06]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/299113266_Recovery_of_Value_Fission_Platinoids_from_Spent_Nuclear_Fuel_PART_I

GENERAL CONSIDERATIONS AND BASIC CHEMISTRY

Y

- [Konig, 1985] KÖNIG, K. -H., M. SCHUSTER, B. STEINBRECH, G. SCHNEEWEIS a R. SCHLODDER. N,N-Dialkyl-N'-benzoylthioharnstoffe als selektive Extraktionsmittel zur Abtrennung und Anreicherung von Platinmetallen. *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie* [online]. 1985, 321(5), 457-460 [cit. 2022-07-24]. ISSN 0016-1152. Dostupné z: doi:10.1007/BF00487079
- [Krall, 2022] KRALL, Lindsay M., Allison M. MACFARLANE a Rodney C. EWING. Nuclear waste from small modular reactors. *Proceedings of the National Academy of Sciences* [online]. 2022, 119(23) [cit. 2022-06-11]. ISSN 0027-8424. Dostupné z: doi:10.1073/pnas.2111833119
- [Kumar, 2009] KUMAR, J. R., J. Y. LEE, J.S. KIM a J.S. SOHN. Liquid-liquid extraction of platinum from acidic solutions - A review. *Solvent Extraction Research and Development, Japan, Vol. 16, 13-22 (2009)* [online]. [cit. 2023-04-04]. Dostupné z: <http://www.solventextraction.gr.jp/serdj/jurnalpdf/vol16/pp13-22.pdf>
- [Lange, 2017] LANGE, Steve, Andreas WILDEN, Giuseppe MODOLO, Fabian SADOWSKI, Markus GERDES a Dirk BOSBACH. Direct Selective Extraction of Trivalent Americium from PUREX Raffinate Using a Combination of CyMe 4 BTPPhen and TEDGA—A Feasibility Study. *Solvent Extraction and Ion Exchange* [online]. 2017, 35(3), 161-173 [cit. 2023-01-29]. ISSN 0736-6299. Dostupné z: doi:10.1080/07366299.2017.1326761
- [Ludvík, 2020] LUDVÍK, Jiří. *Stanovení transportní účinnosti nanočástic metodou SP ICP MS* [online]. Brno, 2020 [cit. 2022-06-26].

Bakalářská práce. Masarykova Univerzita. Vedoucí práce Jan Preisler

- [Ludwig, 1982] LUDWIG, E., E. UHLEMANN, K. GLOE a P. MÜHL. Liquid—liquid extraction of transition metals with acylthioacetamides. *Analytica Chimica Acta* [online]. 1982, 140(1), 171-177 [cit. 2023-04-06]. ISSN 00032670. Dostupné z: doi:10.1016/S0003-2670(01)95462-5
- [Magill, 20182022] MAGILL, J., R. DREHER a Zs. SÓTI. *Karlsruher Nuklidkarte*. 110. Nucleonica, 202218
- [Masry, 2018] MASRY, Botros Abdelnaser, Mohammad MOHAMMAD ZEID, Amany Taghian KASSEM, Hala Gamal NOWEIR, Ebtissam AHMAD SAAD a Jacqueline Abdel MESSIH DAOUD. Liquid-liquid Extraction and Recovery of Pd(II) from Nitric Acid Medium Using Green Diesel as Extractant. *Journal of Physical Science* [online]. 2018, 29(2), 25-48 [cit. 2023-01-30]. ISSN 16753402. Dostupné z: doi:10.21315/jps2018.29.2.3
- [Mastretta, 2019] MASTRETTA, Régis, Rémi POIROT, Damien BOURGEOIS a Daniel MEYER. Palladium Isolation and Purification from Nitrate Media: Efficient Process Based on Malonamides. *Solvent Extraction and Ion Exchange* [online]. 2019, 37(2), 140-156 [cit. 2022-06-06]. ISSN 0736-6299. Dostupné z: doi:10.1080/07366299.2019.1630073
- [Merdivan, 1997] MERDIVAN, M., R. S. AYGÜN a N. KÜLCÜ. Thermal behaviour of some metal complexes of N,N-diethyl-N'-benzoyl thiourea. *Journal of Thermal Analysis* [online]. 1997, 48(6), 1423-1429 [cit. 2023-03-20]. ISSN 0368-4466. Dostupné z: doi:10.1007/BF01983453

- [Merdivan, 1999] MERDIVAN, M., F. KARIPCIN, N. KULCU a R. S. AYGUN. Study of the thermal decompositions on N,N-dialkyl-N'-benzoylthiourea complexes of Cu(II), Ni(II), Pd(II), Pt(II), Cd(II), Ru(III) and Fe(III). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 1999, 58(3), 551-557 [cit. 2023-03-20]. ISSN 14182874. Dostupné z: doi:10.1023/A:1010140125400
- [Modolo, 2012] MODOLO, G., A. WILDEN, A. GEIST, D. MAGNUSSON a R. MALMBECK. A review of the demonstration of innovative solvent extraction processes for the recovery of trivalent minor actinides from PUREX raffinate. *Radiochimica Acta* [online]. 2012, 100(8-9), 715-725 [cit. 2022-11-26]. DOI: 10.1524/ract.2012.1962. ISSN 2193-3405. Dostupné z: <http://www.degruyter.com/doi/10.1524/ract.2012.1962>
- [Mokhodoeva, 2023] MOKHODOEVA, Olga, Valeriia MAKSIMOVA, Andrey SHISHOV a Valeriy SHKINEV. Separation of platinum group metals using deep eutectic solvents based on quaternary ammonium salts. *Separation and Purification Technology* [online]. 2023, 305 [cit. 2023-03-23]. ISSN 13835866. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2022.122427
- [Němec, 2020] NĚMEC, Mojmír, Kateřina ČUBOVÁ, Miroslava SEMELOVÁ a Pavel BARTL. *Praktikum z jaderné chemie a radiochemie I*. ČVUT, 2020. ISBN 978-80-01-06688-1. Skriptum
- [Ortet, 2015] ORTET, Osvaldo a Ana Paula PAIVA. Liquid-liquid extraction of palladium(II) from chloride media by N,N'-dimethyl-N,N'-dicyclohexylthiodiglycolamide. *Separation and Purification Technology* [online]. 2015, 156, 363-368 [cit. 2023-02-09]. ISSN 13835866. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2015.10.023

