

České vysoké učení technické v Praze
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

**Optimalizace a charakterizace extrakčních systémů
na bázi 1,2,4-triazin-3-ylu pro separaci Ln(III) a An(III)
při přepracování vyhořelého jaderného paliva**

habilitační práce

v oboru jaderné chemie



Praha 2023

Dr. Petr Distler



Děkuji svým studentům a kolegům za spolupráci
a přátelům a rodině za podporu (nejen) během své akademické cesty.

Souhrn

Separace trojmocných minoritních aktinoidů An(III) od trojmocných lanthanoidů Ln(III) a vzájemná separace minoritních aktinoidů je téma studované v souvislosti s přepracováním ozářeného jaderného paliva a jadernými reaktory IV. generace, tedy uzavíráním jaderného palivového cyklu. Habilitační práce sumarizuje výsledky o extrakčních systémech založených na 1,2,4-triazin-3-ylových extrakčních činidlech v procesech r-SANEX, i-SANEX a CHALMEX včetně jejich charakteristiky při působení ionizujícího záření. Při testování modifikovaných extrakčních činidel CyMe₄-BTBP a CyMe₄-BTPPhen byly získány důležité poznatky o vlivu jejich struktury a použitého rozpouštědla na výsledky separace studovaných kovů. Studium separace An(III) a Ln(III) v polárních rozpouštědlech zmíněnými extrakčními činidly prokázalo jako velmi perspektivní 3-methylcyklohexanon a bis(2,2,3,3-tetrafluorprop-1-yl)ester kyseliny uhličitě (BK-1). V extrakčním systému s CyMe₄-BTPPhen v BK-1 bylo dosaženo i maximálních hodnot separačních faktorů $SF_{Am/Cm}$ během separace minoritních aktinoidů Am(III) a Cm(III). Nejlepší radiační stabilitu prokázaly systémy s rozpouštědlem trifluormethylsulfonem (FS-13). Při ozařování testovaných procesů se obecně jevíly stabilnější systémy, ve kterých byla během ozařování přítomna vodná i organická fáze. Stabilita (SO₃H)₂-BTPPhen byla obdobná jako u analogických sulfonovaných BTP a BTPB systémů. V systémech s pevnými extrahenty byl detailně zkoumán vliv struktury extrahentu, použité kyseliny a jejich vlastností na extrakční vlastnosti systému. U r-SANEX systému s CyMe₄-BTPPhen v cyklohexanonu a CHALMEX systému byly stanoveny termodynamické a kinetické veličiny charakterizující extrakci Am(III), Cm(III) a Eu(III). V závěru práce byla stručně nastíněna nutnost vzdělávání v oborech jaderné chemie a radiochemie a byly představeny konkrétní výukové nástroje.

Klíčová slova:

Vyhořelé jaderné palivo; separace; minoritní aktinoidy; lanthanoidy; 1,2,4-triazin-3-ylová extrakční činidla.

Summary

Partitioning of trivalent minor actinoids An(III) from lanthanoids Ln(III) and mutual separation of minor actinoids is a current issue studied within reprocessing of spent nuclear fuel and nuclear reactors of the IVth generation, i.e. closing of a nuclear power cycle. The habilitation thesis summarizes the results of extraction systems based on 1,2,4-triazine-3-yl extracting compounds in the r-SANEX, i-SANEX, and CHALMEX processes, including their characteristics under the ionizing radiation. Testing modified CyMe₄-BTBP and CyMe₄-BTPhen derivatives under different conditions enriched the current knowledge about the influence of their structure and the diluent used on the separation results. The study of the separation of An(III) and Ln(III) in polar diluents by the mentioned extraction agents proved to be very promising 3-methylcyclohexanone and carbonate of 2,2,3,3-tetrafluoropropan-1-ol (BK-1). The extraction system with CyMe₄-BTPhen in BK-1 also achieved the maximum values of separation factors $SF_{Am/Cm}$ during the separation of minor actinoids Am(III) and Cm(III). Systems with trifluoromethyl sulfone (FS-13) demonstrated the best radiation stability. When the extraction systems were irradiated, systems in which both the aqueous and organic phases were present during irradiation generally appeared to be more stable. The stability of (SO₃H)₂-BTPhen was similar to that of analogous sulfonated BTP and BTPB systems. In systems with solid extractants, the influence of the structure of the extractant, the acid used, and its properties on the extraction characteristics of the system was investigated in detail. In the r-SANEX system with CyMe₄-BTPhen in cyclohexanone and the CHALMEX system, thermodynamic and kinetic quantities characterizing the extraction of Am(III), Cm(III), and Eu(III) were determined. At the end of the habilitation thesis, the necessity of education in nuclear chemistry and radiochemistry was briefly outlined, and specific teaching tools were presented.

Keywords:

Spent nuclear fuel; partitioning; minor actinoids; lanthanoids; 1,2,4-triazine-3-yl compounds

Obsah

1	Úvod, současný stav a perspektivy jaderné energetiky	6
2	Projekty řešící přepracování vyhořelého jaderného paliva	12
3	Seznam publikací	15
4	Komentář k souboru publikací	17
4.1	Extrakční systémy s modifikovanými činidly	18
4.2	Charakterizace vlastností systémů kapalina–kapalina	26
4.3	Separace v systému kapalina–pevná fáze	33
4.4	Radiační stabilita extrakčních systémů	41
4.5	Výuka témat radiochemie a jaderné energetiky	51
5	Závěr a vize	55
6	Veličiny charakterizující extrakční systémy	57
7	Zkratky a symboly	59
8	Systematické názvy činidel	61
9	Literatura a zdroje	63

1 Úvod, současný stav a perspektivy jaderné energetiky

Jaderná energetika je nedílnou součástí energetického mixu České republiky (ČR) i mnohých států Evropské unie (EU). Jaderné elektrárny Dukovany a Temelín se mezi prosincem 2021 až listopadem 2022 podílely 36,7 % na produkci elektrické energie v ČR. (Energostat, 2022) Zhruba stejné množství elektrické energie bylo vyprodukováno z hnědého uhlí a třetím nejdůležitějším zdrojem byly plynové elektrárny (podíl necelých 9 %), který se ale potýkal s problémy kvůli dodávkám a cenám. Další zdroje energetického mixu ČR jsou v Tab. 1.

