

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská
Katedra jaderné chemie

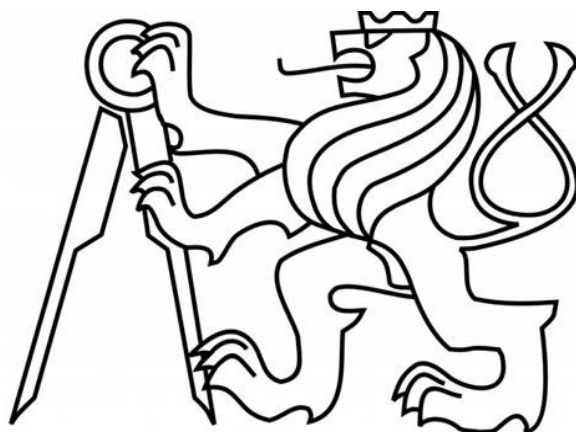
**ZÍSKÁVÁNÍ VYBRANÝCH D-PRVKŮ
PŘI PŘEPRACOVÁNÍ VYHOŘELÉHO JADERNÉHO PALIVA**

Bakalářská práce – 2023

Autor: František Janeček

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

Konzultant: prof. Ing. Jan John, CSc.



Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma „Získávání vybraných d-prvků při přepracování vyhořelého jaderného paliva“ vypracoval samostatně. Použitou literaturu a podkladové materiály uvádím v přiloženém seznamu literatury.

V Praze dne 31.7.2023


.....
Podpis

Poděkování:

Tímto vzdávám svoje díky vedoucímu této práce doc. RNDr. Ing. Petru Distlerovi, Ph.D. et. Ph.D., za vedení této práce, rady a návrhy. Dále bych rád poděkoval Ing. Miroslavě Semelové, Ph.D., za pomoc s měřením vzorků na ICP-MS.

Název práce: Získávání vybraných d-prvků při přepracování vyhořelého jaderného paliva

Autor: František Janeček

Obor: Jaderná chemie

Druh práce: Bakalářská práce

Vedoucí práce doc. RNDr. Ing. Petr Distler, Ph.D. et. PhD.

Konzultant: prof. Ing. Jan John, CSc.

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

Abstrakt:

V jaderných reaktorech je uvolňována energie štěpením některých těžkých jader. Toto štěpení dává vzniknout různým izotopům prvků, z nichž značná část spadá do skupiny d-prvků. Některé z nich představují značné radiační riziko, jiné mohou být problémem během přepracování vyhořelého jaderného paliva na nové nebo pro zpracování vzniklého odpadu do chemicky stálé podoby, což je pro jeho dlouhodobé uložení klíčové. Některé z nich mohou být naopak cennými materiály pro průmysl. Rhodium je jedním z nich. Tato bakalářská práce se zaměřuje na separaci trojmocného rhodia z kyselých roztoků představující PUREX rafinát. Její praktická část se zaměřuje na studium schopností extrakčních systémů vodní fáze/cyklohexanon či vodní fáze/oktan-1-ol, extrakčního činidla *N*'-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny extrahovat trojmocné rhodium při různých podmínkách. Ukázalo se, že *N*'-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočovina o koncentraci 0,025 mol/l je postačující a že výtěžky extrakce jsou vyšší při vyšších koncentracích kyseliny dusičné (5 mol/l). Vyššího výtěžku bylo dosaženo při nejdelší době kontaktování fází (42 h), ale optimální může být ještě delší doba.

Title of Thesis: Recovery of Selected d-Block Elements during Nuclear Spent Fuel Reprocessing

Author: František Janeček

Department: Nuclear Chemistry

Type of Thesis: Bachelor Thesis

Supervisor: doc. 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:

In nuclear reactors, energy is released by the fission of certain heavy nuclei. This fission produces various isotopes of elements, a significant part of which are d-elements. Some of these pose considerable radiation risk, while others can be problematic during the reprocessing of spent nuclear fuel into new or for converting waste into a chemically and physically stable state, which is important for long-term storage. Conversely, some of them can be valuable materials for industry. Rhodium is an example of such an element. This bachelor's thesis focuses on the separation of trivalent rhodium from acidic solutions, like from simplified PUREX raffinate using *N*'-benzoyl-*N,N*-diethylthiourea as an extractant. It was found that a *N*'-benzoyl-*N,N*-diethylthiourea concentration of 0.025 mol/l was sufficient and that higher yields were obtained with a higher concentration of nitric acid (5 mol/l). The time required to reach equilibrium could not be determined, but a higher yield was obtained with a phase contact time of 42 h.

Obsah

| | |
|--|----|
| Seznam zkratek a jejich vysvětlení | 7 |
| 1 Úvod..... | 8 |
| 2 Cíle práce..... | 10 |
| 3 Teoretická část..... | 11 |
| 2.1 Jaderné palivo..... | 12 |
| 2.2 Porovnání parametrů jaderných paliv | 13 |
| 2.3 Vyhořelé jaderné palivo | 16 |
| 2.4 Složení vyhořelého jaderného paliva | 20 |
| 2.5 Separace složek vyhořelého jaderného paliva..... | 21 |
| 2.6 Rhodium jako produkt jaderného štěpení..... | 26 |
| 2.7 Kapalinová extrakce | 28 |
| 2.8 Rozpouštědla | 32 |
| 2.9 Kapalinová extrakce Rh^{3+} | 34 |
| 4 Praktická část..... | 38 |
| 4.1 Seznam chemikálií | 38 |
| 4.2 Metodologie | 38 |
| 4.3 Výsledky a diskuse..... | 42 |
| 5 Závěr práce | 49 |
| 6 Literatura | 50 |
| 7 Přílohy | 55 |

Seznam zkratek a jejich vysvětlení

| | |
|--------------------|--|
| <i>Alamine 308</i> | <i>Tri-n-oktylamin</i> |
| <i>Aliquat 336</i> | <i>N-methyl- N,N,N – trioktylamonium chlorid</i> |
| <i>AP1000</i> | <i>Advanced Passive (pressurized water reactor, Westinghouse)</i> |
| <i>CANDU</i> | <i>CANada Deuterium Uranium</i> |
| <i>cps</i> | <i>Counts Per Second</i> |
| <i>Cyanex 921</i> | <i>Komerční extrakční činidlo na bázi fosfinů</i> |
| <i>D</i> | <i>Distribuční poměr</i> |
| <i>DEBT</i> | <i>N-benzoyl-N,N-diethylthiomocovina</i> |
| <i>DIAMEX</i> | <i>DIAMide Extraction</i> |
| <i>EOPO</i> | <i>Polyethylenglykol-polypropylenglykolový kopolymer</i> |
| <i>EPR</i> | <i>European Pressurized Reactor</i> |
| <i>I</i> | <i>Odezva</i> |
| <i>MOX</i> | <i>Mixed OXide fuel</i> |
| M^{X+} | <i>Zástupce/zástupci různých kovových kationů</i> |
| <i>OF</i> | <i>Organická Fáze</i> |
| <i>pH</i> | <i>Záporný logaritmus aktivity vodíkových kationů</i> |
| <i>ppm</i> | <i>Particles Per Million</i> |
| <i>PUREX</i> | <i>Plutonium Uranium Redox Extraction</i> |
| <i>RBMK</i> | <i>реактор большой мощности канальный (Vysokovýkonný kanálový reaktor)</i> |
| <i>RTG</i> | <i>Radioisotopický Termoelektrický Generátor</i> |
| <i>TBP</i> | <i>Tributylfosfát</i> |
| <i>TEHA</i> | <i>Tris 2-ethylhexylamin</i> |
| <i>TOA</i> | <i>Trioktylamin</i> |
| <i>TOPO</i> | <i>Trioktylfosfin oxid</i> |
| <i>TRISO</i> | <i>TRI-structural ISOtropic particle fuel</i> |
| <i>UNEX</i> | <i>UNiversal EXtraction</i> |
| <i>UREX</i> | <i>Uranium EXtraction</i> |
| <i>VF</i> | <i>Vodná Fáze</i> |
| <i>VVER</i> | <i>vylepšený varný reaktor III. Generace</i> |
| σ | <i>Sigma – směrodatná odchylka či její odhad</i> |
| χ | <i>Molární zlomek</i> |

1 Úvod

V roce 2022 byla světová produkce elektrické energie přibližně 29 000 TWh. Z toho asi 62 % pocházelo z fosilních paliv, 28 % z obnovitelných zdrojů a 10 % z jaderného štěpení. Jelikož spalováním fosilních paliv se do atmosféry uvolňuje oxid uhličitý, který přispívá ke změně klimatu, mnoho zemí počítá s nahrazením těchto zdrojů nízkoemisními a bezemisními zdroji. Mezi takové zdroje patří zejména obnovitelné zdroje a jaderné reaktory. [1]

Dnešní jaderné reaktory uvolňují energii štěpením jader izotopů uranu a plutonia. Při tomto štěpení se mění chemická povaha původní látky, a vznikají nové, radioaktivní i stabilní izotopy různých prvků. Z jaderného paliva se tak stane vyhořelé jaderné palivo, které má vysokou aktivitu. Obsahuje dlouhodobé, střednědobé a krátkodobé zářiče, prakticky všech možných typů přeměn. Pracovat s ním je proto nákladné a jsou hledány způsoby, jak jeho množství snižovat. [2][3]

Jednou z možných cest je recyklace uranu, neboť ^{238}U stále tvoří přes 90 % vyhořelého paliva. Ve většině případů v palivech zůstává také několik procent původního štěpného ^{235}U . Jejich separace tak značně zredukuje objem původního materiálu. Pokud se navíc separují štěpné izotopy plutonia, je možné z těchto separovaných složek připravit nové palivo. V současné době se takto vyrábí a používá palivo MOX (Mixed OXide – směs oxidů uranu a plutonia). Zbylé štěpné produkty a transurany, pro které se nenalezne výhodné využití, jsou pokládány za odpad a jsou převedeny do chemicky stálé formy vhodné pro uložení do hlubinných úložišť. Oproti přímému ukládání vyhořelého paliva je tak uspořeno místo a jsou také šetřeny zdroje nerostných surovin.

Separovaný uran a plutonium jsou vstupními surovinami pro výrobu paliva MOX. Těžší transurany mohou nalézt využití v přípravě neutronových zdrojů a ve výzkumu vesmíru jako zdroje tepla. Z kyselé vodné fáze může být zpět získáno zirkonium, které lze opět použít pro pokrytí jaderného paliva. V odpadních produktech je však stále přítomné velké množství různých prvků, které by v čistém stavu nebyly odpadem, ale cennou komoditou.

Tato bakalářská práce se věnuje možnostem separace rhoditých iontů z kyselé vodné fáze procesu PUREX (Plutonium Uranium Redox EXtraction). Přítomné rhodium totiž není vhodné pro vitrifikaci (přítomné platinové kovy a jejich sloučeniny jsou špatně mísitelné se

skelnou hmotou), je tvořeno stabilním izotopem a izotopy s krátkými poločasy a také má využití v nejaderných oblastech průmyslu. Proto by jeho oddělení z odpadu přineslo mnohé výhody.[4]

2 Cíle práce

Hlavním cílem bakalářské práce „Získávání vybraných d-prvků při přepracování vyhořelého jaderného paliva“ bylo sepsat rešerši o jaderném palivu, možnostech separace vybraných kovů s důrazem na rhodium a následně otestovat extrakční systémy pro jeho separaci s využitím *N*'-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny jako extrakčního činidla.

Pro dosažení hlavního cíle byly stanoveny tyto dílčí cíle:

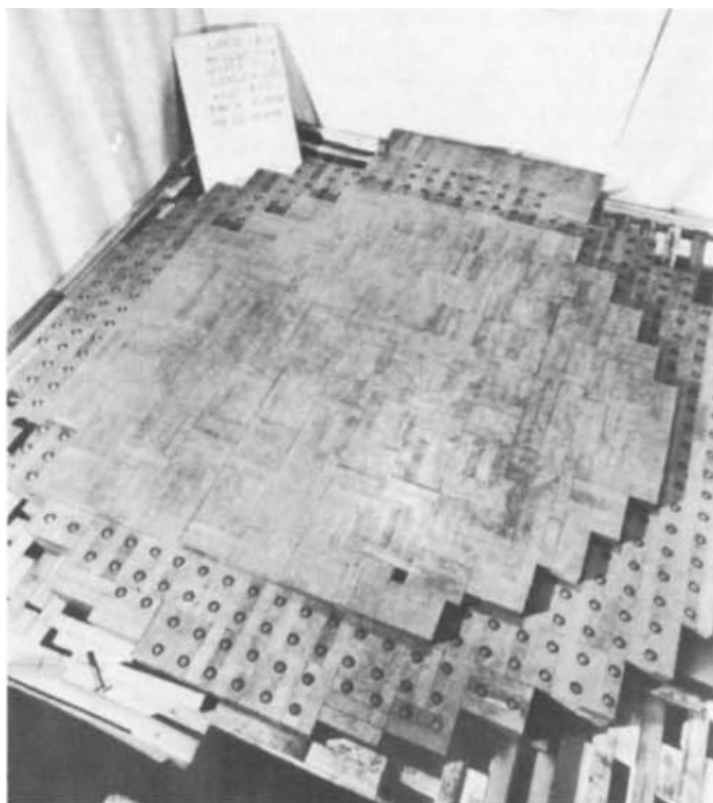
1. Vytvoření rešerše o jaderném palivu, včetně porovnání různých parametrů oxidického a nitridického uranového paliva.
2. Uvedení přehledu možností separace jednotlivých složek vyhořelého jaderného paliva s důrazem na separaci rhodia metodami kapalinové extrakce.
3. Charakterizace systémů s *N*'-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočovinou v oktan-1-olu a cyklohexanonu při extrakci rhodia a porovnání získaných dat s literaturou.