- [Paiva, 2017] PAIVA, Ana. Recycling of Palladium from Spent Catalysts Using Solvent Extraction—Some Critical Points. *Metals* [online]. 2017, 7(11). ISSN 2075-4701. Dostupné z: doi:10.3390/met7110505
- [Plutín, 2014] PLUTÍN, Ana M., Raúl MOCELO, Anislay ALVAREZ, et al. On the cytotoxic activity of Pd(II) complexes of N,N-disubstituted-N'-acyl thioureas. *Journal of Inorganic Biochemistry* [online]. 2014, 134, 76-82 [cit. 2023-03-29]. ISSN 01620134. Dostupné z: doi:10.1016/j.jinorgbio.2014.01.022
- [Plzák, 2011] PLZÁK, Zbyněk. Detekční schopnost analytické metody, mez detekce, mez stanovitelnosti. *Metodický list 7* [online]. 2011. Dostupné z: <http://www.eurachem.upol.cz/user-files/files/metodicky-list-7-2018.pdf>
- [Pokhitonov, 2020] POKHITONOV, Yu. A. RECOVERY OF PLATINOIDS FROM NPP SPENT NUCLEAR FUEL AND OUTLOOK FOR THEIR USE. *Atomic Energy, Vol. 127, No. 6, April, 2020 (Russian Original Vol. 127, No. 6, December, 2019)* [online]. [cit. 2022-05-30]. Dostupné z: doi:10.1007/s10512-020-00638-y
- [Příhoda, 1979] PŘÍHODA, J. Extraction of Pd(II) by some petrochemical products from nitrate media. *Journal of Radioanalytical Chemistry* [online]. 1979, 51(2), 233-243 [cit. 2023-01-30]. ISSN 0134-0719. Dostupné z: doi:10.1007/BF02520493
- [PubChem] *PubChem* [online]. National Library of Medicine. Dostupné také z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
- [Rosatom] The VVER today: Evolution | Design | Safety. *State Atomic Energy Corporation ROSATOM* [online]. [cit. 2022-11-19]. Dostupné z: <https://rosatom.ru/upload/iblock/0be/0be1220af25741375138ecd1afb18743.pdf>

- [Saeed, 2010] SAEED, Sohail, Naghmana RASHID, Peter G. JONES, Muhammad ALI a Rizwan HUSSAIN. Synthesis, characterization and biological evaluation of some thiourea derivatives bearing benzothiazole moiety as potential antimicrobial and anticancer agents. *European Journal of Medicinal Chemistry* [online]. 2010, 45(4), 1323-1331. ISSN 02235234. Dostupné z: doi:10.1016/j.ejmech.2009.12.016
- [Salavec, 2022] SALAVEC, Jiří. *Nový finský jaderný blok Olkiluoto 3 obnoví testovací provoz ještě letos.* oenergetice.cz, 26. 12. 2022. Dostupné také z: <https://oenergetice.cz/jaderne-elektrarny/novy-finsky-jaderny-blok-olkiluoto-3-obnovi-testovaci-provoz-jeste-letos>
- [SET, 2022] Solvent Extraction Technology: Solvent Extraction is a Unit Operation in Hydrometallurgy for the Recovery of Metals from Solutions. *SX Kinetics* [online]. 504 - 249 Ruttan Terrace, Cobourg, Ontario, Canada, K9A 5X6 [cit. 2022-12-03]. Dostupné z: <http://www.sxkinetics.com/download/Technology.pdf>
- [Schuster, 1990] SCHUSTER, M., B. KUGLER a K.-H. KONIG. The chromatography of metal chelates. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* [online]. 1990, 338(6), 717-720 [cit. 2023-03-28]. ISSN 0937-0633. Dostupné z: doi:10.1007/BF00323412
- [SMR, 2022] *Konference Malé a modulární reaktory. 7.ročník.* FJFI ČVUT, 9.6.2022. Dostupné také z: <https://www.konferencsmr.cz/cz/>
- [Sood, 1996] SOOD, D.D. a S.K. PATIL. CHEMISTRY OF NUCLEAR FUEL REPROCESSING: CURRENT STATUS [online]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, 1996(Vol. 203, 2) [cit. 2022-11-27]. Dostupné z: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/BF02041529.pdf>

- [SÚRAO, 2019] *Deep geological repository for radioactive waste and spent nuclear fuel* [online]. Dlážděná 6, Prague 1, 110 00: Czech Radioactive Waste Repository Authority (SÚRAO, 2019 [cit. 2023-02-15]). Dostupné z: doi:https://www.surao.cz/wp-content/uploads/2020/08/surao_brozura_HU_EN_online.pdf
- [SÚRAO, 2023] *Naše poslání: Historie, naše nejdůležitější úkoly současnosti a financování* [online]. SÚRAO [cit. 2023-04-22]. Dostupné z: <https://www.surao.cz/o-nas/nase-poslani/>
- [Solmaz, 2018] SOLMAZ, Ummuhan, Ilkay GUMUS, Gun BINZET, Omer CELIK, Gulden Kavak BALCI, Aylin DOGEN a Hakan ARSLAN. Synthesis, characterization, crystal structure, and antimicrobial studies of novel thiourea derivative ligands and their platinum complexes. *Journal of Coordination Chemistry* [online]. 2018, 71(2), 200-218. ISSN 0095-8972. Dostupné z: doi:10.1080/00958972.2018.1427233
- [Svetlankov, 2007] SVETLANKOV, N. V., V. G. NIKITIN a E. A. NIKOLAEVA. Oxidation with nitric acid of aliphatic alcohols and diols to carboxylic acids. *Russian Journal of Organic Chemistry* [online]. 43. 2007 [cit. 2023-01-30]. Dostupné z: doi: <https://doi.org/10.1134/S1070428007050235>
- [Telmore, 2018] TELMORE, Vijay M., Pranaw KUMAR a P. G. JAISON. Study on complexation of palladium with thiourea-based ligands and its determination in simulated high-level liquid waste using solid phase extraction-electrospray mass spectrometry. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* [online]. 2018, 318(2), 1249-1259 [cit. 2023-04-03]. ISSN 0236-5731. Dostupné z: doi:10.1007/s10967-018-6165-x