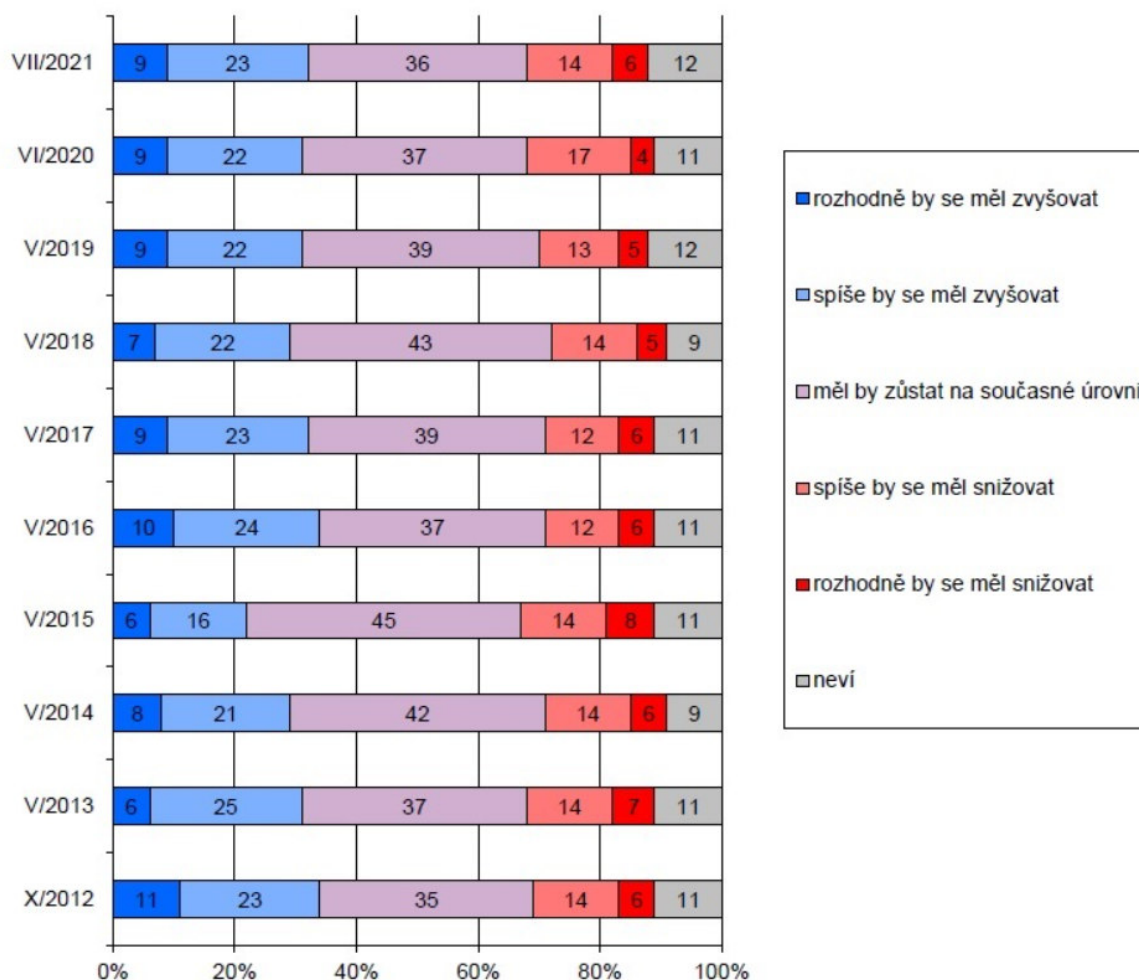
Tab. 1: Produkce elektrické energie v ČR mezi 1. 12. 2021 a 30. 11. 2022 (Energostat, 2022).

Zdroj	Produkce v %	Zdroj	Produkce v %
Jaderné elektrárny	36,7	Ostatní OZE	3,0
Hnědé uhlí	36,6	Vodní elektrárny	2,9
Plynové zdroje	8,8	Přečerpávací elektrárny	1,4
Černé uhlí	3,3	Větrné elektrárny (onshore)	0,8
Biomasa	3,1	Zpracování odpadu	0,3
Solární elektrárny	3,0	Ostatní	0,1

Mezi pozitivní stránky jaderné energetiky patří vysoká efektivita z hlediska výrobních nákladů, snadná skladovatelnost paliva, výrazně menší objem produkováných odpadů ve srovnání s fosilními palivy. Dále je možné uvést nulové emise popílků a CO₂ z přímého provozu, malý vliv na životní prostředí v okolí elektráren včetně zanedbatelného vlivu na zdraví občanů při běžném provozu a podpora technologického vývoje pro dosahování stále lepších a bezpečnějších technologií. Mezi nevýhody se řadí dlouhá administrativní doba přípravy před vlastním zahájením výstavby, vysoké investiční náklady, nepříznivý vliv na životní prostředí a zdraví obyvatelstva v případě radiační havárie a nutnost dlouhodobé izolace vyprodukováných radioaktivních odpadů od životního prostředí.

I přes uvedené nevýhody je jaderná energetika v ČR dlouhodobě pozitivně přijímána. V Grafu 1 je zobrazen postoj české veřejnosti k jaderné energetice, resp. k produkci jaderné energie v rámci energetického mixu. (CVMM, 2021) Dotazovaní odpovídali na otázku: „Měl by se podíl jaderné energetiky na výrobě elektřiny zvyšovat nebo snižovat?“.

Dlouhodobě se dvě třetiny respondentů vyjadřují pro zvýšení či zachování současného podílu jaderných elektráren na výrobě energie. Podobně se česká veřejnost staví i k výstavbě nového jaderného bloku (plánován v Temelíně, resp. později v Dukovanech). Mezi lety 2011 až 2021 se pro výstavbu vyslovila přibližně polovina dotazovaných, 22 % zvolilo možnost „spíše ne“, 13 % „rozhodně ne“ a zbývajících 15 % nemělo názor – nevědělo.



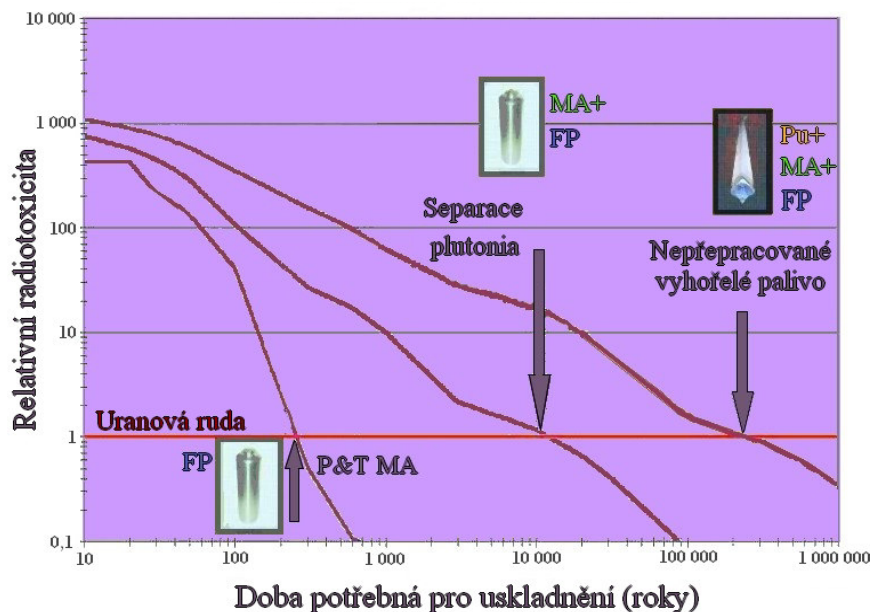
Graf 1: Postoj české veřejnosti k jaderné energetice – podílu jádra na výrobě (CVMM, 2021).

Postoj členských států EU vůči jaderné energii je různý, přesto poslanci Evropského parlamentu podpořili v červenci 2022 dočasné zařazení jádra a zemního plynu mezi tzv. čisté zdroje. (Reuters, 2022) Hlavním důvodem je využití těchto dvou výkonných alternativ tepelných elektráren na uhlí nebo ropu, které mají neblahý vliv na globální oteplování. V České republice se dlouhodobě řeší možnost dostavby velkého jaderného bloku a malých modulárních reaktorů (SMR, z anglického *Small Modular Reactor*). Zmíněný postoj EU by měl mj. podpořit investory právě v budování nových jaderných elektráren i u nás.

Již v roce 2015 založil ČEZ, a.s., svou dceřinou společností *Elektrárna Dukovany II, a. s.*, která má nový tlakovodní jaderný reaktor zajistit. V současné době se uvažuje o třech možných reaktorech: *API1000* (Westinghouse Electric Company LLC; USA), *APR1000* (Korea Hydro&Nuclear Power; Jižní Korea) a *EPR1200* (Framatome, EDF Group; Francie; a Siemens; Německo). (EDUII, 2022) Pro zahájení provozu je v optimistických případech předpokládán rok 2036. Zhruba 10 let poté je plánováno odstavení stávajících bloků Jaderné elektrárny Dukovany. S tím souvisí, že v budoucnu by se mohlo jednat o dostavbu až dalších tří jaderných reaktorů v areálu obou současných jaderných elektráren, které by nahradily bloky současné. Paralelně s tímto projektem se ČEZ, a.s., připravuje na možnost postavit malý modulární reaktor (či více) a spustit jeho provoz. Jako malý modulární reaktor se považuje jaderný blok s výkonem do 300 MW_e. Za tímto účelem ČEZ, a.s., již podepsal dohody o spolupráci s firmami NuScale, GE Hitachi, Rolls Royce, EdF, KHNP a Holtec, které se na vývoji tohoto nového typu jaderného reaktoru podílí. Jako vhodná lokalita pro SMR byla vybrána JE Temelín a tento projekt probíhá nezávisle na projektu dostavby velkého jaderného bloku. (ETEII, 2022)

Přesuňme se nyní z problematiky dostavby jaderných bloků v ČR zpět k nevýhodám jaderné energetiky a jejich možným eliminacím. Jedna z koncepcí zabývajících se snížením dlouhodobé zátěže vyhořelého jaderného paliva (popř. radioaktivních odpadů) uloženého v hlubinných úložištích je možnost jeho přepracování. Pokud se vyhořelé jaderné palivo přepracuje, získá se uran a plutonium pro další energetické využití. Dalším krokem je separace aktivovaných radionuklidů, štěpných produktů včetně lanthanoidů, a aktinoidů, následovaná vzájemnou separací minoritních aktinoidů, a poté jejich transmutace na krátkodobé radionuklidy či stabilní prvky.