3 Teoretická část

Aby probíhala štěpná řetězová reakce, musí být přítomen štěpný materiál v takovém prostředí, které zajistí že, z každé štěpné reakce alespoň jeden vyprodukovaný neutron iniciuje další štěpnou reakci. Pokud to bude právě jeden neutron, pak se jedná o kritický stav, kdy je počet reakcí v čase, a tedy i uvolňování energie konstantní. To je stav vhodný pro produkci tepelné a elektrické energie. Vhodné prostředí je zajištěno moderátorem, regulačními prvky a vhodnou geometrií aktivní zóny. Přítomnost štěpného materiálu zajišťuje právě jaderné palivo. [5]

Kromě hlavní úlohy jaderného paliva – zajišťovat přítomnost štěpných jader, jsou na jaderné palivo kladeny i další nároky, jako je bezpečnost a stabilita v prostředí jaderného reaktoru. Jaderné palivo tedy musí mít vhodné fyzikální vlastnosti, aby odolávalo teplotám jak během provozu, tak při případné radiační havárii. Zároveň by mělo co nejméně chemicky interagovat s prostředím, pokud by bylo porušeno jeho pokrytí. Štěpným nuklidem bývá nejčastěji ^{235}U , ^{239}Pu , ^{241}Pu , ^{241}Am či ^{233}U jsou zatím spíše jen experimentálními palivy. Dále se budu zabývat pouze palivy obsahujícími uran, neboť ten je nejběžnějším a paliva využívající jiné prvky většinou stejně obsahují ve značné míře neštěpný tepelnými neutrony, i když štěpitelný izotop uranu ^{238}U s takřka stejnými chemickými vlastnostmi. Vyšší zastoupení ^{235}U je označováno jako obohacení a přináší výhody jako je zvýšená energetická hustota, vyšší možný stupeň vyhoření a menší množství vyhořelého jaderného paliva. Menší množství vyhořelého paliva pak snižuje náklady pro jeho přepracování a objem odpadů určených k uložení. Stejně výhody má i použití paliva s jinými přidanými štěpnými izotopy, jako jsou výše zmíněné ^{239}Pu , ^{241}Pu , ^{241}Am a ^{233}U . [6]

Prvním, člověkem zkonstruovaným reaktorem, který dosáhl kritičnosti, byl Chicago Pile-1, na jehož vývoji se mimo jiné podílel Enrico Fermi. Cílem projektu bylo především prokázat, že řízená, štěpná řetězová reakce je technicky dosažitelná a získat potřebná data pro projekt Manhattan. Aktivní zóna reaktoru měla podobu kvádru, a byla složena z grafitových kvádrů a kvádrů z oxidu uraničitého. Jeho podoba je na Obr. 1. [7]



Obrázek 1: Jediná dochovaná fotografie Chicago Pile-1 [7]

2.1 Jaderné palivo

Jak již bylo zmíněno výše, první štěpný reaktor používal palivo na bázi oxidu uraničitého. Dodnes je slutý oxid uraničitý nejvíce používaným materiálem pro jaderná paliva. Používá se jak v reaktorech s neobohacným uranem (CANDU, RBMK ...), v lehkovodních reaktorech používající nízké obohacení (VVER, AP, EPR...) tak v reaktorech s vysokým stupněm obohacení, jako jsou rychlé množivé reaktory.

Některé jaderné reaktory využívaly či využívají i jiné materiály. Například nitridy uranu, karbidy uranu, kovový uran nebo anorganické soli (nejčastěji fluoridy a chloridy). Každá z těchto variant má výhody a nevýhody. Jejich použití je zvoleno podle konstrukce reaktoru a podmínek v aktivní zóně. Tam, kde je nejdůležitější vysoká energetická hustota (kosmonautika) může být ideálním palivem samotný kovový uran či jeho slitiny. Někde, kde je důležité dosažení vysokých teplot, může být zvolen karbid či nitrid uranu.

Kovový uran je například použit v reaktoru Kilopower, který je vyvíjen NASA. Ten pracuje se slitinou 93 % uranu a 7 % molybdenu. Reaktor Clementine (1949) zase používal kovové

plutonium a kovový uran jako reflektor/množivou zónu. Kovový uran může být připravován elektrolýzou taveniny fluoridu uraničitého, redukcí fluoridu či chloridu uraničitého alkalickými kovy či kovy alkalických zemin nebo termální depozicí z hexafluoridu uranu. [8]

Nitridy uranu, které jsou hlavní složkou nitridových paliv, mohou být připraveny reakcí oxidu uraničitého, uhlíku a dusíku, nebo rozkladem plynných sloučenin uranu v dusíkové atmosféře. Byly provedeny zkoušky paliv na bázi nitridů, například jako příměs v částicích TRISO, ale nejspíše nikdy netvořily větší část aktivní zóny. [9]

Karbidová paliva byla použita společně s oxidickými například v TRISO pro vysokoteplotní plynem chlazené reaktory s oblázkovým ložem. Toto palivo má atypickou podobu koule. Tyto koule jsou složeny z částic TRISO zapuštěných v grafitu. Samotné částice TRISO obsahují zrna oxidu uranu, karbidu uranu, nitridu uranu nebo jejich směs. Tato zrna jsou spojena pyrolytickým uhlíkem a toto jádro je pak obaleno karbidem křemíku a další vrstvou pyrolytického uhlíku. Existují i jiné příklady reaktorů používajících karbid uranu ale zpravidla se jedná také o vysokoteplotní plynem chlazené reaktory. Karbid uranu může být připraven reakcí oxidu uraničitého s uhlíkem, přímou syntézou z prvků nebo reakcí uranu v methanové atmosféře. [10]

2.2 Porovnání parametrů jaderných paliv

Následují tabulky srovnávající základní fyzikální vlastnosti těchto materiálů. Uvedené údaje platí pouze pro monokrystalické látky při 100 kPa. Skutečné parametry paliv za provozu se od těchto budou lišit. V Tab. 1 jsou porovnány měrné tepelné kapacity, tepelné vodivosti, body tání a koeficienty tepelné roztažnosti za laboratorních podmínek. Měrná tepelná kapacita určuje závislost změny teploty na dodaném teple. Obecně je preferována vyšší tepelná kapacita, neboť pak je v materiálu akumulováno více tepelné energie a zároveň trvá delší dobu, než dojde k překročení provozních teplot. Tepelná vodivost vyjadřuje rychlost přenosu tepla materiálem. V materiálu s vysokou tepelnou vodivostí je obtížnější dosáhnout lokálního přehřátí, neboť teplo by z takové oblasti bylo rychle odváděno do okolního materiálu.

Tabulka 1: Vybrané vlastnosti materiálů jaderných paliv [9]

| Materiál | Tepelná kapacita [MJ·K ⁻¹ ·m ⁻³] | Tepelná vodivost [J·m ⁻¹ ·s ⁻¹ ·K ⁻¹] | Bod tání [K] | Koeficient tepelné roztažnosti [10 ⁻⁶ ·K ⁻¹] |
|--|--|--|-----------------|--|
| UO ₂ | 2,57 | 8,68 | 3138 | 9,8 |
| U ₂ N ₃ ·UN ₂ | 2,69 | 20,9 | 3110 | 7,5 |
| UC | 3,99 | 23,0 | 2793 | 10,5 |
| U | 2,22 | 22,5 | 1405 | 13,9 |

V Tab. 2 jsou uvedeny hustoty jader uranu (molární hustoty), hmotnostní zlomky, účinné průřezy jiných prvků připadající na jádro uranu (NU*) pro tepelné neutrony a hustoty. Jak hustota, tak molární hustota a hmotnostní zlomek uranu by měly být vysoké, neboť pak je na jednotku uvolněné energie potřeba menší objem paliva. Zmíněný účinný průřez nevedoucí na záchyt tepelného neutronu uranem je pak většinou vhodný co nejnižší, jelikož to zlepšuje neutronovou ekonomiku, nedochází k nežádoucím transmutacím (například uhlíku ¹³C nebo dusíku ¹⁴N na nestabilní ¹⁴C) a naopak může více docházet transmutaci uranu ²³⁸U na ²³⁹Pu.

Tabulka 2: Vybrané vlastnosti materiálů jaderných paliv [9]

| Materiál | Hustota jader uranu [mol·m ⁻³] | Hmotnostní zlomek uranu [-] | NU* účinný průřez [barn] | Hustota [kg·m ⁻³] |
|--|---|--------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| UO ₂ | 40,62 | 0,88 | 7,5 | 10970 |
| U ₂ N ₃ ·UN ₂ nat. | 42,5-43,6 | 0,89-0,92 | 20,8 | 11300 |
| U ₂ N ₃ ·UN ₂ (¹⁵ N) | 42,5-43,6 | 0,89-0,92 | 8,0 | 11370 |
| UC | 66,52 | 0,95 | 4,75 | 16630 |
| U | 80,25 | 1 | 0 | 19100 |

*zkratka "nat." značí, že obsažený uran je přírodního složení izotopů

Dvě další tabulky jsou zde uvedeny pro ilustraci reaktivity s vodou a kyslíkem, ale uvedené údaje nejsou zcela exaktní a slouží spíše jen pro orientaci. Velmi totiž závisí na poréznosti materiálu (data byla získána ze studií zkoumajících tyto látky ve formě prachu) a na rozpuštěných látkách ve vodě (byl pozorován značný vliv např. uhličitanu). [11]

Tabulka 3: Reaktivita materiálů jaderných paliv s vodou [11] [12]

| Materiál | Reakce s vodou (300 K) | Reakce s vodou (500 K) | Reakce s vodní parou (1000 K) |
|---|------------------------|-------------------------|-------------------------------|
| UO ₂ | Velmi pomalu | - | Ano |
| U ₂ N ₃ · UN ₂ | Pomalu | Ne | Ano |
| UC | pomalu | Ano | Ano |
| U | pomalu | Ano | Ano |

Tabulka 4: Reaktivita materiálů jaderných paliv s kyslíkem [11] [12]

| Materiál | Reakce s O ₂ (300 K) | Reakce s O ₂ (500 K) | Reakce s O ₂ (1000 K) |
|---|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| UO ₂ | Ne | Ne | Ano |
| U ₂ N ₃ · UN ₂ | Ne | | Ano |
| UC | Ne | Pomalu | Ano |
| U | Pomalu | Ano | Ano |

Kromě teplot tání dosahují v námi vybraných kritériích nejlepších vlastností karbid uranu a kovový uran. Karbidová paliva mají bohužel tu nevýhodu, podobně jako v reaktorech moderovaných grafitem, že dochází k produkci ¹⁴C který s poločasem přeměny 5730 let je nežádoucím (beta) radioizotopem. Důležité je si uvědomit, že samotný bod tání nemusí být až tak směrodatným údajem, neboť už při nižších teplotách může docházet k jiným fázovým změnám, což se může projevit na vlastnostech materiálu.

Palivo z čistého uranu, který je silně elektro pozitivním prvkem, zase postrádá chemickou i mechanickou odolnost, a proto se spíše využívá ve slitinách, a to zejména se zirkoniem či molybdenem. Aby se využilo jeho hlavních výhod, jako je vysoká hustota, absence lehkých prvků schopných zachytu či zpomalení (moderaci) neutronu, využívá se především v rychlých reaktorech.

Nitridová paliva mají vyšší reaktivitu s vodou i kyslíkem oproti oxidickým a srovnatelné teploty tání. Další jejich vlastnosti, jako je tepelná vodivost a účinný průřez nevedoucí k zachytu uranem, jsou lepší. Pokud by byl použit dusík o přírodním složení, pak by na jedno

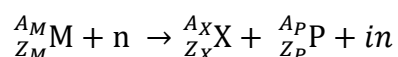
jádro uranu připadl účinný průřez nevedoucí na štěpení asi 21 barnů pro tepelné neutrony. To už je značná hodnota, vzhledem k tomu že samotné jádro uranu ^{235}U má účinný průřez nevedoucí ke štěpení asi 14 barnů, a uran ^{238}U asi 11 barnů. Účinný průřez štěpení ^{235}U pro tepelné neutrony je asi 100 barnů. Tento parazitní účinný průřez by bylo možné vyřešit vyšším obohacením uranu o izotop ^{235}U , nicméně další překážkou je, že asi 15 % záchytů tepelných neutronů na ^{14}N vede na radioaktivní izotop ^{14}C . Naproti tomu, záchyt na ^{15}N vede takřka vždy přes ^{16}N na stabilní ^{16}O . Vzhledem k nákladnosti separace izotopů dusíku by bylo vhodné toto palivo použít v uzavřeném palivovém cyklu, a tento dusík získat zpět pro další použití.

Žádný z těchto materiálů však není tak netečný vůči vodě či kyslíku, aby se v reaktorech chlazených vodou používal bez pokrytí. Toto pokrytí je většinou tvořeno vrstvou kovové slitiny, případně ještě další, např. oxidové vrstvy. Nejčastěji jsou používány slitiny na bázi zirkonia či hliníku, ale existují i případy jiných, ocele nevyjímaje. [12]

Za zmínku stojí, že jeden z prvních (avšak nezdařilých) pokusů o kritický reaktor používal jako palivo kovový uran bez zmíněného pokrytí, a to experimentální reaktor v Leipzig L-IV (nacistické Německo, 1942). Reaktor sice nedosáhl kritičnosti, ale reakce práškového uranu s vodou a kyslíkem vedla k explozi a utlumení podobných projektů. Lze konstatovat, že se jednalo o štěstí, neboť podle propočtů provedených po 2. světové válce by reaktor této geometrie, jen asi s dvojnásobnou velikostí, byl schopný štěpné řetězové reakce a mohl by tak Německu otevřít cestu k produkci ^{239}Pu . [13]

2.3 Vyhořelé jaderné palivo

Při štěpení jader vzniká celá řada produktů. To, jaké konkrétní izotopy vzniknou je z části otázkou pravděpodobnosti a distribuční funkce. Tato distribuční funkce je také ovlivněna energií, která byla jádru uranu dodána. Závisí tedy na energii zachyceného neutronu. Štěpení na dvě jádra, které je nejběžnější, lze obecně zapsat jako:

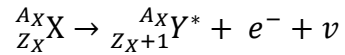


kde **M** je mateřský nuklid s protonovým číslem Z_M a nukleonovým číslem A_M . **X** a **P** jsou štěpné produkty a **i** je počet okamžitých neutronů (**n**).

Při štěpení je zachován počet nukleonů, a proto platí:

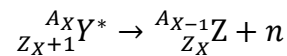
$$A_M + 1 = A_X + A_P + i$$

Vzniklé produkty mají z pravidla nadbytek neutronů, a proto podléhají β^- přeměnám:

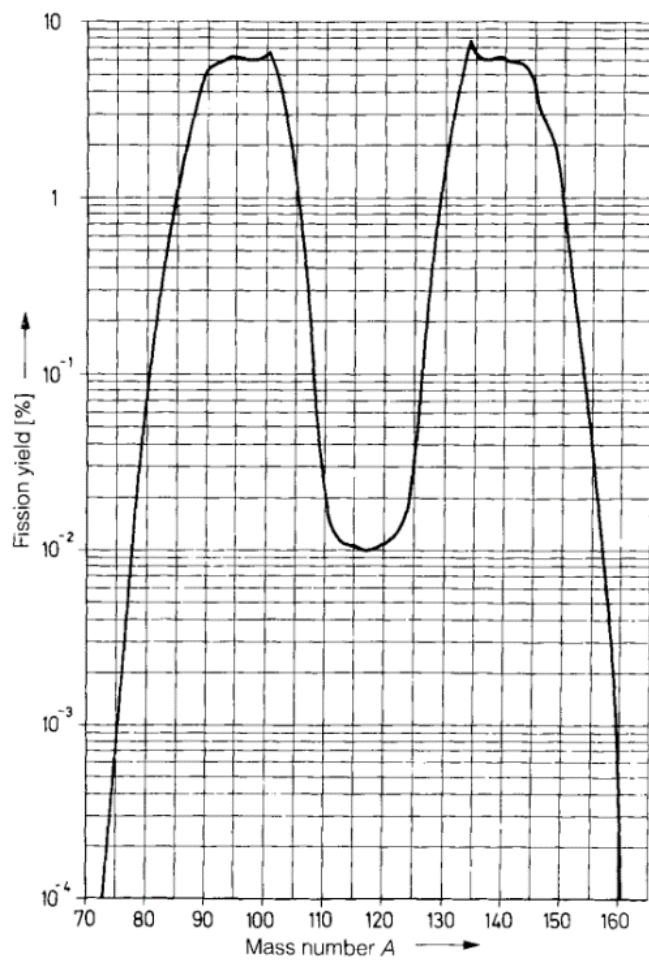


Vzniklé jádro Y v excitovaném stavu ve většině případů následně emituje gama foton.