- [Trade, 2022] INTERNATIONAL TRADE ADMINISTRATION. *Czech Republic - Country Commercial Guide*. 2022. Dostupné také z: <https://www.trade.gov/country-commercial-guides/czech-republic-energy>
- [Tramba, 2023] TRAMBA, David. *Pleskač: ČEZ mírně urychlí výběr dodavatele nového bloku pro Elektrárnu Dukovany* [online]. 2023 [cit. 2023-03-23]. Dostupné z: <https://ekonomickydenik.cz/pleskac-cez-mirne-urychli-vyber-dodavatele-noveho-bloku-pro-elektrarnu-dukovany/>
- [Vest, 1989] VEST, P., M. SCHUSTER a K. -H. KONIG. Solventextraktion von Platinmetallen mit N-mono-und N,N-di-substituierten Benzoylthioharnstoffen. *Fresenius' Zeitschrift fur Analytische Chemie* [online]. 1989, 335(7), 759-763 [cit. 2022-07-26]. ISSN 0016-1152. Dostupné z: doi:10.1007/BF01204083
- [VŠE, 2023] *Ekonomické a průmyslové přínosy výstavby nových jaderných bloků v ČR*. 2023. Dostupné také z: <https://nf.vse.cz/wp-content/uploads/post/21538/Manazerske-shrnuti-final.pdf>. Tisková konference. Národohospodářská fakulta VŠE v Praze, nám. Winstona Churchilla 4, 130 67 Praha 3
- [Wagner, 2008] WAGNER, Vladimír. *Reaktory III. generace* [online]. 2008 [cit. 2022-11-19]. Dostupné z: <https://www.osel.cz/3531-reaktory-iii-generace.html>
- [Wagner, 2023] WAGNER, Vladimír. NUCLEAR PHYSICS INSTITUTE OF CAS, FNPI CTU PRAGUE. *SMR in the context of the current state of nuclear energy* [Small Modular Reactors 8th Conference]. 2023. Dostupné také z: <https://www.konferencsmr.cz/cz/prezentace.html>

- [Wilden, 2011] WILDEN, Andreas, Christian SCHREINEMACHERS, Michal SYPULA a Giuseppe MODOLO. Direct Selective Extraction of Actinides (III) from PUREX Raffinate using a Mixture of CyMe 4 BTBP and TODGA as 1-cycle SANEX Solvent. *Solvent Extraction and Ion Exchange* [online]. 2011, 29(2), 190-212 [cit. 2021-8-22]. ISSN 0736-6299. Dostupné z: doi:10.1080/07366299.2011.539122
- [Zheng, 2021] ZHENG, Huandong, Yunji DING, Quan WEN, Bo LIU a Shengen ZHANG. Separation and purification of platinum group metals from aqueous solution: Recent developments and industrial applications. *Resources, Conservation and Recycling* [online]. 2021, 167 [cit. 2022-06-27]. ISSN 09213449. Dostupné z: doi:10.1016/j.resconrec.2021.105417

Zdroje obrázků, tabulek a grafů:

- [Arseenkov, 1992] ARSEENKOV, L. V., B. S. ZAKHARKIN, K. P. LUNICHKINA, É. V. RENARD, V. Yu. ROGOZHNIKIN a N. A. SHOROKHOV. The fission products palladium and rhodium: Their state in solutions, their behavior in the regeneration of fuel of atomic power stations, and the search for selective extraction techniques. *Atomic Energy* [online]. 1992, **72**(5), 411-420 [cit. 2022-06-06]. ISSN 1063-4258. Dostupné z: doi:10.1007/BF00761230
- [Bottorff, 2016] BOTTORFF, Shalina C., Ashton S. POWELL, Thomas R. HAYES, Aurora E. CLARK, Stephen P. MEZYK a Paul D. BENNY. *Media Effects on the Recycling of Rhodium from Spent Nuclear Fuel – 16364* [online]. WM2016 Conference, Phoenix, Arizona, USA, March 6-10, 2016 [cit. 2022-05-16]
- [ČEPS, 2020] *Hodnocení zdrojové přiměřenosti ES ČR do roku 2040 (MAF CZ)* [online]. ČEPS [cit. 2022-06-11]. Dostupné z: <https://www.mpo.cz/assets/cz/energetika/elektroenergetika/2021/2/Hodnoceni-zdrojove-primerenosti-ES-CR-2020.pdf>
- [ČTK, 2023] ČTK. *Třetí blok slovenské jaderné elektrárny Mochovce začal poprvé dodávat elektřinu*. oenergetice.cz, 1. 2. 2023. Dostupné také z: <https://oenergetice.cz/elektrarny-evropa/treti-blok-slovenske-jaderne-elektrarny-mochovce-zacal-poprve-dodavat-elektrinu?fbclid=IwAR2xOB5VNO8aj81rbGkjFDwADzfXXrq3tEoTN6ct-jCVeJUr3ybFxFxJm0sls>
- [Erú, 2020] *ROČNÍ ZPRÁVA O PROVOZU ELEKTRIZAČNÍ SOUSTAVY ČESKÉ REPUBLIKY ZA ROK 2020: Rocni_zprava_provoz_ES_2020.pdf* [online]. Energetický regulační úřad [cit. 2022-06-11]. Dostupné z:

https://www.eru.cz/sites/default/files/import_files/Rocni_zprava_provoz_ES_2020.pdf