Srovnání různých způsobů nakládání s vyhořelým jaderným palivem je znázorněno na Obr. 1. Uvažuje nepřeprocování vyhořelého paliva, separaci uranu a plutonia a ve druhém kroku koncepci *Partitioning and Transmutation*. Hlavními cíli je snížení objemu vysoce radioaktivních odpadů v hlubinných úložištích, snížení času, po který bude tento odpad třeba v hlubinném úložišti monitorovat, než jeho radiotoxicita poklesne na úroveň uranové rudy, ze kterého bylo palivo vyrobeno, a snížení rizika, že dojde k úniku radionuklidů přes inženýrské bariéry do životního prostředí. Další výhodou je snížení spotřeby nových zdrojů uranu pro energetické účely.



Obr. 1: Časová závislost relativní radiotoxicity vyhořelého jaderného paliva v závislosti na typu přepracování. Význam zkratk: MA (minoritní aktinoidy), FP (štěpné produkty), P&T (Partitioning & Transmutation) a Pu je značka plutonia.

V rámci koncepce *Partitioning and Transmutation* by měla separace a transmutace společně s využitím transuranových prvků hrát klíčovou roli v optimalizaci jaderné energetiky prostřednictvím reaktorů IV. generace založených na rychlých neutronech. Zmíněná strategie by dále měla umožnit přechod ze současně praktikovaného jednorázového využití uranu v lehkovodních reaktorech na použití recyklovaných aktinoidů v reaktorech IV. generace, což povede k minimalizaci radiotoxicity konečného odpadu. (Salvatores, 2011; Pioro, 2013)

Proces transmutace minoritních aktinoidů na krátkodobé radionuklidy nebo stabilní izotopy může být proveden s využitím vysoce energetických neutronů v ADS systémech nebo s rychlými neutrony v reaktorech IV. generace. Aby mohlo k transmutaci dojít, musí se nejdříve separovat minoritní aktinoidy od lanthanoidů, a poté případně provést i vzájemnou separaci minoritních aktinoidů. Lanthanoidy mají vysoký účinný průřez pro záchyt neutronů, proto musí být od minoritních aktinoidů před jejich transmutací odděleny. (NEA, 2011)

V současné době je v průmyslovém měřítku v procesu PUREX (Plutonium Uranium Redox Extraction) separován U(VI) a Pu(IV) z vysoce kyselých roztoků HNO₃ do organické fáze obsahující tributylfosfát jako extrakční činidlo. Modifikace PUREX procesu umožňují

separovat také neptunium, technecium a jod. V PUREX rafinátu však stále zůstávají minoritní aktinoidy, které se dalšími modifikacemi procesu doposud nepodařilo odstranit. (Baisden, 2011; IAEA, 2004)

Mnoho výzkumných ústavů, univerzit i průmyslových podniků zkoumalo a stále zkoumá hydrochemické procesy k separaci minoritních aktinoidů, případně dalších transplutoniových prvků. Většina separačních strategií sestává ze tříkrokového schématu.

Prvním procesem je již zmíněný PUREX. Následující krok vychází z PUREX rafinátu, který je dále zpracováván. Od štěpných produktů se neselektivně koextrahují trojmocné lanthanoidy a aktinoidy v procesu **DIAMEX** (Diamide Extraction). K tomuto účelu mohou být využity jako extrakční činidla např. malonamidy DMDOHEMA nebo diglykolamidy TODGA. (Modolo, 2012)

Následuje třetí krok – oddělení trojmocných aktinoidů od lanthanoidů v procesu **SANEX** (Selective Actinide Extraction), tento krok bývá nejobtížnější v důsledku podobných chemických vlastností obou skupin prvků. Proces SANEX je založen nejčastěji na *N*-donorových extrakčních činidlech a má v současné době tři modifikace. První z nich je **r-SANEX** (Regular SANEX), který je založen na lipofilních dusíkatých činidlech. Druhý z nich je **i-SANEX** (Innovative SANEX), který zjednodušuje schéma DIAMEX a r-SANEX procesu. Je založen na selektivní zpětné extrakci trojmocných aktinoidů přímo z organické fáze pocházející z DIAMEX procesu. Poslední modifikací je **1-c SANEX** (1-cycle SANEX), který je založen na selektivní extrakci trojmocných minoritních aktinoidů z PUREX rafinátu. (Magnusson, 2009; Panak, 2013)

Alternativním způsobem je přímá selektivní extrakce aktinoidů z PUREX rafinátu v jednom kroku v procesu **GANEX** (Group Actinide Extraction), který kombinuje extrakční činidla z procesů PUREX a SANEX. (Aneheim, 2010) Jednou z jeho modifikací je proces **CHALMEX** (The CHALMers grouped actinide EXtraction). (Carrott, 2022)

Uvedené separační procesy sice snižují množství vysoce radioaktivních odpadů (popř. celého objemu vyhořelého jaderného paliva, pokud by nebylo přepracováno), produkují ale i nové (tzv. sekundární) odpady z procesu přepracování. Tyto radioaktivní odpady je třeba bezpečně uložit. Proto další z velkých jaderných projektů, které se dlouhodobě v ČR řeší pod záštitou Správy úložišť radioaktivních odpadů (SÚRAO), je plánování výstavby hlubinného úložiště radioaktivních odpadů. Již v roce 2020 vláda

schválila do užšího výběru čtyři lokality (Březový potok, Horka, Hrádek a Janoch), jejichž poloha na mapě je na Obr. 2. Dále je na mapě vyznačena poloha výzkumných i energetických reaktorů, poloha úložišť jaderných odpadů a podzemního výzkumného pracoviště Bukov (v hloubce předpokládaného úložiště). V současné době se uvažuje, že by se výstavba hlubinného úložiště měla zahájit přibližně za 30 let. (SÚRAO, 2022)



Obr. 2: Navržená místa pro stavbu hlubinného úložiště, současná úložiště, jaderné reaktory a podzemní výzkumné pracoviště Bukov (Dohnálková, 2022).

Pokud uvážíme dlouhodobý udržitelný rozvoj jaderné energetiky nejen v České republice, ale i v celosvětovém měřítku, hlavní výzvou pro energii z jádra zůstává přechod k reaktorům nové generace, lepší využití produkovaného odpadního tepla, snaha minimalizovat produkci dlouhodobého radioaktivního odpadu a optimalizace využití přírodních zdrojů s využitím recyklace vyhořelého jaderného paliva. Habilitační práce se zabývá právě dvěma posledními zmíněnými výzvami, a to v podobě separace minoritních aktinoidů (*reprezentovanými Am(III) a Cm(III)*) a lanthanoidů (*reprezentovanými Eu(III)*) s využitím principů zmíněných SANEX a CHALMEX procesů.

2 Projekty řešící přepracování vyhořelého jaderného paliva

Výzkumem extrakčních systémů pro separaci trojmocných lanthanoidů a minoritních aktinoidů se studenti a pracovníci Katedry jaderné chemie Fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské ČVUT v Praze věnují již řadu let. To, že se jedná o velmi aktuální výzkum, dokazují řešené projekty – velké projekty Evropské unie i vnitřní granty ČVUT.