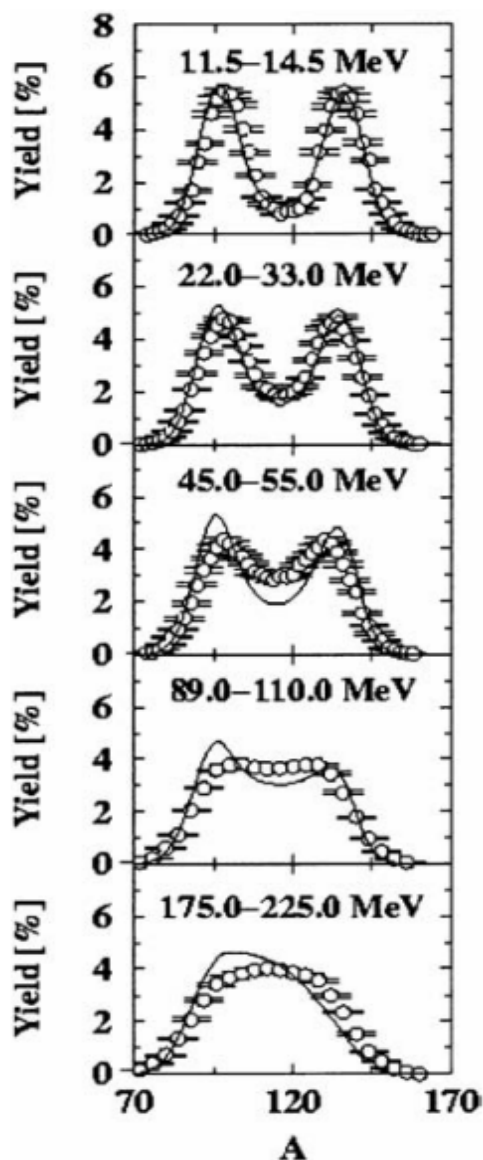
Vzácněji může dojít k emisi neutronu:



Tyto neutrony jsou označovány jako „zpožděné neutrony“ a je důležité tyto neutrony při návrhu a řízení reaktoru brát v úvahu. Z důvodu rychlých přeměn následujících bezprostředně po štěpení by bylo velmi obtížné přesně změřit výtěžky jednotlivých izotopů při štěpení. Jelikož ale velká většina přeměn vzniklých produktů podléhá čistě přeměnám beta a zůstává tak zachováno jejich nukleonové číslo, je možné změřit distribuci nukleonových čísel po štěpení. Ta, jak již bylo zmíněno výše, závisí na původní energii rozpadnutého jádra. Pro štěpení uranu 235 tepelnými neutrony je tato distribuce zobrazena na Obr. 2. Na Obr. 3 je stejný typ distribuce, avšak pro štěpení uranu 238 rychlými neutrony. [14], [15]



Obrázek 2: Distribuce nukleonového čísla A při štěpení ^{235}U tepelnými neutrony [14]



Obrázek 3: Distribuce nukleonového čísla A při štěpení ^{238}U rychlými neutrony o různých energiích [14]

Lze říci, že tyto distribuce jsou u různých těžkých prvků podobné a vykazují podobné charakteristiky. Jsou samozřejmě ovlivněny hmotností původního jádra, ale ať už jde o štěpení neutrony, fotony či spontánní štěpení, mají zpravidla určitou podobu dvou Gaussovských píků vedle sebe. S rostoucí energií dodanou původnímu jádru se tyto dva píky přibližují, a pro velké energie už je lze rozeznat stěží a jádro se tak průměrně štěpí na dvě, přibližně stejně hmotná jádra. To má za následek, že složení vyhořelého paliva je ovlivněno energií použitých neutronů. Energetické spektrum neutronů v reaktoru závisí na konkrétním konceptu – reaktory bez moderátoru pracují s neutrony vyšších energií, a proto se jim také

říká rychlé reaktory. Naproti tomu reaktory moderované vodou, těžkou vodou nebo grafitem mají energie neutronů srovnatelné se střední kinetickou energií jednoatomového plynu při dané teplotě, a proto se tyto neutrony nazývají tepelné.

Jakmile obsah štěpných izotopů v jaderném palivu dostatečně nízký anebo množství produktů zachytávajících neutrony vysoké, je vhodné ho v reaktoru nahradit čerstvým. V některých případech se s určitým stupněm vyhoření jaderného paliva počítá a pracuje, například pro účely snížení zátěže stěn reaktoru od radiačního poškození a tím prodloužení jejich životnosti.

Dalším kritériem, díky kterému může být potřeba palivo přestat využívat je, když je narušena jeho integrita, a to jak například porušením povrchu, tak i přirozenými změnami které jsou důsledkem změny chemické povahy materiálu. Vznikající nové prvky jsou totiž od uranu zcela chemicky odlišné. Mají jinou molekulovou hmotnost, jiný poloměr a někdy i dokonce jiné skupenství (například ^{85}Kr).

2.4 Složení vyhořelého jaderného paliva

Vyhořelé palivo má po vyjmutí z reaktoru velkou měrnou aktivitu, u nízko obohaceného paliva s stupněm vyhoření 45MWd/kg je to řádově asi 10^{14} Bg/kg po jednom měsíci. Tato aktivita pak relativně rychle klesá, neboť významnými zářiči na začátku jsou zároveň ty s krátkými poločasy přeměn.

Tab. 5 obsahuje přibližné teoretické složení nízko (~4 %) obohaceného vyhořelého jaderného paliva v kovové formě se stupněm vyhoření 45 MWd/kg štěpením tepelnými neutrony. V tabulce nejsou zahrnuty konstrukční materiály, zirkoniové povrchy palivových pelet a příměsi pro regulaci vyhořívání, jelikož ty závisí na konkrétním designu reaktoru. [16]

Tabulka 5: Prvkové složení vyhořelého jaderného paliva [16]

| Prvek | Obsah po 5 letech [kg/t] | Obsah po 30 letech [kg/t] |
|-------|--------------------------|---------------------------|
| U | 941 | 941 |
| Pu | 11,2 | 10,2 |

| | | |
|----|------|------|
| Xe | 7,12 | 7,12 |
| Zr | 4,82 | 4,82 |
| Mo | 4,6 | 4,6 |
| Cs | 3,69 | 3,02 |
| Ru | 2,96 | 2,96 |
| Ba | 2,23 | 2,96 |
| Pd | 1,68 | 1,68 |
| Sr | 1,11 | 0,87 |
| Tc | 1,07 | 1,07 |
| Y | 0,64 | 0,64 |
| Rh | 0,6 | 0,6 |
| Np | 0,57 | 0,57 |
| Am | 0,51 | 1,38 |
| Kr | 0,5 | 0,48 |
| I | 0,26 | 0,26 |
| Ag | 0,09 | 0,09 |

2.5 Separace složek vyhořelého jaderného paliva

Pokud se přepracování vyhořelého jaderného paliva provádí pro mírové účely, je největší motivací zredukovat objem radioaktivního odpadu a získat energeticky využitelné izotopy pro další použití. Z toho vyplývá, že separace složek vyhořelých jaderných paliv se nejvíce soustředí na separaci uranu a plutonia.

Uran, zejména ^{238}U doprovázený ^{235}U a ^{236}U tvoří asi 94 % z vyhořelého jaderného paliva. Jeho separace tedy hmotnostně sníží množství odpadu asi dvacetkrát, i když za cenu zvýšení měrné aktivity stejným poměrem.

Plutonium ze standardního vyhořelého paliva obsahuje asi 45 % ^{239}Pu , 23 % ^{240}Pu a 12 % ^{241}Pu . Zejména příměs ^{240}Pu ztěžuje použití tohoto plutonia v jaderných zbraních, neboť ^{240}Pu má mnohem nižší účinný průřez pro štěpení tepelnými neutrony a více podléhá spontánnímu štěpení. Nicméně technologie pro separaci plutonia může být i tak mezinárodně

problematická, neboť izotopové složení plutonia čistě závisí na době ozařování výchozího ^{238}U v jaderném reaktoru, a proto může být zvolena čistě separace uranu.

V některých případech probíhají anebo probíhaly separace i jiných prvků, a to například technecia pro využití v diagnostice, zirkonia jako konstrukčního materiálu nebo americia a jiných transuranů pro výrobu RTG zdrojů a zdrojů neutronů. [8]

Hydrometalurgické procesy

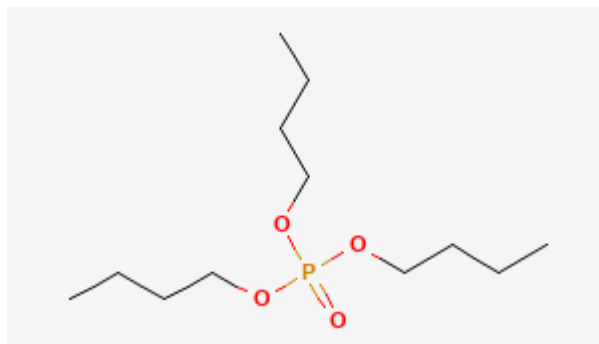
Hydrometalurgické procesy jsou skupinou metod založených na použití vodných roztoků. Tyto procesy mohou být použity také při zpracování vyhořelého jaderného paliva pro získání uranu, plutonia a dalších složek. Mezi hydrometalurgické techniky patří například rozpouštění kyselinách, elektrolytické procesy, extrakce, srážení a cementace. Výhodou těchto procesů je, že voda, kterou používají jako hlavní rozpouštědlo, je nejlevnějším rozpouštědlem a jsou dobře zvládnuty technologie jejího čištění a recyklace.[17]

PUREX

Jednou z nejrozšířenějších hydrometalurgických metod je proces PUREX (Plutonium Uranium Reduction EXtraction). Zjednodušený postup je následující:

- Vyhořelé palivo je rozpuštěno v asi 45% kyselině dusičné. Ta je oxidačním činidlem, a obsažené kovy převede z pravidla na nejvyšší oxidační stavy. Roztok je poté oddělen od nerozpuštěné složky filtrací či dekantací.
- Následně je přidána organická fáze - tributyl fosfát (TBP), Obr. 4, v petroleji, do které přechází uranylové ionty, čtyřmocné a šestimocné plutonium i další, méně hojné ionty kovů schopné tvořit komplexní sloučeniny s TBP. Ve vodné fázi se zdržuje většina štěpných produktů a čtyřmocné zirkonium pocházející z pokrývky paliva.
- Organická fáze je poté oddělena, a je do ní přidáno redukční činidlo, nejčastěji na bázi hydroxylaminu, sulfamátu, hydrazinu nebo dvojmocného železa. Přednostně je redukováno čtyřmocné plutonium (na trojmocné) a některé jiné ionty vyjma uranylu.
- Poté je opět přidána vodná fáze, do které tyto redukované formy snáze přecházejí a jsou tak odděleny od uranu. Jednotlivé frakce jsou pak dále čištěny a zpracovávány.
- Původní vodná fáze, tzv. PUREX rafinát, s nezreagovanou kyselinou dusičnou je pak zpravidla zbavena vody, a pevný podíl je pak převeden do formy vhodné k dlouhodobému uložení, např. vitrifikací.

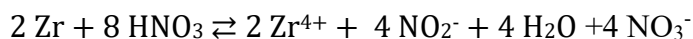
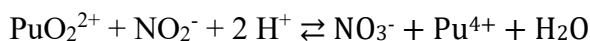
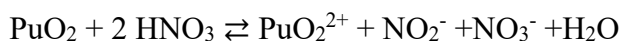
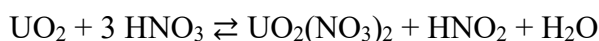
Kyselina dusičná je regenerována, většinou vícekrokovými destilačními technikami. Zároveň takto bývá recyklována i organická fáze s TBP, ale to záleží na konkrétním provozu.



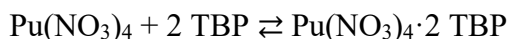
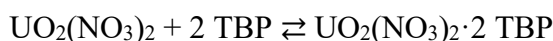
Obrázek 4: Znázornění molekuly TBP

Následují některé významné reakce PUREX procesu:

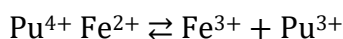
Rozpouštění v kyselině:



Vznik komplexů:



Redukce:



Uvedené reakce neprobíhají dokonale a je zde velké množství reakcí nechtěných. Proto jsou jak v PUREX rafinátu zbytky uranu a plutonia, tak v získaném koncentrátu uranu či plutonia jsou zbytky štěpných produktů, transuranů a prvků konstrukčních materiálů. [18], [19]

Výstupem z procesu je roztok uranylových iontů, roztok plutonitých iontů, nerozpustný zbytek a vysokoaktivní kapalný odpad označovaný také jako PUREX rafinát (Tab. 6).