- [Farkas, 2010] FARKAS, Gabriel. *From Gen I to Gen III* [online]. Slovak University of Technology in Bratislava: INIS IAEA, 2010 [cit. 2023-02-11]. Dostupné z: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/44/078/44078368.pdf
- [IAEA, 1989] Feasibility of Separation and Utilization of Ruthenium, Rhodium and Palladium from High Level Wastes. In: : *Technical Reports Series No. 308* [online]. VIENNA: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 1989 [cit. 2023-04-27]. ISBN 9201450893, 9789201450890. Dostupné z: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/21/022/21022859.pdf
- [Kaufholz, 2017] KAUFHOLZ, Peter. *The Selective Separation of Am(III) from Highly Radioactive PUREX Raffinate*. 402. 2017, s. 45. ISBN 978-3-95806-284-9. Dostupné také z: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/49/103/49103914.pdf
- [Kolarik, 2003] KOLARIK, Zdenek a Edouard V. RENARD. Recovery of Value Fission Platinoids from Spent Nuclear Fuel PART I: GENERAL CONSIDERATIONS AND BASIC CHEMISTRY. *Platinum Metals Rev.* [online]. 4. 2003, [cit. 2022-06-06]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/299113266_Recovery_of_Value_Fission_Platinoids_from_Spent_Nuclear_Fuel_PART_I_GENERAL_CONSIDERATIONS_AND_BASIC_CHEMISTRY
- [Kreider, 2018] KREIDER, Peter a Wojciech LIPIŃSKI. 13. High-Temperature Gas–Solid Reactions in Industrial Processes. In: KING, Penelope,

- Bruce FEGLEY a Terry SEWARD, ed. *High Temperature Gas-Solid Reactions in Earth and Planetary Processes* [online]. De Gruyter, 2018, 2018-12-3, s. 499-511 [cit. 2023-02-11]. ISBN 9781501511790. Dostupné z: doi:10.1515/rmg.2018.84.13
- [Lange, 2017] LANGE, Steve, Andreas WILDEN, Giuseppe MODOLO, Fabian SADOWSKI, Markus GERDES a Dirk BOSBACH. Direct Selective Extraction of Trivalent Americium from PUREX Raffinate Using a Combination of CyMe 4 BTPPhen and TEDGA—A Feasibility Study. *Solvent Extraction and Ion Exchange* [online]. 2017, 35(3), 161-173 [cit. 2023-01-29]. ISSN 0736-6299. Dostupné z: doi:10.1080/07366299.2017.1326761
- [Magill, 2022] MAGILL, J., R. DREHER a Zs. SÓTI. *Karlsruher Nuklidkarte*. 11. Nucleonica, 2022
- [Mastretta, 2019] MASTRETTA, Régis, Rémi POIROT, Damien BOURGEOIS a Daniel MEYER. Palladium Isolation and Purification from Nitrate Media: Efficient Process Based on Malonamides. *Solvent Extraction and Ion Exchange* [online]. 2019, 37(2), 140-156 [cit. 2022-06-06]. ISSN 0736-6299. Dostupné z: doi:10.1080/07366299.2019.1630073
- [Mills, 1995] MILLS, Robert William. *Fission product yield evaluation: A thesis submitted to the Faculty of Science of the University of Birmingham for the degree of Doctor of Philosophy* [online]. School of Physics and Space Research, University of Birmingham, 3. 1995 Dostupné z: <https://core.ac.uk/download/pdf/16292812.pdf>
- [Mokhodoeva, 2023] MOKHODOEVA, Olga, Valeriia MAKSIMOVA, Andrey SHISHOV a Valeriy SHKINEV. Separation of platinum group metals using deep eutectic solvents based on quaternary ammonium salts. *Separation and Purification Technology*

[online]. 2023, 305 [cit. 2023-03-23]. ISSN 13835866. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2022.122427

[Schuster, 1990]

SCHUSTER, M., B. KUGLER a K.-H. KONIG. The chromatography of metal chelates. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* [online]. 1990, 338(6), 717-720 [cit. 2023-03-28]. ISSN 0937-0633. Dostupné z: doi:10.1007/BF00323412

[Tramba, 2023]

TRAMBA, David. *Pleskač: ČEZ mírně urychlí výběr dodavatele nového bloku pro Elektrárnu Dukovany* [online]. 2023 [cit. 2023-03-23]. Dostupné z: <https://ekonomickydenik.cz/pleskac-cez-mirne-urychli-vyber-dodavatele-noveho-bloku-pro-elektrarnu-dukovany/>

7 Přílohy

Čistá data naměřená na ICP-MS jsou uvedeny níže v tabulkách. *Tabulka 28* přísluší *Pilotnímu experimentu*, *Tabulka 29* přísluší *experimentu Krátkodobá kinetika*, *Tabulka 30* přísluší *experimentu Vybrané kovy*, *Tabulka 31* přísluší *experiment s Užitím pentan-1-olu*, *Tabulka 32* přísluší *experimentu Dlouhodobá kinetika*, *Tabulka 33* přísluší *experimentu s Nízkými koncentracemi*, *Tabulka 34* přísluší *experimentu s Různými rozpouštědly, Vliv kyseliny dusičné a Vliv dusičnanových aniontů*.

Tabulka 28 Naměřená data z Pilotní experiment

Sample Name	23 Na [1]		27 Al [1]		53 Cr [1]		56 Fe [1]		57 Fe [1]		60 Ni [1]	
	CPS	CPS RSD	CPS	CPS RSD	CPS	CPS RSD	CPS	CPS RSD	CPS	CPS RSD	CPS	CPS RSD
blank acid	808620,24	19,9429614	234088,7	3,58903509	4910,01	7,00248433	3663244,8	0,30817857	111082,62	0,36458226	65913,05	2,70076975
K1			1625982,7	0,3370082	1998,9267	3,8621094	2320542,9	0,42902385	81134,877	0,16392206	14301,147	1,93771463
K2			13550157	0,30226026	6170,16	0,51840841	3362782	0,2698909	107894,6	0,80022379	40506,54	1,05186364
K3			378044,54	0,33208876	28233,373	0,47263356	2186335,3	0,24017312	80858,977	0,68421658	120901,65	0,55915691
K4			3065732,3	0,35419838	271964,26	0,43311351	4489817,5	0,35324033	134803,93	0,74668313	1171450,4	0,1265556
K5			27696711	0,05188071	2825490,2	0,17606666	26283051	0,32445656	660049,58	0,4546611	10520428	0,24375151
blank acid	634171,7	0,3022291	216452,58	0,72577197	4952,3833	4,52687776	3470477,4	0,38318839	114891,86	0,26020346	61504,933	0,94555217
P1	57192346	0,71625684	235538,54	0,87493966	246496,66	1,40673713	48087945	0,88966951	1245984,8	0,50490839	278138,72	0,73871443
P2	61320081	0,26192205	250325,28	0,52367803	267312,8	0,30404031	51474701	0,28544633	1331580,7	0,31211817	299974,59	0,66043177
blank acid	758564,1	7,54617149	152742,47	0,35694855	2428,09	1,72006329	2783447,6	0,99638777	98879,063	0,9291468	28439,527	0,19307722
P3	60158376	0,73272793	238530,01	1,20025173	263872,17	1,60836767	50818868	1,0154588	1315473,1	0,81928343	297505,35	0,81135414
Purex	57741304	0,36697725	243638,85	0,8912397	252912,9	1,13121773	48705279	0,11573557	1262918,9	0,2323087	286227,19	0,81566427
blank acid	891105,35	2,08439752	1155792,6	25,6855166	4895,8867	2,34820168	3571482,9	0,13284743	117152,34	0,81883687	62448,293	0,82086598