Prvním ze série projektů byl **NEWPART** (1994–1998, 4. Rámcový program Evropské komise (EK)), který se zabýval oddělením minoritních aktinoidů z PUREX rafinátu a v němž byly syntetizovány první sloučeniny na bázi BTP. (Euroatom, 2001). Projekt **PARTNEW** (1998–2002, 5. Rámcový program EK) byl zaměřený na rozvoj procesů na bázi kapalinových extrakcí pro separaci minoritních aktinoidů při přepracování vyhořelého jaderného paliva (Euroatom, 2001). Třetím projektem byl **EUROPART** (2004–2007, 6. Rámcový program EK), který se nově zabíral i skupinovou separací všech aktinoidů pro jejich následné přepracování. Během tohoto projektu se do výzkumu zapojila i Katedra jaderné chemie FJFI ČVUT v Praze. (Madic, 2004) Výzkum uvedený v habilitační práci byl řešen v rámci dále uvedených projektů Rámcových programů Evropské komise – Euratom a programů Horizont:

1) ACSEPT (2008–2013, 7. Rámcový program EK). Výzkum byl zaměřen na rozvoj schématu chemických separací, takových, aby se s využitím zjednodušeného separačního systému mohlo přejít k výrobě nových paliv. Díky vícenásobné recyklaci transuranových prvků v jaderné palivo by se mohla jaderná energetika stát s využitím koncepce jaderných reaktorů IV. generace plně udržitelným a takřka obnovitelným zdrojem. (Acsept, 2022)

2) SACSESS (2013–2016, 7. Rámcový program EK). Tento evropský projekt byl zaměřen zejména na zlepšení bezpečnosti palivového cyklu v souvislosti s *Partitioning and Transmutation* koncepcí a hydrochemických procesů vyvinutých v dřívějších projektech. (Bourg, 2015)

3) GENIORS (2017–2021, 7. Rámcový program EU a Horizont 2020). GENIORS se zabýval výzkumem a inovacemi v chemii a fyzice palivového cyklu pro optimalizaci návrhu paliva v souladu se strategickým výzkumným a inovačním programem. Zavedením třístupňového přístupu (posílení vědeckých poznatků → vývoj a testování procesů →

systemové studie, bezpečnost a integrace) vedlo k poskytování vědecky podložených strategií pro nakládání s jaderným palivem v EU s cílem umožnit jaderné energii významně přispět k energetické nezávislosti EU. (Geniors, 2022)

4) MEET-CINCH (2017–2020, Horizon 2020). Projekt MEET-CINCH se snažil působit proti nedostatečné informovanosti o našem oboru a zlepšit přístup k informacím v oblasti jaderné chemie a radiochemie různými směry. Výukový balíček pro střední školy a MOOC kurz pro širokou veřejnost a studenty byly vytvořeny s cílem přilákat mladé lidi do oborů jaderné chemie a radiochemie a zprostředkovat jim jejich význam v našem každodenním životě. (Němec, 2021)

5) A-CINCH (2020–nyní, Horizon 2020). Projekt A-CINCH řeší především ztrátu zájmu mladé generace o jaderné oblasti tím, že se zaměřuje na středoškolské žáky a učitele a zapojuje je konceptem „učit se hrou“. Toho bude dosaženo zavedením pokročilých vzdělávacích technik, jako jsou nejmodernější laboratoře 3D virtuální reality, Massive Open Online Courses, na dálku ovládané robotické experimenty RoboLab, databáze výukových materiálů NucWik nebo implementací Flipped Classroom do vzdělávání v oblasti jaderné chemie a radiochemie. (Němec, 2021)

6) FREDMANS (2022–2026, Horizon Europe). Projekt FREDMANS si klade za cíl zvýšit bezpečnost a efektivitu při výrobě jaderné energie i při recyklaci vyhořelého paliva, například přechodem z oxidového paliva na nitridové, a tím zlepšením bezpečnosti provozu, udržitelnosti, ale i ekonomických ukazatelů. Tak jako u dřívějších projektů, i zde je část financí věnována školení a vzdělávání, jelikož skutečné bezpečnosti jaderných systémů lze dosáhnout prostřednictvím kvalitně vzdělaných lidí. (Fredmans, 2022)

Výsledky v habilitační práci byly získány při řešení šesti zmíněných evropských projektů a dále též v rámci čtyř interních SGS projektů ČVUT v Praze (SGS, 2022):

7) Chemické problémy vývoje pokročilých palivových cyklů (2012–2014). V rámci projektu bylo studováno několik chemických problémů spojených s různými kroky vývoje pokročilých palivových cyklů jaderných elektráren. Studium separace trojmocných aktinoidů od lanthanoidů bylo prováděno kapalinovou extrakcí, u které byla používána extrakční činidla na bázi bis-triazinyl-bipyridinu.

8) Separace vybraných radionuklidů v pokročilých palivových cyklech (2015–2017). Projekt se zabýval separací vybraných radionuklidů důležitých z hlediska

přepřacování vyhořelého jaderného paliva a uzavírání palivového cyklu v reaktorech IV. generace. Řešil se např. vliv radiolýzy na extrakční systémy obsahující BTBP a BTPPhen extrakční činidla.

9) Pokročilé techniky pro separaci radionuklidů (2018–2020). Projekt byl zaměřen na pokročilé techniky v oblasti separace radionuklidů, konkrétně na výzkum a vývoj technik, separačních postupů a nových materiálů, které jsou vhodné pro dělení radionuklidů ze skupiny aktinoidů, aktivačních a štěpných produktů a které vedou k minimalizaci radioaktivních odpadů.

10) Vývoj separačních systémů pro analytické, dekontaminační a speciální metody (2021–nyní). Grant je zaměřen na techniky separace a stanovení radionuklidů především antropogenního, ale i přírodního původu, jež lze aplikovat jak v analýzách životního prostředí, tak v procesech nakládání s jaderným materiálem včetně optimalizace a charakterizace selektivních extrakčních systémů pro separaci minoritních aktinoidů a lanthanoidů s perspektivou pro použití v oblasti přepřacování vyhořelých jaderných paliv, produkci radionuklidů, či v procesech dekontaminace příslušných zařízení.

3 Seznam publikací

V této kapitole jsou uvedeny publikace, které byly zvolené jako podklad pro habilitační práci. *Žádná z uvedených publikací ani výsledky v nich uvedené nebyly použity v autorově disertační práci*, jak je uvedeno v podmínkách habilitačního řízení.



Dr. Petr Distler

- Publikace I** L. M. Harwood, F. W. Lewis, M. J. Hudson, J. John, P. Distler: The Separation of Americium(III) from Europium(III) by Two New 6,6'-Bistriazinyl-2,2'-bipyridines in Different Diluents. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2011, 29 (4), str. 551–576. DOI: 10.1080/10496475.2011.556989.
- Publikace II** F. W. Lewis, L. M. Harwood, M. J. Hudson, P. Distler, J. John, K. Štamberg, A. Núñez, H. Galán, A. G. Espartero: Synthesis and Evaluation of Lipophilic BTBP Ligands for An/Ln Separations in Nuclear Waste Treatment: Effect of Alkyl Substitution on Extraction Properties and Implications for Ligand Design. *European Journal of Organic Chemistry*. 2012, 8, str. 1509–1519. DOI: 10.1002/ejoc.201101576.
- Publikace III** J. Westwood, L. M. Harwood, A. Afsar, J. Cowell, P. Distler, J. John.: Synthesis and Screening of a Novel (dppz)-BTPPhen Ligands for Separation of Americium from Europium. *Letters in Organic Chemistry*, 2018, 15(5), str. 340–344. DOI: 10.2174/1570178615666171220144058.
- Publikace IV** P. Distler, M. Mindová, J. Šebesta, B. Gruner, D. Baval, R.J.M. Egberink, W. Verboom, V.A. Babain, J. John: Stability of Different BTBP and BTPPhen Extracting or Masking Compounds against γ Radiation. *ACS Omega*. 2021, 40(6), str. 26416–26427, DOI: 10.1021/acsomega.1c03678.
- Publikace V** P. Distler, I. Špendliková, J. John, L. M. Harwood, M. J. Hudson, F. W. Lewis: Influence of diluent alkyl substitution on the extraction of Am(III) and Eu(III) by a 6,6'-bis(1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridine ligand dissolved in alkylated cyclohexanone diluents. *Radiochimica Acta*, 2012, 100:10, str. 747–752. DOI: 10.1524/ract.2012.1949.
- Publikace VI** P. Distler, M. Mindová, J. John, V. A. Babain, M. Yu. Alyapyshev, L. I. Tkachenko, E. V. Kenf, L. M. Harwood, A. Afsar: Fluorinated Carbonates as New Diluents for Extraction and Separation of *f*-Block Elements. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2020, 38(2), str. 180–193, DOI: 10.1080/07366299.2019.1708004.