Tabulka 6: Přibližné prvkové složení PUREX rafinátu [16]

| Prvek | Koncentrace [g/l] |
|-------|-------------------|
|-------|-------------------|

| | |
|----|------|
| U | 0,78 |
| Nd | 0,63 |
| Zr | 0,59 |
| Mo | 0,55 |
| Ce | 0,46 |
| Cs | 0,44 |
| Ru | 0,36 |
| Ba | 0,22 |
| Pd | 0,21 |
| La | 0,2 |
| Pr | 0,19 |
| Sr | 0,14 |
| Tc | 0,13 |
| Sm | 0,13 |
| Np | 0,12 |
| Te | 0,09 |
| Y | 0,07 |
| Rh | 0,06 |

Koncentrace uvedené v tabulce se vztahují pro 150 dní staré vyhořelé oxidické palivo s vyhořením 33 MWd/kg v reaktoru s tepelnými neutrony. Autoři této práce dále uvádějí, že v tomto roztoku bylo přítomno více než 99 % štěpných produktů a více než 99 % aktinoidů z původní hmotnosti, vyjma U a Pu. [16]

UREX

UREX (URanium EXtraction) vychází z procesu PUREX, ale je vynechána redukce a stripování plutonia. Proces tak nemůže být použit pro výrobu zbrojního plutonia, ale tím pádem ani nemůže být součástí uzavřeného palivového cyklu.[17]

DIAMEX

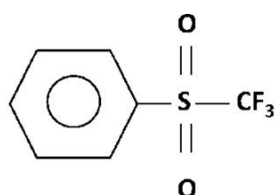
DIAMEX (DIAMide EXtraction) jako extraktant používá činidla na bázi diamidu nějakého derivátu kyseliny malonové. Je navržen pro extrakci některých aktinoidů (Am, Cm..) a lanthanoidů z PUREX rafinátu. Výhodou tohoto procesu je, že neprodukuje odpady

obsahující fosfor, které při likvidaci (spalování) produkují P_2O_5 . Ten pohlcuje vlhkost za vzniku kyseliny fosforečné, což komplikuje nakládání s těmito spalinami.[17]

UNEX

UNEX (UNiversal EXtraction) je navržen pro separaci některých štěpných produktů (přechodných kovů a lanthanoidů) a transuranů z PUREX rafinátu. Využívá nepolární fázi s více extrakčními činidly. Separace extrahovaných látek je pak provedena stripováním do vodných fází s různým složením a obsahem pomocných látek pro selektivitu.[20]

Jedna z metod, která již byla odzkoušena na skutečném PUREX rafinátu, využívala polární, avšak s vodou nemísitelné fáze obsahující fenyiltrifluormethylsulfon (Obr. 5) jako rozpouštědlo. Použití polární fáze umožňuje snadnější přechod kationtů z vodné fáze, což zvyšuje účinnost separace. V této fázi jsou pak rozpuštěna různá extrakční činidla. Například na bázi dikarbolidu kobaltu (extrakce Cs^+ , Sr^{2+}), polyethylen glykol, různé organofosfátové sloučeniny či organické aminy. [17], [16]



Obrázek 5: Fenyiltrifluormethylsulfon (FS-13), jedno z potenciálních rozpouštědel pro proces UNEX

Pyrometalurgické procesy

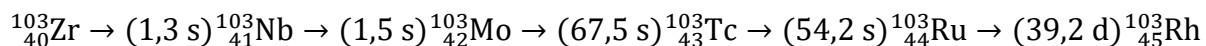
Pyrometalurgické procesy představují alternativu k hydrometalurgickým procesům. Nepoužívají klasická rozpouštědla. Místo toho využívají mechanických procesů, vysokých teplot, kalcinace a elektrolýzy tavenin pro separaci složek na základě jejich rozdílných hustot, bodů tání, redoxních potenciálů a afinit ke kyslíku a redukčním činidlům. Úlohu rozpouštědel často plní taveniny chloridů a fluoridů alkalických kovů.[17]

Mezi hlavní výhody patří, že vyhořelé palivo může být zpracováno po kratší době z vyjmutí z reaktoru. Tyto metody také nevyžadují klasická rozpouštědla, a proto při jejich provozu ani nemohou vznikat kapalně radioaktivní odpady.

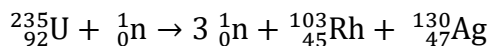
Jelikož vyhořelé jaderné palivo obsahuje plynné a těkavé látky jako je jód, vzácné plyny nebo tritium, přímé vystavení vysokým teplotám vede k uvolnění těchto složek. Proto samotný proces předchází takzvaná „voloxidace“, což je proces, kdy je mechanicky narušené palivo za teploty asi 500 °C vystaveno kyslíku. Oxid uraničitý je oxidován na oxid uraničito-uranový, což je doprovázeno změnou krystalové mřížky, což má za následek narušení struktury paliva a uvolnění těkavých látek, které pak jsou zachyceny a některé z nich (např. T₂O) mohou být využity jako cenná surovina. [5], [21]

2.6 Rhodium jako produkt jaderného štěpení

Rhodium má jediný stabilní izotop (¹⁰³Rh) a je to rovněž jediný stabilní izobar s tímto nukleonovým číslem (A = 103). Tento stabilní izotop může být produktem rozpadové řady:



Anebo může být přímo produktem štěpení, například:



Z ostatních izotopů rhodia, co se týká beta zářičů, má nejdelší poločas přeměny ¹⁰⁵Rh, a to 35,3 h. Ze strany beta plus zářičů, které nejsou ve vyhořelém palivu tak běžné, mají delší poločas přeměny jen ¹⁰¹Rh, ¹⁰²Rh a ^{102m}Rh. A to asi 3,3, 0,57 a 3,74 roku.[2],[14]

Isotopické složení rhodia z vyhořelého jaderného paliva

Pro využití rhodia získaného z vyhořelého jaderného paliva je důležité, aby měl nižší úroveň měrné aktivity než zprošťovací úroveň zadané legislativou. Proto je nutné zabývat se izotopickým složením získaného rhodia.

V následující Tab. 7 jsou uvedené měrné aktivity různých izotopů rhodia. Data vycházejí z použití nízko obohaceného paliva pro PWR reaktory se stupněm vyhoření 40 MWd/kg

**Tabulka 7: Měrné aktivity významných radionuklidů
obsažených v rhodiu z vyhořelého jaderného paliva [4]**

| Nuklid | Poločas přeměny | Měrná aktivita – 0 let [MBq/kg] | Měrná aktivita +5 let [MBq/kg] | Měrná aktivita +20 let [MBq/kg] |
|---------------------------|-----------------|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| ^{102}Rh | 207 d | 78 | 24 | 0,67 |
| $^{102\text{m}}\text{Rh}$ | 3,74 y | 260 | 0,55 | - |
| $^{103\text{m}}\text{Rh}$ | 56,1 min | $67 \cdot 10^6$ | - | - |
| ^{104}Rh | 42,3 s | $48 \cdot 10^6$ | - | - |
| ^{105}Rh | 35,3 h | $48 \cdot 10^6$ | - | - |

Během 20 let výrazně poklesne aktivita nestabilních izotopů rhodia z vyhořelého jaderného paliva. Významným zřičem zůstane pouze ^{102}Rh . V české legislativě [22] nebyla nalezena zprošťovací úroveň tohoto nuklidu, ale zprošťovací úrovně se obvykle pohybují kolem 0,1 – 1 MBq/kg a lze očekávat, že hodnota pro tento nuklid by nebyla výrazně odlišná.

Problémem však může být nuklid ^{106}Rh , který se v získaném materiálu, přes svůj velmi krátký poločas přeměny, může vyskytovat jako dceřiný produkt přeměny ^{106}Ru s poločasem přeměny 372 dní. Ten může doprovázet rhodium, jelikož separace ruthenia od rhodia není zcela snadná. To však nemusí být problém, pokud bude využito dostatečně staré vyhořelé jaderné palivo.

Motivace separace rhodia

Rhodium je prvkem platinové skupiny. Je využíván v průmyslu jako součást katalyzátorů, nejčastěji s platinou, například pro produkci kyseliny dusičné v Ostwaldově procesu. Dále se používá jako katalyzátor v katalytických konvertorech pro výfukové zplodiny, kde katalyzuje oxidaci nedokonale spálených produktů.

Ve slitinách s platinou je využíván v termoelektrických člancích, které dokáží, vzhledem k vysokému bodu tání slitiny, měřit teplotu až do 1800 °C.

Rovněž může být, podobně jako zlato či platina, využíván jako investiční kov a jako materiál pro výrobu šperků.

Cena rhodia se v roce 2022 pohybovala kolem 4 500 Kč/g. Objem obchodu s rhodiem byl z rok 2022 asi 4 miliardy amerických dolarů a očekává se, že v blízkých letech bude růst,

s ohledem na poptávku automobilových katalyzátorů nutných ke snižování emisí oxidu uhelnatého a aromatických látek. [23]

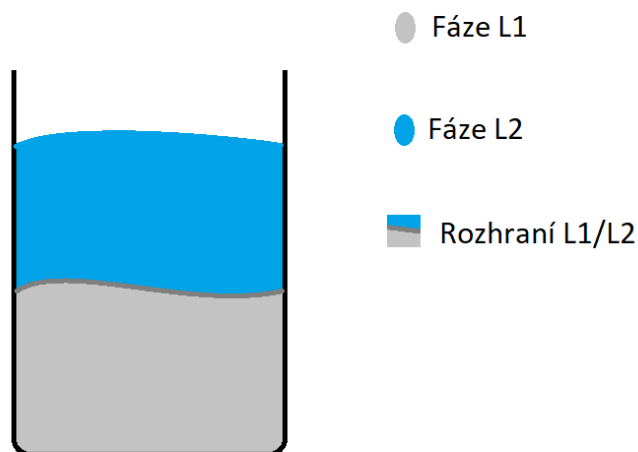
2.7 Kapalinová extrakce

Kapalinové extrakce využívají rozdílných vlastností různých rozpouštědel. Pokud jsou obě rozpouštědla vzájemně nemísitelná, extrahovaná látka bude přecházet z jedné fáze do druhé, aby bylo dosaženo takového stavu, kdy jsou chemické potenciály látky v obou fázích stejné. Někdy lze využít rozdílné rozpustnosti extrahované látky v dvou nemísitelných rozpouštědlech. Z pravidla v těch případech, kdy je povaha extrahované látky podobná více jednomu rozpouštědлу než druhému. Například extrakce některých ropných plynů v ropném průmyslu se provádí přímo petrolejovou frakcí [24]. V takovém případě není třeba použít extrakční činidlo, resp. Extrakčním činidlem je samotné rozpouštědlo. To je případ, kdy jsou vlastnosti extrahované molekuly blízké vlastnostem rozpouštědla.

V jiných případech není možné extrahovat látku přímo, ale je nutné ji převést do vhodné formy. A to buď přímo adicí, kdy je navázána požadovaná funkční skupina nebo přidáním ligandu za vzniku vhodného komplexu. Ten může být buďto nenabíý, anebo nabíý a pak musí být v obou fázích dostupný ion s opačným nábojem. Další možností, zejména pro iontové látky, je vytvoření aduktu s polární látkou, nejčastěji bází, jako jsou sekundární či terciální aminy nebo organofosfáty. Tyto přidané pomocné látky se obecně označují jako extrakční činidla.

Principy kapalinové extrakce

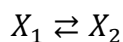
Následující obrázek ilustruje základní schéma kapalinové extrakce:



Obrázek 6: Systém dvou fází

Nezbytnými komponenty jsou 2 fáze. Extrakce jsou prováděny v systémech kapalina-kapalina, kapalina-plyn, kapalina-tuhá látka, plyn-tuhá látka a dokonce i s použitím suprerkritických kapalin (CO_2). V této práci se budu zabývat extrakcemi kapalina-kapalina.

Uvažujme látku X a dvě fáze, mezi kterými může přecházet:



Na začátku extrakcí je koncentrace látky X v jedné fázi (1) výchozí a v druhé fázi (2) nulová. V takovém případě může koncentrace v první fázi pouze klesat či zůstat stejná ($dn_1 \leq 0$), a naopak v druhé fázi pouze růst nebo zůstat stejná ($dn_2 \geq 0$). To plyne ze zákona zachování množství, který lze vyjádřit jako:

$$n_{\text{celk.}} = n_1 + n_2 = V_1 c_1 + V_2 c_2$$

$$dn_1 = -dn_2$$

$$V_1 \cdot dc_1 = -V_2 \cdot dc_2$$

Koncentraci je také někdy užitečné vyjádřit pomocí molárního zlomku:

$$\chi = \frac{n_{X,F}}{n_{X,F} + n_F}$$

Kde n jsou látková množství jednotlivých složek. K odhalení toho, jak se bude systém vyvíjet je třeba zaměřit se na některé termodynamické veličiny, jako je Gibbsova energie, chemický

potenciál či rovnovážná konstanta. Gibbsova energie se používá pro posouzení samovolnosti dějů při konstantním tlaku a teplotě. Pokud je změna Gibbsovy energie záporná, pak daný děj probíhá samovolně. Celková změna Gibbsovy energie pro přechod látky X z jedné do druhé fáze závisí na mnoha faktorech, které by u reálných roztoků bylo obtížné vyjádřit. Tyto faktory zahrnují mimo jiné molární zlomek látky v rozpouštědle, její aktivitu a možné interakce s molekulami rozpouštědla. [25]

Chemický potenciál je definován jako:

$$\mu_X = \left(\frac{\partial G}{\partial n_X} \right)_{p,T}$$

Kde „ ∂ “ je notací parciálního diferenciálu funkce a G je Gibbsova energie. Pokud je celkový chemický potenciál záporný, pak daná reakce probíhá, podobně jako u Gibbsovy energie, samovolně. Celkovou změnu Gibbsovy energie pak lze vyjádřit s pomocí výše uvedených vztahů:

$$dG = \mu_{X,1} + \mu_{X,2} = dn_{X,1} \left(\frac{\partial G}{\partial n_{X,1}} \right)_{p,T} + dn_{X,2} \left(\frac{\partial G}{\partial n_{X,2}} \right)_{p,T}$$

$$dG = dn_{X,1} \left(\frac{\partial G}{\partial n_{X,1}} \right)_{p,T} - dn_{X,1} \left(\frac{\partial G}{\partial n_{X,2}} \right)_{p,T}$$

Jakmile systém dosáhne rovnováhy ($dG = 0$), je obsah látky v obou fázích konstantní. Poměr jejich koncentrací lze vyjádřit rovnovážnou konstantou, která se v kontextu extrakce nazývá distribuční konstantou (K_D):

$$K_D = \frac{\chi_{X,1fin}}{\chi_{X,2fin}} = \frac{[X_{1,fin}]}{[X_{2,fin}]} = e^{-\frac{\Delta G_{tot}}{nRT}}$$

V případě, kdy neuvažujeme rozdílné působení fází na extrahovanou molekulu, je míšení způsobeno pouze růstem entropie, a proto můžeme celkovou změnu Gibbsovy energie vyjádřit jako:

$$G_f - G_o = \Delta G_{mix.} = T\Delta S_{mix.} = nRT(\chi_{X,1} \ln(\chi_{X,1}) + \chi_{X,2} \ln(\chi_{X,2}))$$

Kde χ je počáteční molární zlomek látky v dané fázi. Je tedy zřejmé, že v takovém případě je změna Gibbsovy energie vždy záporná a děj tedy probíhá samovolně.

To je podle očekávání, neboť pokud chemický potenciál látky X závisí pouze na koncentraci látky X v dané fázi a ne na dalších parametrech, pak bude entropie maximalizována tak, že

molární zlomek látky bude v celém systému všude stejný – látka bude distribuována homogenně. Pak jakákoliv výměna malého množství látky mezi fázemi bude doprovázena nulovou změnou Gibbsovy energie, což opět nutně vede ke $K_D = 1$. Tento zjednodušený příklad neslouží k predikci reálných příkladů, ale ukazuje že při výchozím stavu můžeme takřka vždy očekávat alespoň nějaký přechod složky do fáze s počáteční nulovou koncentrací, neboť stav s absolutně nulovou koncentrací v jedné z fází může být jen těžko rovnovážný.