63 Cu [1]		82 Se [1]		85 Rb [1]		88 Sr [1]		89 Y [1]		90 Zr [1]		95 Mo [1]	
CPS	CPS RSD	CPS	CPS RSD	CPS	CPS RSD	CPS	CPS RSD	CPS	CPS RSD	CPS	CPS RSD	CPS	CPS RSD
3946498,7	0,22875998	218,99667	12,3117205	1501,9467	9,79720773	34934,947	2,03039902	29962,927	1,52966189	106203,18	0,99736823	22886,8	3,22108561
1426717,2	0,30503413												
1351143,4	0,43853217												
1253433,6	0,06438921												
2457462,1	0,43598392												
13461360	0,29001636												
3746991,5	0,70729691	210,1	15,1442483	1632,05	9,03177204	32487,32	1,1057386	27247,07	0,50281788	99040,923	1,18320427	20660,85	1,48648971
2776129,3	0,82393622	1980,03	4,34151466	1387692,7	0,83955444	4699031,1	0,90541945	3116054,5	0,9665487	13248587	1,32393334	2875173	1,39376266
2846049	0,27957301	2186,7967	3,7118616	1525303,2	0,40361902	5105638,8	0,17437711	3324487,7	0,19935066	14206515	0,2865092	3013855,6	0,28092662
3468594,6	0,23960092	206,77333	30,2222788	4020,48	8,0261811	33451,017	1,34826225	27380,39	2,69481938	139025,36	4,49902259	25707,613	7,57089297
2805691,9	0,99108877	2141,2267	3,4452185	1512831,5	0,88423962	5032007,3	0,99348647	3278785,5	0,88078906	14178892	1,26373017	2929010,9	1,09495248
2810163,2	0,10804131	2331,3733	2,49364786	1452295	0,06609359	4815174,7	0,26047466	3136234,2	0,07861514	13531450	0,34751217	3334378,7	0,48096142
3883599,6	0,2167068	205,66	7,99953411	3964,9933	12,8182014	34132,717	0,77280061	29506,107	1,47489119	163343,22	5,65508282	32046,64	7,90007151

141 Pr [1]		146 Nd [1]		147 Sm [1]		153 Eu [1]		157 Gd [1]	
CPS	CPS RSD	CPS	CPS RSD	CPS	CPS RSD	CPS	CPS RSD	CPS	CPS RSD
4266,373333	4,98004733	2529,293333	3,57851739	613,6366667	11,231943	560,2966667	10,7606909	365,75	7,64745256
8643142,79	2,03946287	5000400,413	1,88592471	924104,1067	1,45331697	737226,16	1,4900297	275509,1	1,32803748
9706609,437	0,79598734	5602745,333	0,59747988	1009661,41	0,7215129	826987,4733	0,84000074	305976	0,26096255
9855930,547	0,85861738	5694982,067	0,77677235	1019671,687	1,00539048	837033,2667	0,72264275	306090,44	0,93228525
9550,18	18,264325	5628,75	17,3930837	1314,09	20,2366787	1163,98	21,9480213	504,7166667	13,370388
9312848,54	1,26320165	5371377,18	1,26186694	984535,4567	0,77325331	794078,41	0,97746019	284971,39	0,75799609
9940563,883	0,23535808	5720775,47	0,25164161	1039523,003	0,89166607	848922,74	0,43246696	303595,8567	0,19823293
9643355,41	1,3278766	5542528,53	1,01825057	1014436,2	0,96466469	819683,54	1,47249641	292055,04	0,53633984
27096,55667	4,27923176	15826,4	3,49009825	2881,876667	7,96336506	2420,443333	4,42957937	929,3933333	9,63817888
8781571,463	0,93177634	5056002,427	0,9087625	919064,3167	1,0037469	744361,78	1,30300411	263066,73	1,52565939
9673631,8	0,90313964	5557922,763	0,71409738	1000902,243	1,03917578	819471,5233	1,27625969	290311,3033	0,97069415
32328,19	34,0785511	18487,09333	32,486469	3495,846667	30,7653526	2813,043333	33,3280816	1112,866667	23,7217632
10171069,22	1,39870835	5839434,563	1,54730928	1056247,087	0,6039687	858094,1333	1,72842313	303330,0733	2,07883169
8529156,26	0,72881351	4906292,95	0,75778716	888404,2467	0,85576004	716205,9967	1,33807683	252572,9767	1,01306976
14636,17667	9,51680618	8498,64	9,68174641	1516,493333	7,74677357	1245,196667	9,45643117	566,9766667	14,7405818
9119710,007	0,85047403	5241951,797	0,92054349	948380,6733	1,04316445	767388,6767	1,14442607	269900,03	1,18239315
9168068,473	0,77391684	5263133,74	0,75950281	956463,2667	0,99892316	768392,96	1,01077092	270556,0767	1,57230583
26550,65667	17,188659	15526,60333	19,9814668	2828,446667	15,2900437	2244,7	18,7264833	928,2833333	14,7351974