- Publikace VII** M. Mindová, P. Distler, J. John, K. Stamberg, D. Bovol, S. El Anwar, B. Gruner: Extraction Characteristics and Radiation Stability of the CHALMEX Process for Separation of Am(III) and Eu(III) at Different Temperatures. Podáno do *Journal of Hazardous Materials*. Referenční označení podání: HAZMAT-D-22-16540.
- Publikace VIII** P. Distler, K. Stamberg, J. John, L. M. Harwood, F. W. Lewis: Thermodynamic Parameters of Am(III), Cm(III) and Eu(III) Extraction by CyMe₄-BTPPhen in Cyclohexanone from HNO₃ Solutions. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2020, 141, čl. č. 105955. DOI: 10.1016/j.jct.2019.105955.
- Publikace IX** A. Afsar, J. S. Babra, P. Distler, L. M. Harwood, I. Hopkins, J. John, J. Westwood, Z.Y. Selfe: Extraction Properties of 4-Tetra(hydroxyphenyl) BTPPhen in Liquid-Liquid Extraction Systems with Cyclohexanone/Octanol or in a Solid-Phase Extraction System. *Heterocycles*, 2020, 101(1), str. 209-222. DOI: 10.3987/COM-19-S(F)14.
- Publikace X** A. Afsar, P. Distler, L. M. Harwood, J. John, J. S. Babra, Z.Y. Selfe, J. Cowell, J. Westwood: Separation of minor actinides from lanthanides using immobilized ligand systems: the role of the counterion. *Heterocycles*, 2019, 99(2), str. 825–833, DOI: 10.3987/COM-18-S(F)71.
- Publikace XI** A. Afsar, J. Westwood, P. Distler, L. M. Harwood, S. Mohan, J. John, F. Davis: Extraction of Am(III), Cm(III) and Eu(III) by electro-spun polystyrene immobilized CyMe₄-BTPPhen. *Tetrahedron*, 2018, 74(38), str. 5258–5262, DOI: 10.1016/j.tet.2018.04.037.
- Publikace XII** P. Distler, J. Kondé, J. John, Z. Hájková, J. Švehla, B. Gruner: Characterization of Solvents Containing CyMe₄-BTPPhen in Selected Cyclohexanone-Based Diluents after Irradiation by Accelerated Electrons. *Nukleonika - International Journal of Nuclear Research*, 2015, 60(4), str. 885–891. DOI: 10.1515/nuka-2015-0123.
- Publikace XIII** J. Kondé, P. Distler, J. John, J. Švehla, B. Gruner, Z. Bělčická: Radiation influencing of the extraction properties of the CyMe₄-BTBP and CyMe₄-BTPPhen solvents with FS-13, Atalante 2016 Proceedings. 2016, *Procedia Chemistry*, 2, str. 174–181. DOI: 10.1016/j.proche.2016.10.025.
- Publikace XIV** P. Distler, M. Teplá, P. Šmejkal, P. Teplý: Radiační havárie a možnosti jejího pojetí ve výuce chemie s důrazem na environmentální a mediální výchovu. *Chemické listy*. 2021, 115(10), str. 534–537.
- Publikace XV** M. Negrin, E. Macerata, F. Concia, M. Mariani, E. Mossini, S. Das, A. J. Airaksinen, M. Štok, V. Pottgießer, C. Walther, P. Distler, J. John, M. Nemeč, T. Retegan: A MOOC in Nuclear- and Radio-Chemistry: from the design to the feedback. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2022 DOI: 10.1007/s10967-022-08489-6.

4 Komentář k souboru publikací

Tato hlavní kapitola habilitační práce si klade za cíl sjednotit dosažené výsledky. Systémy pro separaci minoritních aktinoidů a lanthanoidů při přepracování vyhořelého jaderného paliva a v nich obsažená extrakční/maskující činidla by měly splňovat následující požadavky s ohledem na budoucí aplikace:

i) vlastnosti extrakčních systémů – z pohledu organické chemie vhodná syntéza činidel pro výrobu ve velkém měřítku, ideálně dodržení CHON principu, selektivita pro vybrané skupiny kovů, dostatečně rychlý přenos extrahovaných kovů mezi fázemi, schopnost zpětné extrakce kovů, vhodné metody extrakce; znalost mechanismů při extrakci, kinetických a termodynamických parametrů soustav apod;

ii) stálost extrakčních systémů proti hydrolyze a radiolýze, charakterizace účinků ionizujícího záření na složení fází v závislosti na podmínkách ozařování a stanovení vznikajících aduktů/degradačních produktů a jejich vlastností.

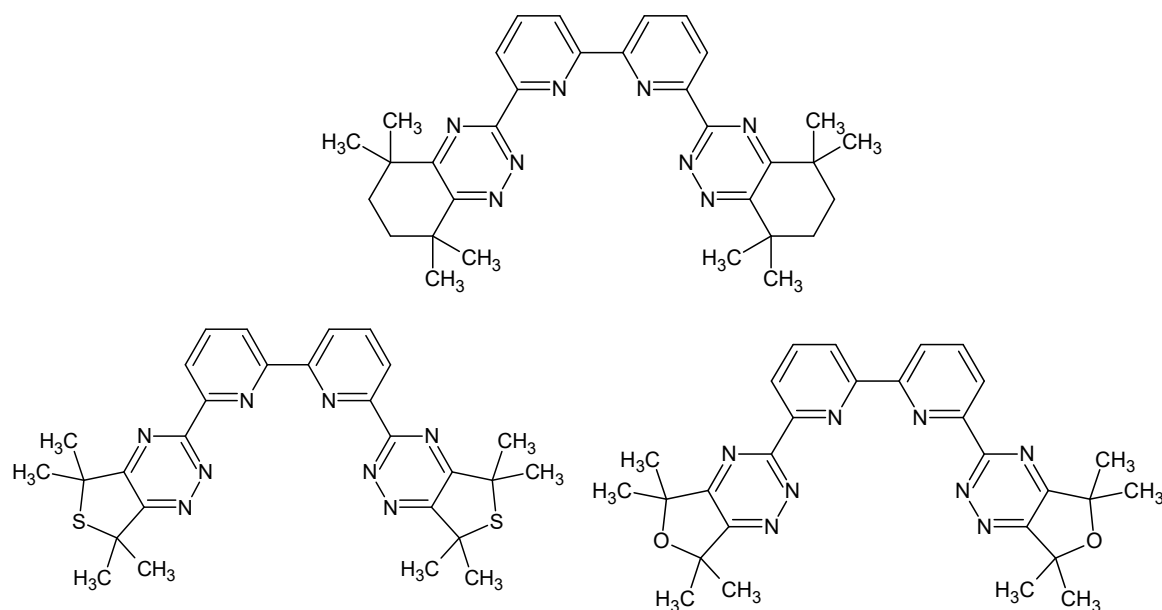
Důležitým aspektem při využití jaderného palivového cyklu v rámci národního (i evropského) energetického mixu, včetně přepracování vyhořelého jaderného paliva, je postoj veřejnosti k jaderné energetice a důkladná osvěta cílená na žáky škol, pedagogy, studenty vysokých škol i širší veřejnosti. Tak jako každý současný výzkumný projekt má svou DET část (dissemination – education – training), tak i habilitační práce je zakončena dvěma články zabývajícími se výukou v oblasti jaderné chemie a energetiky.