V reálných případech, kdy koncentrace není rovna aktivitě a může docházet k chemickým přeměnám a dalších interakcí, je výpočet této konstanty složitější a její hodnota může ležet kdekoli v celém oboru kladných čísel. Zatímco distribuční konstanta je pro rovnovážný systém daného složení a o daných stavových veličinách pevně daná, v praxi se spíše používá distribuční (někdy také rozdělovací) koeficient:

$$D = \frac{c_{X2}}{c_{X1}}$$

Ten se vypočítává z analyticky zjištěných koncentrací a nemusí se vztahovat pro systém v rovnováze. Doba potřebná k dosažení rovnováhy totiž závisí na mnoha faktorech, a ne vždy je jí dosaženo. Bývá zvykem, že koncentrace v čitateli se vztahuje k organické fázi, a koncentrace ve jmenovateli k vodní fázi.

Kinetika extrakčních dějů je složitější. Obecně lze konstatovat, že rovnováhy bude rychleji dosaženo při vyšším povrchu rozhraní. Rychlost dále může ovlivnit teplota, povrchové napětí a samozřejmě obsah dalších látek mající vliv na aktivitu extrahované látky.

Možná provedení extrakce

Extrakci je možné provádět jak jednorázově, tak kontinuálně. Jednorázové extrakce jsou prováděny v zpravidla v malých provozech a laboratořích. Velmi často je použita nádoba, která umožňuje oddělení fází po dokončení extrakce. Jednou z takových je dělicí nálevka. V průmyslových procesech může být extrakce prováděna kontinuálně, a to za použití extrakčních kolon.

2.8 Rozpouštědla

Nejběžnější je dělení rozpouštědel na polární a nepolární. Polární rozpouštědla jsou taková, jehož molekuly na sebe působí elektrickými silami, které jsou projevem především jejich dipólových momentů, ačkoliv jejich náboj je nulový.

Dipólový moment je nenulový v ose molekuly, ve které není symetricky rozložený náboj.

Speciálním případem rozpouštědel, které řadíme zpravidla mezi polární a které nemusí mít nenulový dipólový (či více pólový) moment, jsou iontové kapaliny. Ty jsou tvořeny přímo nabitými částicemi – anionty a kationty. [25]

Polární rozpouštědla lze dále dělit na protická a aprotická. Protická rozpouštědla obsahují kyselý (odštěpitelný) vodík, aprotická nikoliv. Právě schopnost odštěpit vodíkový kation je dalším významným faktorem pro popis rozpouštědel. Disociace protického rozpouštědla na vodíkové ionty a bázi je rovnovážný děj. Místo rovnovážné konstanty je tato vlastnost rozpouštědla popisována spíše iontovými součiny. Tyto součiny jsou definovány jako součiny aktivit vzniklých iontů, a nezapočítává se do nich aktivita samotného rozpouštědla – ta je totiž téměř nezávislá na stupni disociace a pro rozumné koncentrace rozpuštěných látek je takřka konstantní. Iontový součin vody je za pokojové teploty asi 10^{-14} . [26]

Nepolární rozpouštědla jsou pak taková, kdy je dipólový moment jejich molekul zanedbatelný a dominuje působení van der Waalsových sil. Ty jsou zpravidla mnohem slabší a jsou úměrné celkovému „povrchu“ částice.

Jednou z veličin, pomocí které lze charakterizovat polaritu rozpouštědel, je relativní permitivita ϵ_r . Ta souvisí s permitivitou prostředí podle vztahu:

$$\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r$$

Kde ϵ_0 je permitivitou vakua. Permitivita látky, vyjadřující míru „stínění“ elektrického pole, závisí právě na elektrických momentech jejich molekul. Společně s iontovým součinem jsou tyto veličiny vhodným nástrojem k popisu rozpouštědel (Tab. 8).

Tabulka 8: Relativní permitivity a iontové součiny některých rozpouštědel [27],[28],[26]

| Látka | ϵ_r [1] | pKs |
|--------|------------------|-----|
| Dekan | 2,0 | - |
| Benzen | 2,3 | - |

| | | |
|-----------------|------|------|
| Chloroform | 4,8 | 14,6 |
| Ethylacetát | 6,0 | - |
| Oktan-1-ol | 10,3 | 19,4 |
| Pentan-1-ol | 13,9 | 20,6 |
| Isopropanol | 19,9 | 20,8 |
| Cyklohexanon | 16 | ~26 |
| Aceton | 20,7 | 31 |
| Ethanol | 24,6 | 19 |
| Voda | 80,2 | 14 |
| Kyselina sírová | 100 | 3,5 |

Nejvýznamnějším polárním rozpouštědlem je voda. Podle její relativní permitivity lze usoudit, že je to relativně vysoce polární rozpouštědlo. Zároveň má poměrně vysoký iontový součinný – je tedy vhodným rozpouštědlem pro iontové sloučeniny. Obvyklými nepolárními rozpouštědly jsou hexan, benzen či různé ropné frakce jako petrolej. Mají podobné vlastnosti a v tabulce jsou zastoupeny dekanem, který se právě v petroleji hojně vyskytuje. Uvedené relativní permitivity se vztahují pro stacionární elektrické pole, případně pro nízké frekvence.

Extrakční činidla

Extrakční činidla slouží k převedení cílové látky do formy s vhodnou afinitou k cílovému rozpouštědлу. Pokud je prováděna extrakce kovových iontů do organické fáze, je možné tento přechod umožnit navázáním skupin s nepolárními konci. Jedním z takových příkladů je TBP, kterým je možné extrahovat uraničité ionty z vodného roztoku. Dalším velice známým příkladem je extrakce kobaltnatých iontů přidáním thiokyanatanu amonného do vodného roztoku kobaltnatých iontů. Vzniklý tetrathiokyanátokobaltnatan je pak možné extrahovat do nemísitelné fáze vhodného alkoholu. [25]

2.9 Kapalinová extrakce Rh^{3+}

Složení vodné fáze

Vzhledem k tomu, že proces PUREX je v současnosti nejvíce používanou metodou přepracování, měla by metoda separace Rh^{3+} ideálně přímo jako vodnou fázi využívat PUREX rafinát. Ten obsahuje, kromě prvků zmíněných výše, také asi 5 M kyselinu dusičnou (30 %_{hm.}). Rhodium je v něm obsaženo v koncentraci asi 100 mg/l.

Složení napolární fáze

Je možné použít mnoho napolárních organických rozpouštědel, ale z důvodu návaznosti pro již zaběhlé technologické procesy je vhodné zaměřit se na již používané látky, tedy zejména petrolejovou frakci. Ta je napolárním, aprotickým rozpouštědlem, které lze regenerovat vakuovou destilací.

Přehled extrakčních činidel

Kapalinové extrakce rhodia z vodných roztoků nejčastěji spočívají ve vytvoření komplexní sloučeniny rhodia, která je méně polární. Pro úspěšnost procesu v průmyslovém měřítku je důležité, aby použité extrakční činidlo bylo v rámci možností dostupné, tvořilo stabilní komplexy a bylo co nejvíce selektivní.

Rhodium v kyselé vodné fázi z procesu PUREX tvoří s vodou a potenciálně přítomnými chloridy velmi stabilní komplexy. Pro účinnost procesu je důležité, aby použité činidlo (nesoucí ligand) dokázalo konkurovat těmto iontovým ligandům. Jinak by ho byl potřeba velký nadbytek, což by zvýšilo množství kontaminovaných odpadů. Další možností by bylo několikanásobné opakování extrakcí, což by ale opět vyžadovalo více prostředků.

V následující Tab. 9 jsou příklady kapalinových extrakcí nalezených v literatuře. Způsoby extrakcí jsou přiblíženy následujícími údaji: Extrakční činidlo, povaha vodné fáze (VF, pH), rozpouštědlo organické fáze (OF), rozdělovací (distribuční) koeficient D , výchozí koncentrace Rh^{3+} ve vodné fázi (C_{wRh})

Tabulka 9: Přehled různých extrakčních činidel

| Zdroj | Činidlo | VF | pH _w | OF | D | C _{wRh} [mm ol/l] | * |
|-------|-----------------------|---|-----------------|---|-------|----------------------------------|--------------------------|
| [29] | Aliquat 336 | HCl | ~3,4 | Petrolej | 1,5 | 1,16 | |
| [30] | Thiomočovina 1M | NO ₃ ⁻ , NH ₃ , | <3 | Alkylanilin, pseudokumen, dihexylsulfid | ~30 | | Zpětná extrakce |
| [31] | Diisoamyl disulfid | SO ₄ ²⁻ | | | | 1,0 | Mezifáze EOPO |
| [32] | TOPO | Al ³⁺ , Cl ⁻ | ~3 | Toluen | ~1,2 | 0,19 | |
| [33] | Alamine 336 | Cl ⁻ | <3 | Petrolej | 0,6 | 0,97 | |
| [34] | Alamine 330 | Cl ⁻ | <3 | Petrolej | 0,45 | 0,48 | |
| [35] | TEHA | Cl ⁻ | <3 | Petrolej, dekanol | 0,4 | 1,16 | |
| [35] | TOA | Cl ⁻ | <3 | Petrolej, dekanol | 0,6 | 1,16 | |
| [35] | Alamine 308 | Cl ⁻ | <2 | Petrolej, dekanol | 1,2 | 1,16 | |
| [36] | TBP | Cl ⁻ | ~1 | Toluen | 0,29 | 1,16 | |
| [33] | Cyanex 921 | Cl ⁻ | ~2 | Petrolej | 0,004 | 0,5 | |
| [37] | Polyurethan* | Cl ⁻ | ~2 | * | 11,75 | 0,97 | |
| [38] | DEBT | Cl ⁻ | ~1 | Pentan-1-ol | 15 | 0,5 | 7 dní |
| [38] | DEBT | NO ₃ ⁻ | ~1 | Pentan-1-ol | 130 | 0,5 | 7 dní |
| [39] | DEBT | NO ₃ ⁻ , M ^{X+} | <1 | Pentan-1-ol | 0,1 | 0,7 | Simulovaný PUREX raf. |

* Speciální polyurethanová pěna zde byla extrakčním činidlem a zároveň organickou fází.

V některých případech autoři k vyjádření dosažené separace použili, místo distribučního koeficientu, veličinu E definovanou následovně:

$$E = \frac{c_{w0} - c_w}{c_w}$$

Kde c_{w0} je výchozí koncentrace rhodia ve vodném roztoku, a c_w koncentrace rhodia ve vodném roztoku po extrakci.

K převodu na rozdělovací koeficient byl použit následující vztah:

$$D = \frac{c_{org.}}{c_w} = \frac{E}{1 - E} \cdot \frac{V_w}{V_{org.}}$$

Kde V_w je počáteční objem vodné fáze a $V_{org.}$ objem organické fáze. Změny objemů jsou zanedbány.

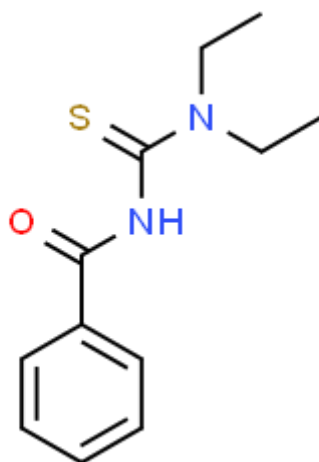
Jedna z uvedených extrakcí ([30]) je zpětná extrakce čili extrakce, kdy se rhodium extrahuje z organické do vodné fáze. Tato metoda by mohla být užitečná v případě, že předchozí klasická extrakce využije neselektivních, za to však účinnějších činidel, a poté bude třeba z extraktu oddělit jednotlivé kovy. K tomu může posloužit zpětná extrakce se selektivním extrakčním činidlem.

Jedním z hlavních cílů přepracování vyhořelého paliva je, mimo vyššího energetického využití uranu a úspor z těžby přírodního uranu a jeho obohacování, snížení objemu a dlouhodobé aktivity zbylého odpadu. Proto by bylo kontraproduktivní, aby v těchto procesech vznikalo značné množství dalšího kontaminovaného materiálu, se kterým by bylo nutné nákladně zacházet.

Použitá a kontaminovaná rozpouštědla mohou být často odpadem v různých průmyslových procesech, nicméně při práci s radioaktivními materiály je třeba množství takovýchto odpadů co nejvíce snížit, a recyklace rozpouštědel i extrakčních činidel zde může hrát klíčovou roli. Právě zpětná extrakce, v literatuře často označována pojmem „stripping“ by mohla být pro takovou recyklaci vhodná. [25]

Z uvedených činidel dosáhla nejlepších výsledků *N,N*-diethyl-*N'*-benzoylthiourea (DEBT). V citované práci ([38]) byly zkoumány systémy chloridových roztoků a dusičnanových roztoků s různými koncentracemi DEBT a různou dobou kontaktování fází – vodné fáze s rhoditými solemi – chloridy a dusičnany. Pro 1 den kontaktování fází byly distribuční poměry D poměrně nízké (~0,5), avšak po sedmi dnech nabývaly hodnot až 15 pro roztok obsahující chloridy a 130 pro roztok obsahující dusičnany. Tento rozdíl lze opět vysvětlit vysokou stabilitou chloridových komplexů trojmocného rhodia.

Na Obr. 7 je uvedena struktura DEBT. Chalkogenidové substituenty (kyslík a síra) zajišťují přítomnost elektronových párů pro vznik donor akceptorové vazby. Dusík sekundárního aminu umožňuje odštěpení vodíkového kationu, což ve výsledku umožňuje tvořit elektroneutrální komplexy iontů různých kovů. Pokud stechiometricky nemůže být vzniklý komplex elektroneutrální, například trojmocného kovu s dvěma ligandy DEBT, pak patrně dochází k vzniku aduktu s vhodným anionem, například dusičnanem z vodné fáze.



Obrázek 7: Struktura DEBT [40]

4 Praktická část

4.1 Seznam chemikálií

| | | |
|---|---|--------------------|
| <i>N</i> ^c -benzoyl- <i>N,N</i> -diethylthiomočovina | BIOSYNTH Carbosynth | >95 % |
| Oktan-1-ol | SIGMA-ALDRICH Chromasolv, for HPLC | >99 % |
| Cyklohexanon | SIGMA ALDRICH | >99 % |
| Superčistá kyselina dusičná | ROTH (od Δ P-LAB), 69 %, ρ = 1,409 g/ml | ppb kvalita |
| Rhodiová lázeň | FATIMA, Rhodiovací lázeň 2 % | 2,00 g/kg (rhodia) |
| Demineralizovaná voda | z Millipore Direct-Q UV 3 | |
| ICP-MS | Agilent 7500a | |
| Kruhově vibrační třepačka | Heidolph Multi REAX | |

4.2 Metodologie

Původně zamýšlený dusičnan rhoditý nebyl k dispozici. Bohužel ani na spřátelených pracovištích nebyl k dostání, a to ani sírany. Možné bylo získat pouze chlorid rhoditý, avšak ten v důsledku obsahu chloridů jakožto ligandů tvořících stabilní komplexy s rhoditými ionty, nevyhovoval. Proto byla opatřena rhodiová pokovovací lázeň skládající se ze síranu rhoditého, kyseliny sírové a vody. Obsah rhodia byl výrobcem garantován na 2,00 g/kg roztoku, a koncentrace kyseliny sírové výrobce uvedl jako 34 až 36 g/l. To odpovídá koncentraci 0,35 mol/l.