Tabulka 30 Naměřená data z experimentu Vybrané kovy

Sample Name	27 Al [1]		53 Cr [1]		56 Fe [1]		57 Fe [1]	
	CPS	CPS RSD	CPS	CPS RSD	CPS	CPS RSD	CPS	CPS RSD
K1	538696,76	0,56642011			1497211,557	0,36240987	58060,51333	1,15316082
K2	616833,1667	0,53612551			1470617,547	0,71566543	56863,14	0,46923235
K3	684949,8	5,10331314			1735795,04	0,34965725	63487,64	0,88028798
K4	635798,45	0,29299288			1738306,573	2,05849209	63196,08	0,36394516
K5	24331033,8	0,25955219			27475610,42	0,40761113	675793,9833	0,43117265
blank acid	79657,10667	11,6473564	1087,243333	7,59336934	1479431,193	1,08427534	56365,19	1,9213348
zk tr 1	320554,44	0,55219668	237362,95	0,1618189	43183146,58	0,08298027	1114541,163	0,17991617
zk tr 2	286916,0933	0,63706972	228794	0,46519714	41324989,38	0,38743258	1072171,91	0,0627605
zk tr 3	246129,43	0,51950104	236403,9933	0,56488251	42915663,81	0,2928579	1107852,11	0,23389184
blank acid	147640,7167	0,42423017	1598,703333	10,6299651	1478343,433	0,96677279	57920,63667	1,234571
zk std1	529629,7033	0,2741661	236710,3867	0,59225044	42774580,47	0,38774589	1104897,683	0,54250561
zk std2	386753,6433	0,69137273	231964,5133	0,76486418	41926734,1	0,43956017	1085430,497	0,70211542
blank acid	145531,5267	0,33345719	1768,786667	1,04013519	1497328,223	0,6029471	60527,77	0,87064002
zk std3	345573,1933	0,41864213	207481,85	0,30308411	37731501,38	0,47075725	980356,53	0,83536532
purex	229823,92	1,61793392	227156,6233	1,20620372	44465354,34	1,15787168	1152621,743	1,00611194
blank acid	55632,72	1,0445944	1654,266667	3,49694818	1514134,853	0,78662815	62062,06667	0,85612194

60 Ni [1]		63 Cu [1]		111 Cd [1]		137 Ba [1]	
CPS	CPS RSD	CPS	CPS RSD	CPS	CPS RSD	CPS	CPS RSD
		19123,45333	1,55438268				
		31298,62667	0,89913959				
		187926,3067	0,7267429				
		186980,4467	0,50639115				
		15738760,74	0,44017069				
1080,583333	4,78746538	52347,73333	10,6579664	72,26	16,2116082	418	13,2881467
228590,81	0,37929336	303809,6033	0,36877889	49512,06667	1,26775338	976428,78	0,92857616
220563,72	0,47546483	280915,32	0,15076371	48050,26	0,91183745	956820,9133	0,25857404
229850,84	0,44657009	289861,6333	0,3151267	49619,03	0,25247549	986365,1167	1,06871561
1936,65	10,1611832	34228,90667	1,06866326	144,5233333	8,1023334	1944,5	18,7027027
228111,06	0,48030549	288687,58	0,60315377	49744,13667	0,84594445	1072965,193	0,58319131
224912,59	0,01598013	279722,7133	0,35907258	49014,00667	0,48055492	1051610,427	0,45149915
1486,35	4,63331348	33495,33333	0,89785587	170,0866667	16,0556594	2713,94	6,26305274
200336,8467	0,24394711	252350,4767	0,32989288	43644,68667	0,97679587	953471,1967	1,06605811
253230,8667	1,13345987	2556174,96	1,21117394	50864,81667	0,61196512	1101820,957	1,36752393
1360,75	3,06093962	38453,49333	1,02599944	182,3133333	26,6528443	2636,073333	6,17645373

Tabulka 31 Naměřená data z experimentu s Užitím pentan-1-olu

Sample Name	23 Na [1]		27 Al [1]		53 Cr [1]		56 Fe [1]		57 Fe [1]		60 Ni [1]	
	CPS	CPS RSD	CPS	CPS RSD	CPS	CPS RSD	CPS	CPS RSD	CPS	CPS RSD	CPS	CPS RSD
blank acid	2298734,83	7,2385553	451268,0167	0,67230129	1037,2	12,8140514	1592499,473	0,71835148	66198,6	0,09611274	1041,663333	16,1089135
1PEN 0.05	48869153,16	1,90995321	346209,99	2,6789243	215028,8133	1,78896846	40704089,4	1,90106811	1052830,27	1,87186626	219281,56	1,75676566
2PEN 0.05	56701803,6	0,79677628	646626,87	1,6045732	249870,5	1,16664885	46796742,08	1,07412817	1207244,237	1,00516058	253273,4433	1,10598327
3PEN 0.05	54519283,63	0,32996927	400428,8533	0,70449104	239922,5	0,63824385	45193172,66	0,52683802	1164909,687	0,71250705	243763,9433	0,55863061
blank acid	23979479,64	0,14967603	217700,3033	0,6630495	1615,723333	8,87127799	1591690,22	1,49898729	67558,32333	1,03964684	3818,383333	2,54081279
1PEN 0.025	48086878,73	1,55406882	256431,0733	1,43172689	211852,7433	1,28907886	40105926,9	1,67074343	1038513,737	1,58144381	216078,3467	1,67820036
2PEN 0.025	53873374,2	0,50938062	488351,1567	0,71156714	237700,7	0,70272298	44709419,33	0,71140369	1150948,723	0,71661647	240582,0367	0,87381942
3PEN 0.025	52365853,11	0,60867824	514548,7867	0,5482304	229177,73	0,54962282	43324232,13	0,79373022	1117707,857	0,83946372	232118,48	0,93772769
blank acid	1172367,543	5,96883719	166156,1	1,65029304	1598,666667	9,62235274	1595024,423	1,98832436	64303,66667	1,44944191	1490,803333	7,18997761
blank	9472829,44	7,85089739	381637,1433	2,7527685	1028,326667	4,10466415	1521931,94	0,568671	61535,29	1,23092717	1789,883333	1,02650259
1pen 0.005	51361877,01	1,81093518	526980,0767	1,91120799	223770,5167	2,07412745	42203038,54	2,01797672	1089118,04	1,92482839	229404,0133	2,07112859
2pen 0.005	56502435,82	0,74833422	299547,6433	0,15006712	250209,9667	0,71987189	47181248,18	0,80439646	1212044,087	1,03681481	255473,0033	0,93682747
3pen 0.005	53599945,31	1,0426814	943491,4333	1,59629365	234027,1467	1,26869211	44114054,9	1,08876132	1136267,283	0,58529614	237616,08	1,40670101
blank	16555730,45	1,20137791	339644,91	0,58277331	2823,953333	33,7044324	1883044	8,62461133	71249,47333	5,154003	4518,633333	19,8603963
pur1	55172909,73	0,6132519	454065,0833	0,88667896	225560,2933	0,96214534	42842672,14	0,9088413	1102878,523	1,0443802	230833,25	1,06842564
pur2	51999260,89	0,37296036	814533,6267	0,53056084	222837,7667	0,68097698	42445110,48	0,37111373	1094217,79	0,31055165	228661,4133	0,14148477
pur3	55211915,84	0,4288857	828806,1433	0,4248505	237855,9967	0,65059539	45237782,1	0,42935142	1162917,037	0,39784198	242899,5267	0,56062349
blank	15825726,15	0,60065232	361020,3533	6,96132407	2879,543333	15,1866537	1884290,563	4,41506741	70558,36333	2,08645637	4434,13	13,2145387