Nutná teoretická východiska sloužící k popisu použitých experimentálních metod jsou součástí kapitoly 6 *Veličiny charakterizující extrakční systémy*, zde jsou podrobněji diskutovány *vybrané výsledky*, které přinesla rozsáhlá spolupráce v rámci řešených projektů, včetně závěrů pro praxi či další rozvoj vědy. Struktury nových testovaných činidel na bázi 1,2,4-triazin-3-ylu byly navrhovány v široké diskusi v rámci zmíněných výzkumných projektů, vlastní syntéza činidel a jejich charakterizace byla zajištěna kolegy z University of Reading – Prof. Laurence M. Harwood a Dr. Ashfaq Afsar, nebo z Northumbria University – Dr. Frank W. Lewis. Rozpouštědla připravili Dr. Wim Verboon (University of Twente) a Dr. Vasily A. Babain (ITMO University) a jejich spolupracovníci.

Výsledky z publikací uvedených v kapitole *Seznam publikací* jsou probrány v následujícím pořadí: optimalizace struktury extrakčních činidel, testování polárních rozpouštědel, termodynamický a kinetický popis systémů, vlastnosti modifikovaných extrakčních činidel pro extrakci kapalina-pevná fáze, radiální stabilita extrakčních systémů a výuka v oblasti radiochemie a jaderné energetiky.

4.1 Extrakční systémy s modifikovanými činidly

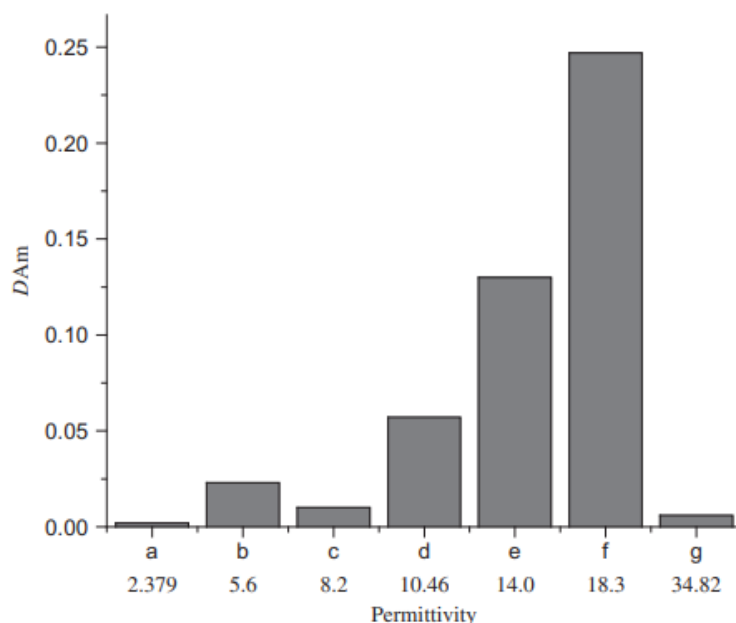
První část výsledků z *Publikace I* se zabývá optimalizací extrakčních systémů typu r-SANEX, konkrétně se jedná o snahu překonat limitující vlastnosti **CyMe₄-BTBP** (např. Geist, 2006; Serrano-Purroy, 2005) jako referenční molekuly r-SANEX procesu a zároveň popsat extrakční systémy a parametry extrakčních činidel, které ovlivňují výsledky separace (kvantifikovanými veličinami rozdělovací koeficient D_M a separační faktor $SF_{M1/M2}$). V prvním případě modifikace extrakčního činidla se jednalo o úpravu postranního řetězce. Při ní se nahradil šestičlenný kruh pětičlenným obsahujícím heteroatom síry – **Cy₅-S-Me₄-BTBP**, nebo kyslíku **Cy₅-O-Me₄-BTBP**. Referenční molekula **CyMe₄-BTBP** a zmíněné deriváty i jsou zobrazeny na Obr. 2



Obr. 2: Struktury **CyMe₄-BTBP** (nahore), **Cy₅-S-Me₄-BTBP** (nalevo) a **Cy₅-O-Me₄-BTBP** (napravo).

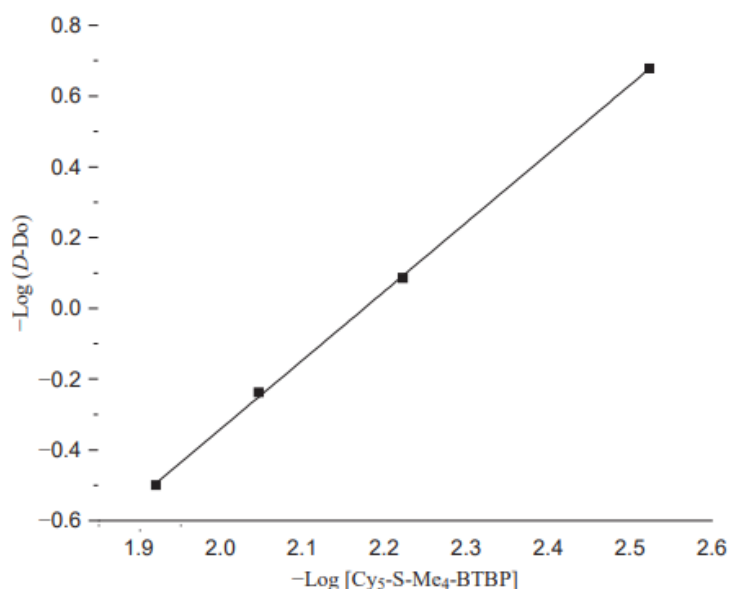
Schopnost separovat Am(III) od Eu(III) byly testovány v sedmi různých rozpouštědlech (tetrachlorethan, dichlorethan, nitrobenzen, cyklohexanon a toluen a jako novinka na poli extrakcí byl použit 2-methylcyklohexanon). **Cy₅-S-Me₄-BTBP** dosahovala vyšší rozpustnosti v testovaných rozpouštědlech a vyšších hodnot D a SF než **Cy₅-O-Me₄-BTBP**.

Maximální hodnoty $D_{Am} \approx 0,25$ bylo dosaženo v cyklohexanonu, maximální hodnoty $SF_{Am/Eu}$ pak v 2-methylcyklohexanonu ($SF_{Am/Eu} \approx 44$); tyto hodnoty byly cca 6× vyšší než v případě **Cy₅-O-Me₄-BTBP**. Ve snaze objasnit tato pozorování byl zkoumán vztah mezi hodnotami D_{Am} a vlastností charakterizující rozpouštědla (např. dipólový moment, permitivita, rozpustnost extrakčního činidla v daném rozpouštědle), protože obě extrakční činidla dosáhla svých nejvyšších hodnot D a SF ve stejných rozpouštědlech, tj. v cyklohexanonu, resp. 2-methylcyklohexanonu. Jako nejdůležitější vlastnost rozpouštědla přímo úměrná extrakčním schopnostem systému byla prokázána permitivita ($R^2 = 0,93$, po vyřazení nitrobenzenu), grafická závislost je v Grafu 2. Tento vztah může být vysvětlen tím, že lipofilní $[Am(BTBP)_2(NO_3)_3]$ je více rozpustný v polárních rozpouštědlech, a proto jednodušeji extrahován do rozpouštědel s vyšší permitivitou.



Graf 2: Korelace hodnot rozdělovacího koeficientu pro Am(III) v **Cy₅-S-Me₄-BTBP** s hodnotami permitivity rozpouštědel. a = toluen, b = chlorbenzen, c = tetrachlorethan, d = dichlorethan, e = 2-methylcyklohexanon, f = cyklohexanon, g = nitrobenzen. $c(\text{Cy}_5\text{-S-Me}_4\text{-BTBP}) = 3 \text{ mmol/L}$, $c(\text{HNO}_3) = 3 \text{ mol/L HNO}_3$; doba kontaktování fází 6 hodin při 250 min^{-1} při laboratorní teplotě.

Důležitým zjištěním byla i stabilita proti hydrolyze (i po 168 hodinách kontaktování fází zůstaly rovnovážné hodnoty D_{Am} nezměněny). I u těchto modifikovaných extrakčních činidel byla potvrzena stechiometrie 1 : 2 (resp. 1 ion kovu : 1,94 molekul extrakčního činidla experimentálně – vizte Graf 3). Zjištěním stechiometrie se potvrdilo, že extrahované komplexy jsou dostatečně lipofilní (více než **CyMe₄-BTBP**, které tvoří komplexy 1:1 i 1:2 (kov:ligand)), a tedy že nedostatečná lipofilita není důvodem zhoršených vlastností **Cy₅-S-Me₄-BTBP** v porovnání s **CyMe₄-BTBP**.