Příprava fází

Vzhledem k tomu, že obsah rhodia v PUREX rafinátu se může pohybovat v řádu desítek a stovek ppm, v závislosti na použitém množství kyseliny dusičné, byla pro experimenty zvolena koncentrace rhodia 100 ppm, co odpovídá koncentraci $9,718 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Byly tedy připraveny zásobní roztoky o koncentracích Rh $9,718 \cdot 10^{-4}$ mol/l a $1,944 \cdot 10^{-3}$ mol/l (tedy 200 ppm namísto 100 ppm). Zásobní roztok o vyšší koncentraci byl určen pro sadu vzorků s různou kyselostí. Roztok o koncentraci $9,718 \cdot 10^{-4}$ mol/l obsahoval 1M kyselinu dusičnou, a proto byl připraven ze 1,50 ml rhodité lázně, 15 ml 2M kyseliny dusičné a 13,5 ml demineralizované vody. Takto vzniklo 30 ml vodné fáze pro většinu následujících experimentů. Obsah kyseliny sírové po tomto zředění klesl na asi 0,018 mol/l.

Roztok o koncentraci rhodia $1,944 \cdot 10^{-3}$ mol/l byl připraven smísením 1,5 ml rhodiovací lázně a 13,5 ml demineralizované vody. Vzniklo tedy 15 ml vodné fáze s koncentrací rhodia $1,944 \cdot 10^{-3}$ mol/l pro experimenty s různými koncentracemi kyseliny dusičné. Za zmínku stojí, že tento roztok rovněž nutně obsahoval i kyselinu sírovou pocházející z původní rhodiovací lázně, a to v koncentraci 0,035 mol/l. To je nutné uvážit při interpretaci dat.

Jako nepolární fáze byl zvolen oktan-1-ol a dodekan. Nejprve bylo zamýšleno připravit 0,1 M roztok rozpuštěním 142 mg DEBT v 6 ml rozpouštědla, ale to se povedlo pouze u oktan-1-olu. V dodekanu nebyla DEBT dostatečně rozpustná. Proto bylo místo něho použito polárního cyklohexanonu, ve kterém byla rozpustnost DEBT vysoká. Byl tedy připraven roztok 0,1 M DEBT v oktan-1-olu a cyklohexanonu, ze kterého byly ředěním připraveny roztoky nižších koncentrací DEBT.

Pro měření vlivu pH na extrakci bylo připraveno 7 a 7 vodných fází s různými koncentracemi kyseliny dusičné. Jelikož všechny měly obsahovat stejnou koncentraci rhoditých iontů, byl zvolen postup, kdy se nejprve připravily poloviční objemy dvojnásobných koncentrací kyseliny dusičné, do kterých se poté přidalo půl mililitru zásobního roztoku s koncentrací rhodia 200 mg/l. Takto bylo zaručeno, že všechny roztoky této sady měly přibližnou výslednou koncentraci trojmocného rhodia $9,718 \cdot 10^{-4}$ mol/l (100 ppm).

Následně byl k těmto roztokům přidán 1 ml organické fáze, k prvním sedmi byla přidána fáze s cyklohexanonem a k dalším sedmi fáze s oktan-1-olem. Obojí obsahovalo DEBT v koncentraci 0,025 M/l. Ukázalo se, že ve vzorku s 5M kyselinou dusičnou podlehla fáze cyklohexanonu chemické změně, a vzniklé produkty byly dokonale mísitelné s vodnou kyselou fází. Tato změna byla naštěstí vratná – po třepání a centrifugaci byly fáze přítomné opět dvě. Vznik kyseliny adipové není pravděpodobný, neboť v takto kyselém prostředí by nejspíše utvořila krystaly, které nebyly pozorovány. 5M kyselina dusičná (31 %) navíc nemá takové oxidační schopnosti. V úvahu připadá vznik částečně rozpustných enolových forem a následná aldolová kondenzace vedoucí na méně mísitelné produkty. Nicméně není jisté, že 30% kyselina dusičná má potřebné dehydratační schopnosti pro průběh kondenzačních reakcí.

Pro sledování vlivu obsahu extrakčního činidla byly připraveny roztoky různých koncentrací DEBT ředěním původních roztoků v příslušných rozpouštědlech. Takto byly připraveny roztoky s obsahem od 0,1 mol/l po 0,001 mol/l pro oktan-1-ol i cyklohexanon.

Pro pozorování kinetiky extrakce bylo připraveno šest a šest shodných roztoků 0,025M DEBT v cyklohexanonu a v oktan-1-olu po 1 ml. K této organické fázi byl poté přidán 1 ml zásobního roztoku s koncentrací rhodia $9,718 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Byla použita třepačka nastavená na frekvenci 1500 rpm. Doba třepání byla pro každý vzorek jiná, od 0,5 h do 72 h.

Po každé extrakci následovala centrifugace (600 rpm, 60 s) pro oddělení fází. Bezprostředně bylo odebráno 0,5 ml vodné fáze. Tento objem byl pak přenesen do 9,5 ml 2% kyseliny dusičné. Takto vznikl roztok pro měření. Jelikož všechny vodné fáze obsahovaly před extrakcí $9,718 \cdot 10^{-4}$ mol/l ppm rhodia, je zaručeno, že výsledný roztok pro měření obsahuje nejvýše $4,859 \cdot 10^{-5}$ mol/l rhodia. Je nutné zmínit, že většina vzorků, hlavně ty více kyselé, po extrakci silně zapáchala po sulfanu. To značí možný částečný rozklad DEBT.

Pro kalibraci bylo připraveno 8 roztoků o koncentracích rhodia od $9,718 \cdot 10^{-9}$ mol/l do $9,718 \cdot 10^{-5}$ mol/l v 2% kyselině dusičné.

Pro standardy byly použity roztoky rhodia v 1M kyselině dusičné o koncentraci rhodia $1,944 \cdot 10^{-3}$ mol/l (pro sadu různých koncentrací kyseliny dusičné) a $9,718 \cdot 10^{-4}$ mol/l (pro všechny ostatní). To byly roztoky identické s výchozími vodnými fázemi předchozích experimentů. Ředěním do 2% kyseliny dusičné byly připraveny standardy o koncentraci $9,718 \cdot 10^{-6}$ mol/l a $4,859 \cdot 10^{-5}$ mol/l, a to postupem totožným s přípravou vzorků z vodných fází po extrakci.

Připravené vzorky byly stanoveny metodou ICP-MS. Pumpa přístroje ICP-MS byla nastavena na průtokovou rychlost vzorků 0,3 rps, nabírání 45 sekund, čas stabilizace na 50 sekund. Vyplachování 2% roztokem kyseliny dusičné bylo prováděno s průtokovou rychlostí 0,05 rps s nabíráním 20 sekund. Po každé sadě vzorků následoval blank pro zajištění proplachu aparatury. V těchto blankách byl stejný roztok 2% kyseliny dusičné, jako v zásobní lahvi pro proplach.

Přístroj změřil každý vzorek třikrát, a z těchto dat vypočetl odhad relativní směrodatné odchylky v procentech a vypsál medián z tohoto souboru. Odhad směrodatné odchylky byl z tohoto odhadu relativní směrodatné odchylky (RSD) vypočten jako:

$$\sigma_i = RSD_i \cdot 100 * I_i$$

Distribuční poměr je pak možné vyjádřit, pokud předpokládáme zachování objemu během extrakce a stejné objemy obou fází, jako:

$$D = \frac{c_{org}}{c_w} = \frac{c_{st} - c_w}{c_w} = \frac{I_{st} - I_{bq} - (I_s - I_{bq})}{I_s - I_{bq}} = \frac{I_{st} - I_s}{I_s - I_{bq}}$$

Odhad relativní směrodatné odchylky distribučního poměru pak může být vypočten z odhadů směrodatných odchylek jednotlivých měření pomocí Gaussova zákona o šíření chyb. Postup je následující:

$$\sigma_f = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{df}{dx_i}\right)^2 \sigma_{x_i}^2}$$

Kde f je v tomto případě distribuční poměr D , což je funkce četností standardu (I_{st}), četností z pozadí (I_{bq}) a vzorku (I_s). Dosazením přejde výchozí vztah do tvaru:

$$\begin{aligned} \sigma_D &= \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial D}{\partial I_i}\right)^2 \sigma_{I_i}^2} = \sqrt{\left(\frac{\partial D}{\partial I_s}\right)^2 \sigma_{I_s}^2 + \left(\frac{\partial D}{\partial I_{bq}}\right)^2 \sigma_{I_{bq}}^2 + \left(\frac{\partial D}{\partial I_{st}}\right)^2 \sigma_{I_{st}}^2} \\ \sigma_D &= \sqrt{\left(\frac{\partial \frac{I_{st} - I_s}{I_s - I_{bq}}}{\partial I_s}\right)^2 \sigma_{I_s}^2 + \left(\frac{\partial \frac{I_{st} - I_s}{I_s - I_{bq}}}{\partial I_{bq}}\right)^2 \sigma_{I_{bq}}^2 + \left(\frac{\partial \frac{I_{st} - I_s}{I_s - I_{bq}}}{\partial I_{st}}\right)^2 \sigma_{I_{st}}^2} \\ \sigma_D &= \sqrt{\left(\frac{I_{bq} - I_{st}}{(I_s - I_{bq})^2}\right)^2 \sigma_{I_s}^2 + \left(\frac{I_{st} - I_s}{(I_s - I_{bq})^2}\right)^2 \sigma_{I_{bq}}^2 + \left(\frac{1}{I_s - I_{bq}}\right)^2 \sigma_{I_{st}}^2} \end{aligned}$$

Odhad směrodatné odchylky σ_D je pak získán dosazením příslušných četností, což jsou mediány z 3 měření automaticky vyhodnocených přístrojem, a příslušných odhadů směrodatných odchylek.

Minimální měřitelná koncentrace byla určena pomocí vztahu:

$$D_{min} = \frac{3,290 \cdot \sqrt{2} \cdot \sigma_{tot}}{I_{tot} - I_{bq} - 3,290 \cdot \sqrt{2} \cdot \sigma_{tot}}$$

Ke každému měření bylo stanoveno jeho D_{\min} , a pokud bylo vyšší než vypočtený distribuční poměr D , byl výsledek prohlášen za neplatný.

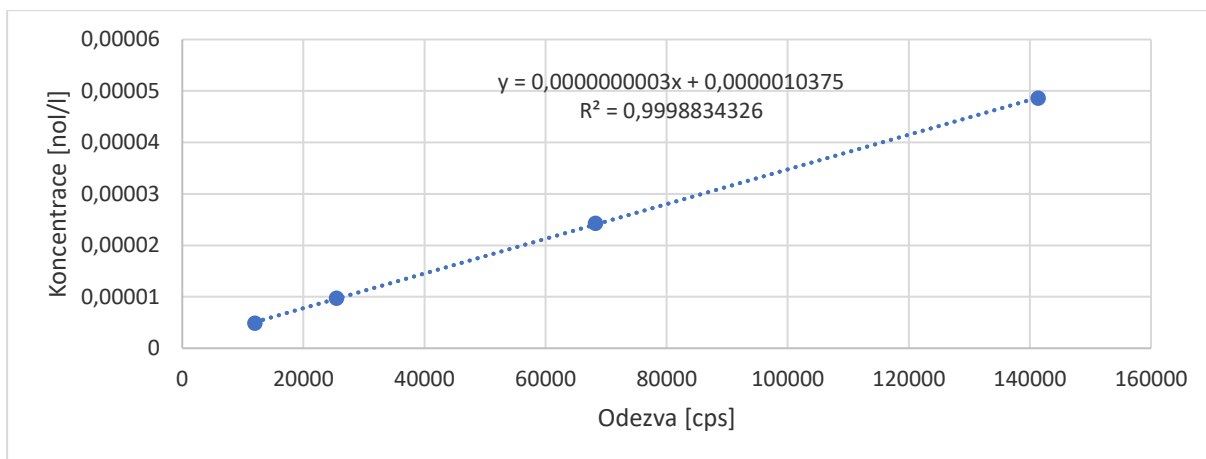
4.3 Výsledky a diskuse

1. Kalibrační křivka

Následují data pro kalibrační křivku. Pro výpočet distribučních koeficientů sice není nutné kalibraci provést, nicméně může být užitečná pro kontrolu a ověření správného postupu práce, popřípadě pokud by bylo měření nutné opakovat. Vzhledem k principu měření byl zvolen lineární model pro fit. Hodnota mediánu pozadí byla 651 CPS. Naměřené četnosti a jejich grafická interpretace jsou v Tab. 10 a na Obr. 8.

Tabulka 10: Naměřené četnosti kalibračních roztoků s různým obsahem rhoditých iontů

| Koncentrace Rh [mol/l] | Odezva [cps] | Odezva bez pozadí [cps] |
|------------------------|--------------|-------------------------|
| $9,718 \cdot 10^{-9}$ | 29 | - |
| $9,718 \cdot 10^{-8}$ | 241 | - |
| $9,718 \cdot 10^{-7}$ | 2435 | 1898 |
| $4,859 \cdot 10^{-6}$ | 12720 | 12183 |
| $9,718 \cdot 10^{-6}$ | 26208 | 25671 |
| $2,429 \cdot 10^{-5}$ | 68957 | 68420 |
| $4,859 \cdot 10^{-5}$ | 142110 | 141573 |
| $9,718 \cdot 10^{-5}$ | 299427 | 298890 |



Obrázek 8: Grafické znázornění kalibrační přímky a její směrnice

Z grafu výše lze usoudit, že závislost je opravdu lineární. Pomocí zjištěných koeficientů přímky lze (po odečtení pozadí) vypočítat z hodnot odezvy koncentraci vzorku v jednotkách mol/l.

2. Extrakce rhodia v oktan-1-olu

Měření koncentrací rhodia ve vodné fázi po extrakci roztokem DEBT v oktan-1-olu ukázala, že extrakce rhodia téměř neprobíhala, a to nezávisle na době kontaktování fází (0,5; 2; 5; 17; 24; 42 h). Všechny hodnoty D byly velmi nízké (maximum 0,07) a menší nebo srovnatelné s D_{\min} . Pro další měření byla doba kontaktování fází zvolena na 3 h z důvodu provádění extrakcí s roztoky cyklohexanonu a různými koncentracemi kyseliny dusičné.

Očekávalo se, že při různých koncentracích kyseliny dusičné (při kinetice extrakce Rh v oktan-1-olu byla použita kyselina dusičná o koncentraci 1 mol/l) by extrakce mohla být úspěšnější, ale ani v sadě vzorků s různými koncentracemi kyseliny dusičné (0,001; 0,005; 0,025; 0,05; 0,1 mol/l) nebyla pozorována extrakce s distribučním koeficientem vyšším než D_{\min} . Četnost z těchto vzorků byla při uvážení směrodatné odchylky měření nerozeznatelná od četností standardů.