Tabulka 34 Naměřená data z experimentu s Různými rozpouštědly, Vliv kyseliny dusičné a Vliv dusičnanových aniontů

Sample Name	56 Fe [1]		57 Fe [1]		60 Ni [1]		63 Cu [1]		90 Zr [1]		95 Mo [1]	
	CPS	CPS RSD	CPS	CPS RSD	CPS	CPS RSD	CPS	CPS RSD	CPS	CPS RSD	CPS	CPS RSD
blank acid	903492	15,22	85613	2,50	341	4,07	11098	2,72	3571	8,50	1017	7,83
blank acid	1022948	0,08	63817	0,99	394	13,64	12845	0,83	2135	1,58	479	5,13
blank acid	949527	0,75	69964	0,54	305	10,17	12386	1,40	12582	2,83	5809	14,72
blank acid	1072822	4,64	68294	1,86	1057	40,97	12578	1,97	37790	28,39	11448	18,51
blank acid	990940	0,33	65889	0,78	675	5,42	12327	0,44	26297	5,96	10458	9,43
blank acid	1000405	0,61	66415	1,55	646	9,88	12657	1,80	27008	2,84	10538	8,34
A1	10915831	0,09	291503	0,89	55242	1,37	17280	1,01	2293797	1,28	489701	1,31
A2	12001960	0,44	318006	0,56	61121	1,10	18196	1,59	2580014	0,29	553642	0,52
A3	12017268	0,24	318782	0,37	80857	0,53	18554	0,21	2593905	0,72	555000	0,78
A4	11409744	0,30	303390	0,41	58045	0,31	18027	0,85	2486372	0,37	522805	0,25
A5	10802222	0,61	289911	0,64	54828	1,07	17548	1,82	2353390	1,32	493183	1,13
A6	11881014	0,61	314813	0,14	80502	0,95	17887	0,52	2594358	0,91	546899	0,84
A7	12133781	0,21	320122	0,52	62106	0,51	18153	1,15	2857549	0,69	637235	0,43
A8	12144240	0,28	319479	0,80	62899	0,52	18356	0,78	2861055	0,47	642531	0,83
A9	12139108	0,65	320179	0,59	62197	0,34	17908	2,94	2875812	1,01	643413	1,05
B1	12249028	0,56	322211	0,51	63587	0,72	18679	0,53	1980483	0,71	639207	0,83
B2	12201883	0,27	322312	0,13	62877	0,42	18132	0,89	2429385	0,69	646505	0,95
B3	12674739	0,17	333425	0,34	65082	0,37	18340	0,73	2823319	0,67	678829	0,77
B4	12165814	0,37	320214	0,41	68828	0,28	21395	0,28	2862821	0,97	649483	1,11
B5	12151185	0,48	320135	0,88	62446	0,57	18187	1,81	2893485	1,05	646723	1,38
B6	12228857	0,54	319182	0,21	62787	1,10	18203	2,01	2922085	1,51	655119	1,78
C1	12581480	0,38	329946	0,46	64738	0,53	19075	0,88	2027214	0,78	650390	0,92
C2	12627849	0,66	331274	0,12	65405	1,90	18978	1,01	2477155	1,02	677484	0,86
C3	12581361	0,40	330131	0,43	64190	0,75	18620	1,32	2808975	0,78	676474	1,37
C4 (crit1)	1752810	9,79	82378	8,04	7393	15,13	6328	2,73	300255	11,78	69812	11,80
C4 (crit2)	10567840	0,37	280288	0,82	54197	0,74	17137	0,94	2484288	1,00	552921	0,84
C5	11225413	0,10	294456	0,79	57508	1,28	17578	1,47	2884500	0,88	595980	0,89
C6	11730559	0,40	305121	0,48	59975	1,42	18175	1,64	2810758	0,70	626495	0,99
D4	2143886	0,73	88778	0,62	6852	2,98	13408	2,43	271344	0,69	55747	1,16
D3	2237728	0,37	90950	1,08	7191	2,93	12781	1,41	288797	1,47	63339	0,88
D2	2170487	0,34	90043	0,37	6841	2,65	12822	1,37	270520	0,73	61595	1,25
D1	2241189	0,25	90985	0,36	6994	0,24	12258	1,05	274730	0,89	63487	0,34
D5	2214155	0,14	90502	0,39	6793	1,68	12783	1,85	272339	0,55	65811	0,30
D6	2138884	0,38	88931	0,98	6372	1,49	12895	0,56	255897	0,59	61520	0,50
D7	2133500	0,28	87865	1,06	6290	2,74	12827	1,86	254980	1,29	62148	0,75
D8	2231001	0,30	90563	0,31	6784	1,55	14726	1,41	259611	1,04	45840	1,98
E1	2057648	0,94	90154	0,62	6890	2,05	18213	9,70	249601	1,41	58239	1,45
E2	2072034	0,52	93479	0,49	6858	3,07	26322	7,33	249131	0,28	54832	1,31
E3	2157567	0,27	98080	0,85	6949	0,97	35577	6,85	263303	1,37	55042	0,84
E4	2281844	0,33	99832	1,14	7598	2,18	32169	3,78	289298	0,34	60084	1,22
E5	2317302	0,20	100432	0,74	7280	2,06	18723	1,75	285638	0,82	58529	0,59
E6	2198539	0,60	100525	0,54	7192	2,51	40403	8,99	251421	0,68	62663	1,49
E7	2341707	0,61	105071	0,25	7259	2,23	68231	3,09	251440	1,25	62597	1,30
E8	2231502	0,16	103925	0,88	7113	1,77	63071	2,11	251124	0,50	62578	1,06
k1	1058238	0,14	74753	2,54	520	7,40	12232	1,16	1892	9,47	596	14,08
k2	1044987	0,17	70851	0,84	1700	4,49	15986	2,45	1578	4,84	520	9,88
k3	1028683	0,38	67453	0,67	14193	1,88	48806	1,43	1553	2,38	529	7,98
k4	1020853	0,41	65878	1,38	135048	0,28	343880	0,11	1444	5,00	474	19,17
k5	978801	0,31	65488	0,82	1359088	0,32	3288994	0,48	1515	3,52	492	20,94