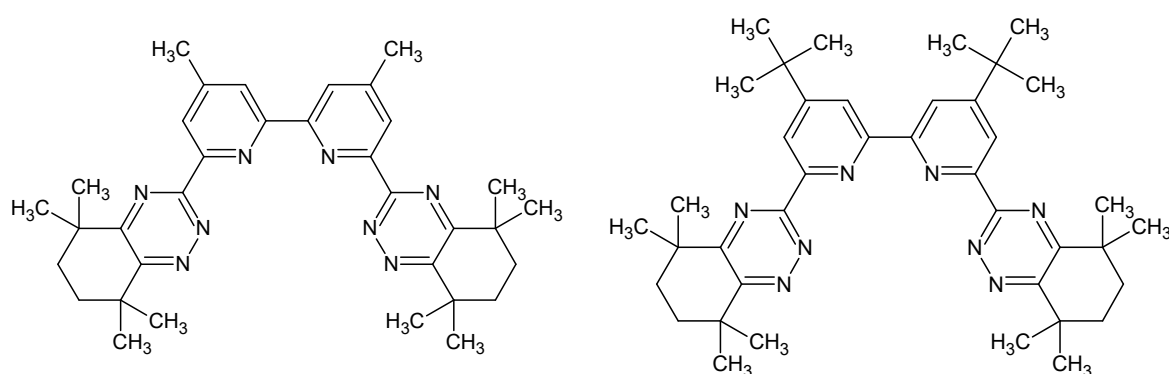


Graf 3: Závislost hodnot D_{Am} , upravených na samoextrakci cyklohexanonem, na koncentraci Cy_5-S-Me_4-BTBP v cyklohexanonu z 3 mol/L HNO_3 . Doba kontaktování fází 6 hodin při 250 min^{-1} při laboratorní teplotě. $y = 1,94x - 4,23$, $R^2 = 0,99$.

Podstatným aspektem bylo i sledování extrakce Am(III) a Eu(III) samotným cyklohexanonem, které dosahovalo hodnot $D_{Am} \approx D_{Eu} \approx 0,06$ ve 4 mol/L HNO_3 , což může být vysvětleno mírnými extrakčními vlastnostmi rozpouštědla samotného a zároveň jeho mísitelností s vodou, resp. vodnými roztoky HNO_3 . Zároveň se cyklohexanon choval jako fázový přenašeč pro extrahované komplexy, čehož důsledkem byla jeho výrazně rychlejší kinetika extrahovaných kovů ve srovnání např. s oktan-1-olem.

Obě extrakční činidla měla horší extrakční vlastnosti než referenční $CyMe_4-BTBP$. Jedním z možných důvodů může být fakt, že snížení velikosti kruhu alifatické části molekuly $CyMe_4-BTBP$ v kombinaci s nahrazením skupiny $-CH_2-$ heteroatomem (síry, resp. kyslíku) vytváří komplexy, které jsou méně hydrofobní než komplex tvořený $CyMe_4-BTBP$. Dalším vysvětlením by mohlo být, že elektronegativní atomy kyslíku či síry svým záporným indukčním efektem snižují elektronovou hustotu v triazinových skupinách a zeslabují tím koordinační schopnost 2- N donorového atomu. Při vzájemném porovnání měl lepší vlastnosti pro extrakci Am(III) od Eu(III) Cy_5-S-Me_4-BTBP . Nejvyšších hodnot distribučních koeficientů D a separačních faktorů $SF_{Am/Eu}$ bylo dosaženo v cyklohexanonu a 2-methylcyklohexanonu, proto byly dále využity v dalších studiích (vizte dále *Publikace V a Publikace XII*)

Další snaha o vylepšení extrakčních vlastností spočívala v modifikaci centrální části činidla (anglicky „core“). (Publikace II) Konkrétně se testovala dvě extrakční činidla, která měla v porovnání s referenční molekulou **CyMe₄-BTBP** substituované dva atomy vodíku za alkylové skupiny v poloze 4,4' na bipyridinovém základě – **MeCyMe₄-BTBP** a ***t*-BuCyMe₄-BTBP** – v oktan-1-olu a cyklohexanonu. Jejich struktura je na Obr. 3. Tento výzkum vycházel ze studie s obdobným, ale mono-*tert*-butyl-substituovaným derivátem **CyMe₄-BTBP**, který měl vyšší afinitu k Am(III), ale horší kinetiku. (Fermvik, 2009-1) Naopak disubstituovaný symetrický BTP vykazoval vyšší rozpustnost a rychlejší kinetiku oproti analogickému nesubstituovanému BTP. (Trumm, 2011)

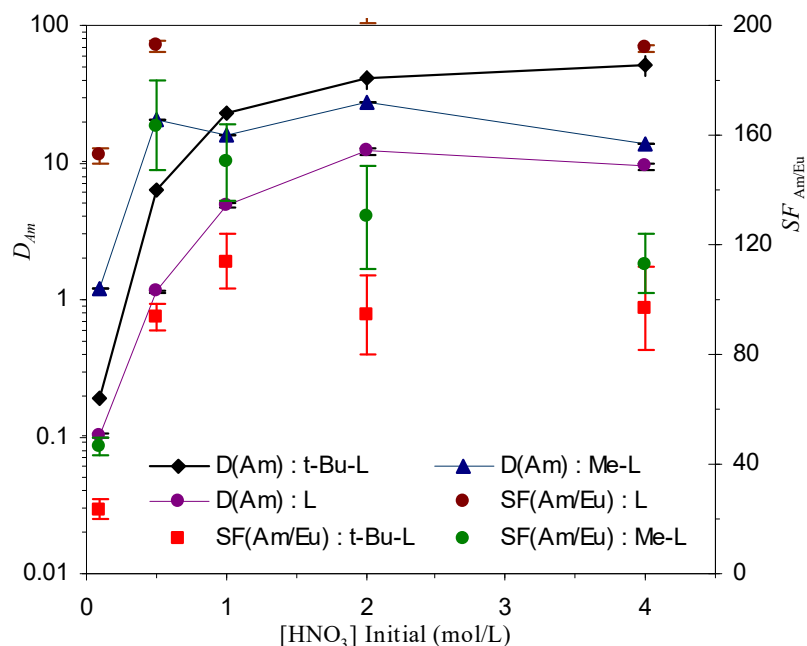


Obr. 3: Struktura dialkylovaných činidel **MeCyMe₄-BTBP** (nalevo) a ***t*-BuCyMe₄-BTBP** (napravo).

Obě molekuly se v testovaných rozpouštědlech chovaly dle obecně přijímaných principů, tedy že s rostoucí koncentrací HNO₃ se zvyšovaly hodnoty D_{Am} , pomaleji D_{Eu} , a v důsledku toho se zvyšovaly hodnoty $SF_{Am/Eu}$, a že rychlost extrakce Am(III) a Eu(III) byla rychlejší v cyklohexanonu než v oktan-1-olu. Hodnoty D_{Am} byly výrazně vyšší v cyklohexanonu než v oktan-1-olu, což bylo zapříčiněno pomalou extrakcí Am(III), kde rovnováha nebyla dosažena ani po 30 hodinách kontaktování fází. Teprve při této době kontaktování bylo $D_{Am} > 1$. Z hlediska kinetiky lze říci, že substituce v polohách 4,4' má silně negativní efekt na rychlost extrakce studovaných kovů, stejně jako tomu bylo v případě monosubstituovaných BTBP.