Dokonce ani různé koncentrace extrakčního činidla DEBT (0; 0,0001; 0,001; 0,1; 1; 2,5; 5 mol/l) tento trend nijak neovlivnily.

Publikace [38] poskytuje výsledky extrakcí do pentan-1-olu při různých koncentracích DEBT v chloridových a dusičnanových roztocích. Dva z našich experimentů lze porovnat s výsledkem ve zmíněné práci, a to konkrétně vzorek bez přidané kyseliny dusičné, s 0,025M DEBT a s dobou kontaktování 3 h a poté ten s přidanou 1 mol/l kyselinou dusičnou, s koncentrací DEBT rovněž 0,025 mol/l a s dobou kontaktování fází 24 h. Distribuční poměr D z obou těchto experimentů byl však neměřitelný či blízko spodní hranice měření.

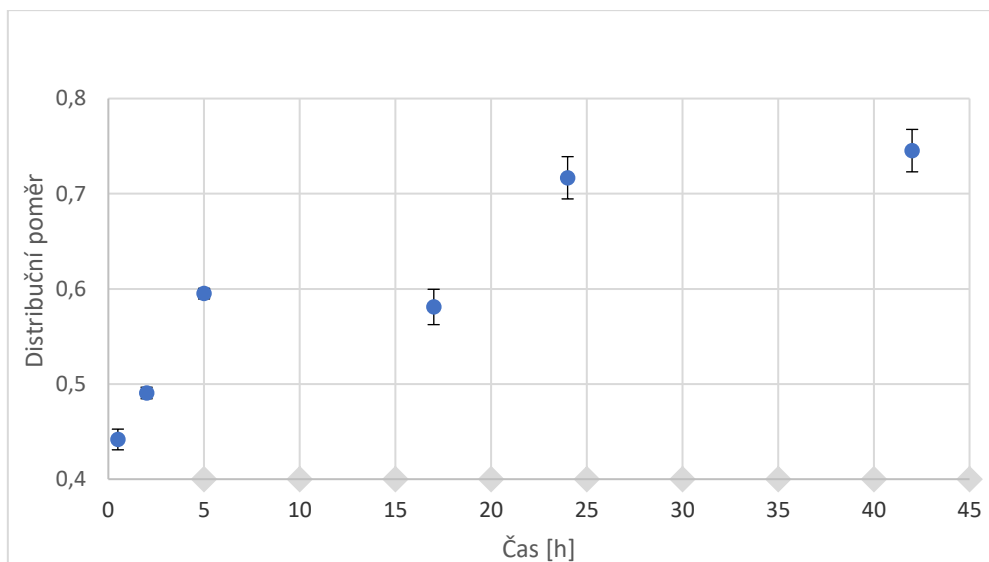
Oktan-1-ol tak patrně není vhodným prostředím pro extrakci rhoditých iontů pomocí DEBT, přesto že v publikaci [38] došlo k extrakci rhodia v pentan-olu, akorát z prostředí demineralizované vody bez přidané kyseliny dusičné. Přitom srovnání v Tab. 8 neukazuje příliš významné rozdíly v permitivitách a iontových součinech těchto rozpouštědel – pentan-1-ol je ale o něco více polárnější, s relativní permitivitou 13,9 naproti 10,3 pro oktan-1-ol.

3. Extrakce rhodia v cyklohexanonu

Cyklohexanon se ukázal jako vhodnější rozpouštědlo než oktan-1-ol. Vzorčky vodných fází z různých časů (0,5; 2; 5; 17; 24; 42 h) kontaktování fází ukázaly předpokládaný trend, kdy s časem roste hodnota distribučního koeficientu extrakce rhodia a patrně se blíží rovnovážnému stavu. To ilustruje Tab. 11 a graf na Obr. 9, kde chybové úsečky reprezentují dvojnásobek příslušných odhadů směrodatných odchylek vypočtených z Gaussova zákona.

Tabulka 11: Extrakce Rh do 0,025 mol/l DEBT v cyklohexanonu z prostředí 1 mol/l HNO₃ a 0,018 mol/l H₂SO₄ v závislosti na čase.

| Čas [h] | D | σ_D |
|---------|------|------------|
| 0,5 | 0,44 | 0,01 |
| 2 | 0,49 | 0,01 |
| 5 | 0,60 | 0,01 |
| 17 | 0,58 | 0,02 |
| 24 | 0,72 | 0,02 |
| 42 | 0,74 | 0,02 |



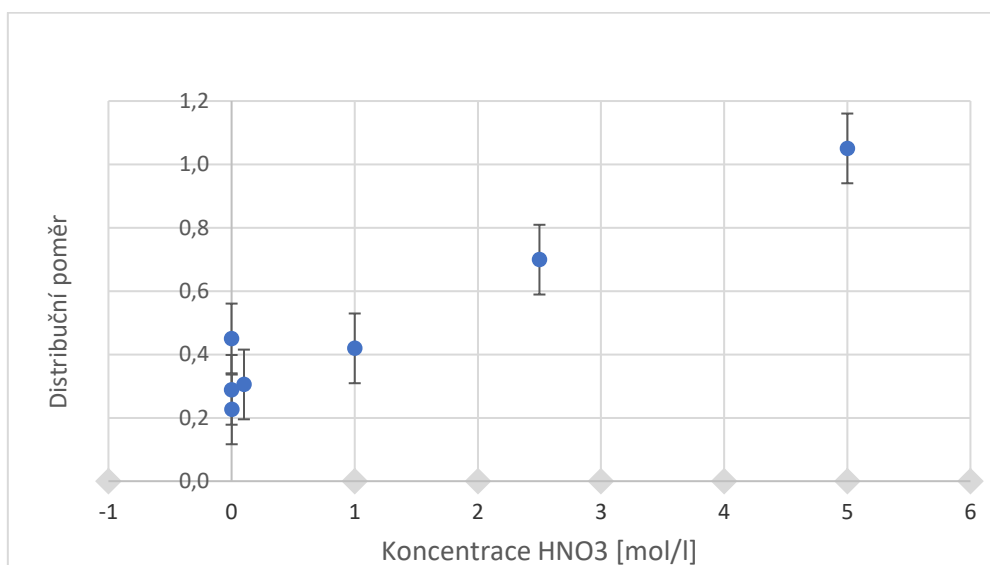
Obrázek 9: Extrakce Rh do 0,025 mol/l DEBT v cyklohexanonu z prostředí 1 mol/l HNO₃ a 0,018 mol/l H₂SO₄ v závislosti na čase.

Koncentrace kyseliny dusičné také ovlivnila hodnoty distribučních poměrů (Obr. 10, Tab. 12). Z předchozího studia kinetiky extrakce rhodia byla zvolena doba kontaktování fází pro následující měření jako 3 h. V tomto čase již byla hodnota distribučního poměru D dostatečně vysoká.

Distribuční poměr D je úměrný koncentraci kyseliny dusičné. Tento trend narušuje jedině vzorek bez přidané kyseliny dusičné, jehož D nabývá asi dvojnásobné hodnoty než prakticky stejně kyselého vzorku s koncentrací kyseliny dusičné 0,0001 mol/l. Možné vysvětlení je absence dusičnanových ligandů, extrakce tedy probíhala jen z prostředí H₂SO₄.

Tabulka 12: Extrakce Rh do 0,025 mol/l DEBT v cyklohexanonu při různých koncentracích HNO₃ a stálé koncentraci 0,018 mol/l H₂SO₄. Doba kontaktování: 3 h.

| C _{HNO₃} [mol/l] | C _{H₂SO₄} [mol/l] | D | σ _D |
|--------------------------------------|--|------|----------------|
| 0 | 0,018 | 0,45 | 0,01 |
| 0,0001 | 0,018 | 0,29 | 0,02 |
| 0,001 | 0,018 | 0,23 | 0,02 |
| 0,10 | 0,018 | 0,31 | 0,02 |
| 1,00 | 0,018 | 0,42 | 0,02 |
| 2,50 | 0,018 | 0,70 | 0,03 |
| 5,00 | 0,018 | 1,05 | 0,02 |

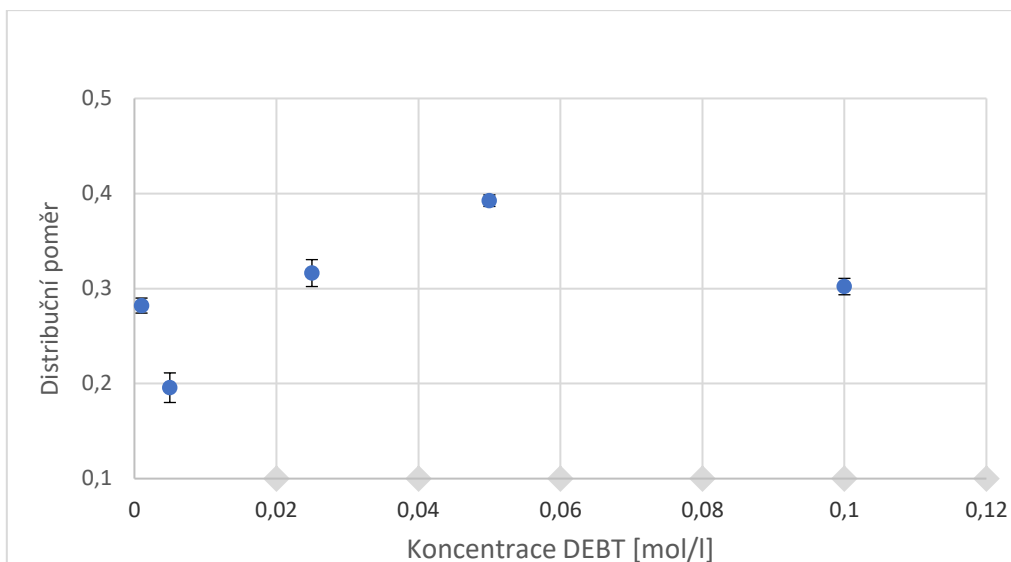


Obrázek 10: Extrakce Rh do 0,025 mol/l DEBT v cyklohexanonu při různých koncentracích HNO₃ a stálé koncentraci 0,018 mol/l H₂SO₄. Doba kontaktování: 3 h.

Závislost hodnot D na koncentraci DEBT pak není jednoznačně interpretovatelná. Ve všech vzorcích je DEBT v nadbytku vzhledem ke koncentraci rhoditých iontů, a přidání dalšího DEBT účinnost extrakce patrně nijak zvlášť nezvýší. (Obr. 11, Tab. 13)

Tabulka 13: Extrakce Rh při různých koncentracích DEBT v cyklohexanonu z 1 mol/l HNO₃ a 0,018 mol/l H₂SO₄. Doba kontaktování: 3 h.

| C_{DEBT} [mol/l] | D | σ_D |
|---------------------------|------|------------|
| 0,001 | 0,28 | 0,01 |
| 0,005 | 0,20 | 0,02 |
| 0,025 | 0,32 | 0,01 |
| 0,050 | 0,39 | 0,01 |
| 0,100 | 0,30 | 0,01 |



Obrázek 11: Extrakce Rh při různých koncentracích DEBT v cyklohexanonu z 1 mol/l HNO₃ a 0,018 mol/l H₂SO₄. Doba kontaktování: 3 h.

V průzkumu publikací zaměřených na extrakci rhodia, jehož souhrn poskytuje Tab. 9, nebyla nalezena extrakce rhodia do cyklohexanonu pomocí DEBT. Je tak nutné porovnat tyto výsledky s publikacemi [38] nebo [39], které se obě věnují extrakcím do pentan-1-olu.

Dva z našich experimentů lze porovnat s výsledkem ve zmíněné práci, a to konkrétně vzorek bez přidané kyseliny dusičné, s 0,025M DEBT a s dobou kontaktování 3 h, kdy distribuční poměr D byl zjištěn jako $0,45 \pm 0,01$ a poté ten s přidanou 1 mol/l kyselinou dusičnou, s koncentrací DEBT rovněž 0,025 mol/l a s dobou kontaktování fází 24 h. Distribuční poměr D z tohoto experimentu byl $0,72 \pm 0,02$. [38]

Distribuční koeficient D ve zmíněné publikaci byl pro koncentraci DEBT 0,025 mol/l a dobu kontaktování fází 24 h asi $0,45 \pm 0,08$. To jsou srovnatelné hodnoty, uvážíme-li, že autoři použili pentan-1-ol, nepřidávali žádnou kyselinu dusičnou (použili pouze dusičnan rhoditý), jejich vzorky neobsahovaly sírany (zde byl vždy přítomný síran v koncentraci 0,018 mol/l) a metoda třepání byla také nejspíše odlišná.

Je zvláštní, že extrakce do cyklohexanonu poskytla výsledky bližší k těm s pentan-1-olem než extrakce do oktan-1-olu. Možné vysvětlení je, že oktan-1-ol je již příliš nepolárním rozpouštědlem s relativní permitivitou asi 10,3, kdežto cyklohexanon s relativní permitivitou asi 16 je dokonce více polárním než pentan-1-ol s relativní permitivitou asi 13,9. Tento fakt by mohl souviset se zápornými ionty (sírany, dusičnany) tvořícími adukt s kladně nabitým komplexem extrakčního činidla, pokud takové vznikají, či samotnou polaritou komplexu

pokud by byl elektroneutralní. Polarita rozpouštědel úzce souvisí se schopností tvořit solvatační obaly, což je úzce spjato s rozpustností a s celkovým chováním roztoků – proto jsou například iontové látky prakticky nerozpustné v nepolárních rozpouštědlech a naopak.

5 Závěr práce

Teoretická část této práce přiblížila oblast jaderné energetiky, a to především účel, vlastnosti a problematiku jaderného paliva, jaderného štěpení a vzniku produktů štěpení. Rovněž popisuje základní vlastnosti a složení vyhořelého jaderného paliva a poskytuje stručný přehled o možnostech jeho přepracování. Byly vzneseny některé argumenty, proč může být výhodné z něj separovat další, méně hojné prvky jako rhodium. Dále byly vysvětleny základní principy kapalinových extrakcí a významné veličiny používané k jejich popisu. Závěrem teoretické části následoval přehled a porovnání různých extrakčních systémů zaměřených pro extrakci rhodia.

V rámci praktické části se zjistilo se, že *N*'-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočovina je činidlo schopné částečně extrahovat rhodium z jeho vodných roztoků. Ze zkoumaných rozpouštědel se osvědčil pouze cyklohexanon, ale ani zde hodnota distribučního poměru nepřekročila hodnotu $D = 1$. Podle rostoucích hodnot distribučních poměrů D s koncentrací kyseliny dusičné, s rostoucí koncentrací *N*'-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny a s delší dobou kontaktování fází lze očekávat, že optimální podmínky extrakce budou nejspíše při koncentraci kyseliny dusičné okolo 5 mol/l, koncentraci *N*'-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny 0,05 mol/l a s dobou kontaktování fází nad 5 h.