101 Ru [1]		103 Rh [1]		105 Pd [1]		107 Ag [1]		111 Cd [1]	
CPS	CPS RSD	CPS	CPS RSD	CPS	CPS RSD	CPS	CPS RSD	CPS	CPS RSD
258	14,31	346	7,74	1896	10,36	279	9,13	44	15,61
289	17,48	321	3,17	288	8,69	127	11,47	64	36,33
326	6,66	494	6,01	133	9,99	186	5,78	86	28,00
2197	27,34	5047	35,66	629	6,10	1064	13,14	241	32,05
2461	7,85	3120	10,23	1058	6,00	972	14,59	152	16,44
2369	4,81	2963	8,10	2957	3,55	1057	20,76	136	11,08
125848	0,67	343726	0,28	3546	4,20	5363	1,21	9134	3,24
148483	0,39	390712	0,10	4052	4,06	6368	1,63	10136	1,68
152999	0,75	395294	0,76	4122	6,89	6111	0,77	10123	0,79
171818	0,82	411459	0,49	3782	8,55	11962	2,11	9440	0,89
158029	1,10	394725	1,75	15411	3,25	22228	1,61	9036	2,53
172008	1,04	440296	1,02	29508	1,81	25159	2,44	9976	1,79
416800	0,34	475082	0,45	252086	1,06	31408	0,26	10442	0,46
417440	0,79	477910	0,81	254577	0,79	31684	0,86	10566	0,73
418705	1,15	477713	1,25	257817	1,08	31594	2,89	10661	3,84
371963	0,95	482645	0,99	5079	3,31	18558	1,80	10435	1,84
407443	0,64	490267	1,02	6699	3,10	19117	1,73	10892	2,34
436507	0,52	503275	0,49	59835	0,93	25731	1,49	11289	3,67
422724	0,88	479918	0,93	198950	1,05	27912	2,55	10648	3,74
421133	0,83	481109	1,07	242183	0,87	31458	1,36	10486	1,04
426360	1,49	487059	1,75	253957	2,43	32222	2,24	10857	1,35
422666	0,88	498882	0,85	6455	1,90	19357	2,08	10821	2,01
440318	0,54	504855	1,13	5424	4,45	22411	1,65	11035	3,91
442668	0,84	502399	0,74	5702	0,99	23848	0,88	11177	2,91
45089	12,24	50407	11,98	723	12,80	3040	11,68	1337	11,86
364203	1,36	414780	0,88	6142	1,50	25866	2,06	9326	3,99
387595	1,05	440919	1,38	7785	1,52	29028	0,88	9584	1,81
407613	0,41	463887	0,85	8756	1,67	30437	1,38	10108	2,89
40341	1,68	48149	0,95	442	5,66	972	8,58	1097	11,66
43824	0,53	52129	0,71	427	6,88	890	7,15	1218	3,15
42096	1,38	49023	0,98	441	1,57	814	8,00	1073	14,41
43807	2,10	51183	1,87	435	8,98	963	4,64	1203	4,40
42991	0,44	49497	1,25	11271	1,20	2822	2,26	1112	10,39
40532	0,58	48111	1,45	13716	1,92	3034	2,37	1056	3,95
40257	0,94	45884	1,42	15305	0,47	3048	6,28	1041	2,31
37080	1,66	46336	0,49	762	5,48	1048	4,97	1071	7,29
35850	0,68	42780	2,25	518	7,41	794	1,63	1012	9,95
38018	0,85	42249	1,32	476	6,36	784	3,41	971	4,29
37884	1,11	44087	1,26	454	12,74	748	6,33	1034	1,98
41323	1,27	49010	1,10	581	5,52	810	9,36	1107	1,88
42314	0,78	50454	1,12	517	9,76	830	6,76	1118	8,14
39962	0,08	44648	0,57	7411	5,59	2459	7,13	1026	7,68
39678	0,82	44487	0,37	9449	0,99	2890	2,32	1004	5,88
40262	0,70	44587	0,86	11771	1,75	2908	2,37	1066	1,18
248	7,85	292	5,85	497	11,87	137	4,22	118	35,39
245	9,08	318	12,52	340	19,13	121	3,17	593	5,05
248	7,88	299	13,07	282	17,77	147	30,59	5369	2,67
266	4,41	312	10,91	241	20,14	113	15,56	52735	0,67
606	5,23	307	8,89	275	24,93	111	30,79	524895	1,72