V dalších zkoumáních by bylo vhodné zjistit vliv různých aniontů tvořících komplexy trojmocného rhodia ve vodné fázi, vliv dalších kationů na vznik nežádoucích komplexů s *N*'-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočovinou, vliv dalších rozpouštědel, selektivitu a stabilitu *N*'-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny v různých prostředích a možnosti (selektivního) stripování s důrazem na regeneraci *N*'-benzoyl-*N,N*-diethylthiomočoviny a rozpouštědla. Jelikož z provedeného výzkumu plyne, že úspěšnost extrakcí je velmi závislá na použitém rozpouštědle, bylo by vhodné zkoumat různá rozpouštědla podle jejich polarit a dalších aspektů.

6 Literatura

- [1] EMBER: Yearly Electricity data. Yearly Full Release Format, 2023. Dostupné z: <https://ember-climate.org/data-catalogue/yearly-electricity-data/>
- [2] International Atomic Energy Agency: Live chart of Nuclides, 30.7. 2023. Dostupné z: <https://www-nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html>
- [3] IAEA.: Spent Nuclear Fuel Reprocessing Flowsheet. International Atomic Energy Agency, 2012.
- [4] International Atomic Energy Agency :Feasibility of Separation and Utilization of Ruthenium, Rhodium and Palladium from High Level Wastes.Technical Reports Series No. 308, str. 33-34, 1989.
- [5] Šraier V.: Zpracování vyhořelého jaderného paliva z lehkvodních reaktorů. Řež – Report listopad 1978, 1978.
- [6] International Atomic Energy Agency: Criticality Safety in the Handling of Fisile Material. IAEA Safety Standards, Specific Safety Guide No. SSG-27, 2014.
- [7] Allardice C., Trapnell E. R.: The First Pile. Str.: 43-44, 1946.
- [8] Marc A., Steven R.: NASA’s Kilopower Reactor Development and the Path to Higher Power Missions. NASA/TM, 2017-219467, str.: 2-4, 2017.
- [9] IAEA:Thermophysical Properties of Materials for nuclear Engineering: A Tutorial and Collection of Data, International Atomic Energy Agency, 2008.
- [10] Anthonysamy S., Vasudeva P. R. R., Mathews C. K.: Carbothermic Synthesis of Carbides of Uranium and Plutonium. Indira Gandhi Centre for Atomic Research, IGC-82, 1986.

- [11] Jamal S., Mishenko Y., Johnsson M.: Uranium nitride stability in aqueous solution under anoxic and oxidizing conditions – Expected behaviour under repository conditions in comparison to alternative nuclear fuel materials. *Journal of Nuclear Materials*, vol 578 , str.: 154334-154342, 2023.
- [12] Jamal S., Johnsson M.: On the Stability of Uranium Carbide in Aqueous Solution – Effect of HCO_3^- and H_2O_2 . *ACS omega*, vol 6, str.: 24289-24295, 2021.
- [13] Grygar F.: Němečtí atomoví fyzici a uranový projekt – mýty a fakta o morálce slavných vědců. MFF – PMF, Křižovatky fyziky 20. století (cyklus přednášek), 2021
- [14] Heinrich Lieser K.: *Nuclear and Radiochemistry: Fundamental and Applications*. 1997
- [15] International Atomic Energy Agency.: *Compilation and evaluation of fission yield nuclear data*. International Atomic Energy Agency, 2000
- [16] Burns R.E.: *High-Level Waste Concentration and Storage – an Overview*. Pacific Northwest Laboratories, BNWL-SA-5477, 1975.
- [17] International Atomic Energy Agency: *Spent Fuel Reprocessing Options*. IAEA-TECDOC-1587, 2008.
- [18] Philippe M., Magnaldo A., Vaudano A., Delahaye T., Shaer E.: Dissolution of uranium dioxide in nitric acid media: what do we know? *EPJ Nuclear Science technology*, vol 13, str.: 1-7, 2021
- [19] Philippe M., Magnaldo A., Vaudano A., Delahaye T., Shaer E.: The chemistry of (U,Pu)O₂ dissolution in nitric acid. *International Conference on Nuclear Chemistry for Sustainable Fuel Cycles, ATALANTE 2012*, str.: 92-97, 2012.
- [20] Law D. J., Herbst S., Todd T. A., Romanovskiy V. N., Babain V. A., Esimantovskiy V. M., Smirnov I. V., Zaitsev B. N.: *The Universal Solvent Extraction (UNEX) Process. II. Flowsheet Development and Demonstration of the UNEX Process for the Separation of*

Cesium, Strontium and Actinides From Actual Acidic Radioactive Waste.. Taylor & Francis, vol 19, str. 23-36, 2000

[21] International Atomic Energy Agency: Waste from Innovative Types of Reactors and Fuel Cycles – A Preliminary Study, No. NW-T-1,7, 2019.

[22] Státní úřad pro jadernou bezpečnost, Vyhláška 307/2002 Sb.

[23] Trading Economic: Rhodium. 1.6.2023. Dostupné z: <https://tradingeconomics.com/commodity/rhodium>

[24] Šebor G., Pospíšil M., Žákovec J.: Technicko-ekonomická analýza vhodných alternativních paliv v dopravě 1. část. Vysoká škola chemicko-technologická, ústav technologie ropy a petrochemie, str. 81-83, 2006

[25] Kislik V.: Solvent Extraction, Classical and Novel Approaches. Casali Institute of Applied Chemistry, 2012

[26] Reichardt C., Welton T.: Properties, Purification, and Use of Organic Solvents. Solvents and Solvent Effect in Organic Chemistry, Fourth Edition, 2011.

[27] University of Washington: Dielectric Constant of Common Solvents, 15.7.2023. Dostupné z: https://depts.washington.edu/eoopic/linkfiles/dielectric_chart%5B1%5D.pdf

[28] Rondinini S, Longhi P., Mussini P. R., Musiini R.: Autoprotolysis Constants in Nonaqueous Solvent and Aqueous Organic Solvent Mixtures. University of Milan, 1987.

[29] Raju B., Rajesh K. J., Jin-Young L., Hyuk-Sung K., Lakshmi K. M., Ramachandra R. B.: Separation of platinum and rhodium from chloride solutions containing aluminium, magnesium and iron using solvent extraction and precipitation methods. Journal of Hazardous Materials, vol 227-228, str. 142-147, 2012.

[30] Tatarchuk V. V., Druzhinina I. A., Korda T. M., Malkova V. I., Sheludyakova L. A., Plyusnin P. E.: Thiourea Stripping of Rhodium from Organic Phases Resulting from

Extraction with a Mixture of Dialkyl Sulfide and Alkylanilinium Nitrate from Acid Nitrate–Nitrite Aqueous Solutions of Triaquatrinitorrhodium(III). *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 57, str. 1398-1404, 2012.

[31] Yu P., Huang, K., Zhang, Ch., Xie, K., He, X., Liu, H.: One-Step Separation of Platinum, Palladium, and Rhodium: A Three-Liquid-Phase Extraction Approach. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, str. 968–9376, 2011.

[32] Mahmoud M.H.H., Barakat M.A., Mahrous Y.S., El-Shahat M.F.: Extraction of rhodium from platinum solutions in presence of aluminum chloride with tri-octylphosphine oxide in toluene. *Advanced in Applied Research*, 5, str. 100-106, 2014.

[33] Goralska E., Coll M.T., Fortuny A., Kedari C.S., Sastre A.M.: Studies on the selectrive separation of Ir(IV), Ru(III), Rh(III) from chloride solutions using Allamine 336 in Kerosene. *Solvent Extraction and Ion Exchange.*, 25, str. 65-77, 2007.

[34] Kedari S., Coll M.T., Goralska E., Sastre A.M.: Liquid-liquid extraction of Ir, Ru and Rh from chloride solitions and their separation using different commercially available solvent extractions reagents. *Separation Science and Technology*, 46, str. 1927-1946, 2005.

[35] Nguen T.H., Sonu C.H., Lee M.S.: Separation of Ir(IV) and Rh((III) from strong hydrochlorid acid solutions by solvent extraction with amines. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 36, str. 245-250, 2016.

[36] Eugene W., William J.: Separation of Rhodium and Iridium by Multiple Fractional Extraction. *Analytica Chimica Acta*, 19, str. 189-194, 1958.

[37] Sargon J., Al-Bazl, Arthur C.: Extraction of Rhodium and Iridium with Polyurethane Foam. *Anal. Chem.*, 53, str. 1073-1076, 1981.

[38] Bottorf Shalina C., Ashton Powell S., Thomas Hayes R., Aurora Clark E., Stephen Mezyk P., Pail Benny D.: Media Effects on the Recycling of Rhodium from Spent Nuclear Fuel – 16364. WM2016 Conference, 2016.

[39] Holas O.: Separace vybraných d-kovů z radioaktivních odpadů. FJFI ČVUT – diplomová práce, 2023.

[40] ChemSpider: N'-Benzoyl-N,N-diethylthiourea, 30.7.2023, dostupné z: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.1640973.html?rid=6b2e83ad-afea-4541-a5ee-e0219c3fc462>

[41] Shejgar K., Muthukumar M., Sinha P. K., Kamachi Mudali U., Natarajan R.: PVR properties of UNEX/HXXD-PEG diluent phenyl trifluoromethyl sulfone (FS-13) and experimental measurement of vapour pressure in 283,15-362,15 K range. J radioanal Nucl Chem, vol 289, str 247-249, 2011.

[42] National Library of Medicine: Compound Summary – tributyl phosphate, PubChem, 30.7.2023, dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Tributyl-phosphate>

7 Přílohy

Tab. I: Hodnoty z měření na ICP-MS: Kalibrace

| Vzorek č. | C_{Rh} [ppm] | CPS | CPS RSD |
|-----------|----------------|--------|---------|
| k1 | 0,001 | 29 | 13,3 |
| k2 | 0,01 | 241 | 9,2 |
| k3 | 0,1 | 2435 | 2,3 |
| k4 | 0,5 | 12720 | 0,5 |
| k5 | 1 | 26208 | 2,0 |
| k6 | 2,5 | 68957 | 1,4 |
| k7 | 5 | 142110 | 0,4 |
| k8 | 10 | 299427 | 0,5 |

Tab. II: Hodnoty z měření na ICP-MS: Standardy

| Popis | Číslo vzorku | CPS | CPS RSD |
|---|--------------|--------|---------|
| RhL + 1 M HNO ₃ – na koncentraci 100 ppm | H8 | 35891 | 0,5 |
| | H7 | 35638 | 1,0 |
| RhL + DEMI – na koncentraci 200 ppm | H6 | 28754 | 1,8 |
| | H5 | 28583 | 1,6 |
| RhL + 1 M HNO ₃ – na koncentraci 100 ppm | H4 | 179368 | 0,4 |
| | H3 | 179317 | 0,5 |
| RhL + DEMI – na koncentraci 200 ppm | H2 | 146728 | 0,7 |
| | H1 | 144524 | 0,8 |

Tab. III: Hodnoty z měření na ICP-MS: Závislost na čase, cyklohexanon

| Vzorek č. | Čas [h] | CPS | CPS RSD |
|-----------|---------|--------|---------|
| A1 | 42 | 103036 | 1,2 |
| A2 | 24 | 104739 | 1,2 |
| A3 | 17 | 113675 | 1,1 |
| A4 | 5 | 112684 | 0,1 |
| A5 | 2 | 120532 | 0,2 |
| A6 | 0,5 | 124592 | 0,7 |

Tab. IV: Hodnoty z měření na ICP-MS: Závislost na čase, oktan-1-ol

| Vzorek č. | Čas [h] | CPS | CPS RSD |
|-----------|---------|--------|---------|
| B1 | 42 | 172342 | 1,1 |
| B2 | 24 | 185172 | 0,6 |
| B3 | 17 | 176973 | 1,7 |
| B4 | 5 | 168167 | 0,4 |
| B5 | 2 | 177755 | 0,8 |
| B6 | 0,5 | 180598 | 0,8 |

Tab. V: Hodnoty z měření na ICP-MS: Závislost na kyselině, cyklohexanon

| Vzorek č. | C_{HNO_3} [mol/l] | CPS | CPS RSD |
|-----------|---------------------|--------|---------|
| E1 | 5 | 70635 | 0,5 |
| E2 | 2,5 | 85095 | 1,6 |
| E3 | 1 | 101755 | 1,6 |
| E4 | 0,1 | 110583 | 1,5 |
| E5 | 0,001 | 117640 | 1,3 |
| E6 | 0,0001 | 112034 | 1,1 |
| E7 | 0 | 99579 | 0,7 |

Žlutě označená hodnota přísluší vzorku, který byl měřen dvakrát. Uvedená hodnota je poslední změřená, u první patrně došlo ke špatnému nástřiku – hodnota byla velmi nízká.

Tab. VI: Hodnoty z měření na ICP-MS: Závislost na kyselině, oktan-1-ol

| Vzorek č. | C_{HNO_3} [mol/l] | CPS | CPS RSD |
|-----------|---------------------|--------|---------|
| F1 | 5 | 146511 | 0,8 |
| F2 | 2,5 | 150434 | 1,0 |
| F3 | 1 | 151843 | 1,0 |
| F4 | 0,1 | 128904 | 0,4 |
| F5 | 0,001 | 148462 | 1,1 |
| F6 | 0,0001 | 130474 | 0,5 |
| F7 | 0 | 131686 | 0,8 |

Tab. VII: Hodnoty z měření na ICP-MS: Závislost na DEBT, cyklohexanon

| Vzorek č. | C _{DEBT} [mol/l] | CPS | CPS RSD |
|-----------|---------------------------|--------|---------|
| C1 | 0,1 | 137888 | 0,6 |
| C2 | 0,05 | 128980 | 0,3 |
| C3 | 0,025 | 136406 | 1,0 |
| C4 | 0,005 | 150103 | 1,3 |
| C5 | 0,001 | 140022 | 0,5 |

Tab. VIII: Hodnoty z měření na ICP-MS: Závislost na DEBT, oktan-1-ol

| Vzorek č. | C _{DEBT} [mol/l] | CPS | CPS RSD |
|-----------|---------------------------|--------|---------|
| D1 | 0,1 | 197416 | 1,1 |
| D2 | 0,05 | 194657 | 0,2 |
| D3 | 0,025 | 201004 | 1,1 |
| D4 | 0,005 | 200132 | 0,4 |
| D5 | 0,001 | 198058 | 1,4 |

Tab. IX: Hodnoty z měření na ICP-MS: Pozadí

| Blank č. | CPS | CPS RSD |
|----------|-----|---------|
| 1 | 537 | 4,3 |
| 2 | 773 | 5,9 |
| 3 | 142 | 22,8 |
| 4 | 330 | 17,5 |
| 5 | 426 | 16,8 |
| 6 | 847 | 19,1 |
| 7 | 765 | 7,2 |
| 8 | 784 | 20,4 |