Dalším z výsledků publikace bylo porovnání hodnot D_{Am} a $SF_{Am/Eu}$ v závislosti na koncentraci HNO₃ pro všechna tři studovaná extrakční činidla **MeCyMe₄-BTBP**, ***t*-BuCyMe₄-BTBP** a **CyMe₄ BTBP** v cyklohexanonu. Nejvyšší hodnoty D_{Am} byly pozorovány pro ***t*-BuCyMe₄-BTBP**, následovaným **MeCyMe₄-BTBP** a nejnižší hodnoty byly získány pro **CyMe₄-BTBP**. Trendy získaných hodnot separačního faktoru $SF_{Am/Eu}$

však byly opačné. Pořadí klesajících hodnot $SF_{Am/Eu}$ pro testované ligandy je následující: **CyMe₄-BTBP** > **MeCyMe₄-BTBP** > ***t*-BuCyMe₄-BTBP**. Zmíněné výsledky jsou graficky znázorněny v Grafu 4. Není-li uvedeno jinak, jedná se nyní i dále o laboratorní teplotu.



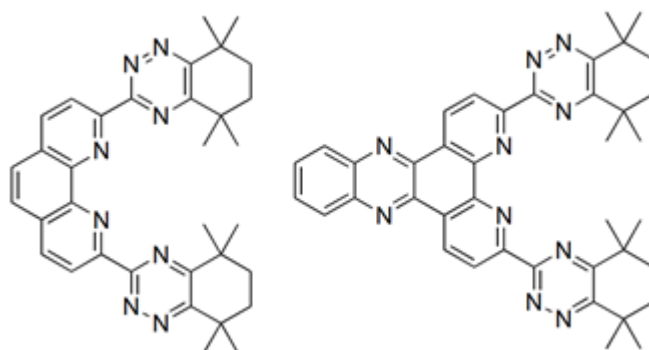
Graf 4: Srovnání závislostí hodnot D_{Am} a $SF_{Am/Eu}$ na koncentraci HNO_3 pro 5 mmol/L **MeCyMe₄-BTBP**, ***t*-BuCyMe₄-BTBP**, a **CyMe₄-BTBP** v cyklohexanonu. L v legendě představuje CyMe₄-BTBP. Doba kontaktování fází: 6 hodin při 250 min⁻¹.

Stejně jako v minulém případě byla prokázána stabilita studovaných extrakčních činidel proti hydrolyze. Bohužel u **MeCyMe₄-BTBP** může být snížena radiční stabilita kvůli přítomnosti benzylových vodíků v methylové skupině tohoto činidla. Přítomnost benzylových vodíků vede ke zvýšené interakci s volnými radikály vzniklými během expozice organické a vodné fáze radionuklidu při procesu přepracování vyhořelého jaderného paliva. (Hudson, 2006, Fermvik, 2009-2) Pro další testování byl doporučen ***t*-BuCyMe₄-BTBP**. Vzhledem k dostatečně vysokým hodnotám rozdělovacích koeficientů D by mohl systém s ***t*-BuCyMe₄-BTBP** v oktan-1-olu sloužit pro extrakci Am(III) a Eu(III) při vyšších koncentracích HNO_3 , zatímco snížením HNO_3 koncentrace na hodnotu menší než 0,5 mol/L může být systém využit ke zpětné extrakci obou kovů z nasycené organické fáze ($D < 0,1$).

Mezi kladné vlastnosti disubstituovaných derivátů BTBP patřila vyšší afinita vůči Am(III) ve srovnání s **CyMe₄-BTBP**. Přesto, že nové deriváty byly v důsledku přítomnosti alkylových skupin více lipofilní, nezlepšila se jejich rozpustnost a rychlost ustanovení

rovnováhy se vůči nesubstituované referenční molekule ještě snížila. Nejrychleji byla ustanovena rovnováha extrakce kovů v systému s **CyMe₄-BTBP**, poté **MeCyMe₄-BTBP** a nejdelší čas pro ustanovení rovnováhy vyžadoval systém s ***t*-BuCyMe₄-BTBP**. Zbývá tedy vyřešit problém zvýšení rozpustnosti ligandů BTBP bez nepříznivého ovlivnění jejich extrakční kinetiky, bez nutnosti použít fázový přenašeč typu DMDOHEMA nebo TODGA.

Třetí z představených možností modifikace struktury extrakčního činidla se týká **CyMe₄-BTPhen**. (*Publikace III*) Ten má ve srovnání s **CyMe₄-BTBP**, např. v oktan-1-olu, o dva řády vyšší účinnost extrakce a výrazně rychlejší kinetiku (Lewis, 2011). Konkrétně se jedná o změnu fenantrolinu v molekule **CyMe₄-BTPhen** za dipyridofenazin (**CyMe₄-DPPZ**), jejichž struktury jsou na Obr. 4. Zároveň byla vylepšena syntéza tohoto činidla (syntéza bez SeO₂) a z pohledu jaderné chemie bylo zkoumáno, jak tato změna ovlivní afinitu k Am(III) a Eu(III) způsobenou změnou rozložení elektronové hustoty v extrakčním činidle.



Obr. 4: Struktura extrakčních činidel **CyMe₄-BTPhen** (nalevo) a **CyMe₄-DPPZ** (napravo).

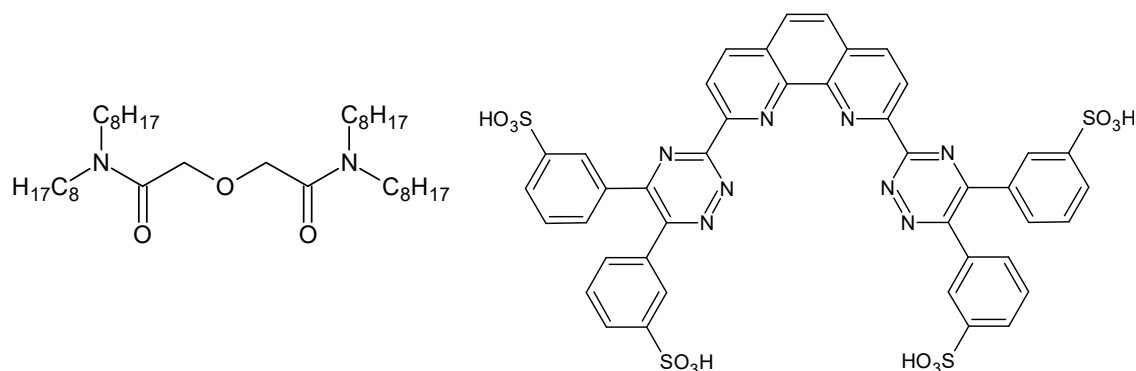
Nejvyšších hodnot D_{Am} pro systém s **CyMe₄-DPPZ** v cyklohexanonu bylo dosaženo v 0,001 mol/L HNO₃ ($D_{Am} \approx 16,4$), poté následoval prudký pokles hodnoty v 0,1 mol/L HNO₃ ($D_{Am} \approx 0,6$) a opět postupný nárůst až na hodnotu $D_{Am} \approx 9,4$ v 2 mol/L HNO₃. Obdobně i pro extrakci Eu(III) byly dosaženy nejvyšší hodnoty ($D_{Eu} \approx 8,5$) v 0,001 mol/L HNO₃, poté již byly hodnoty $D_{Eu} < 0,042$ pro ostatní sledované koncentrace. Maximální hodnoty $SF_{Am/Eu}$ bylo dosaženo ve 2 mol/L HNO₃, kde zároveň byl $D_{Am} > 1$ a $D_{Eu} < 1$. Tyto hodnoty pro vyšší koncentrace HNO₃ jsou srovnány v Tab. 2 s odpovídajícími hodnotami pro **CyMe₄-BTPhen**. Pro obě extrakční činidla platí, že se selektivnost vůči extrakci Am(III) a Eu(III) zvyšuje s rostoucí koncentrací HNO₃. Naopak trendy v D -hodnotách byly opačné. V případě **CyMe₄-BTPhen** hodnota D_{Am} klesla přibližně na polovinu, zatímco pro **CyMe₄-DPPZ** se hodnota D_{Am} zvýšila 4,5×. I přesto byly hodnoty D_{Am} při extrakci z 2 mol/L HNO₃ přibližně 25× vyšší pro systém s **CyMe₄-BTPhen**.

Tab. 2: Srovnání D_{Am} a $SF_{Am/Eu}$ pro extrakční činidla **CyMe₄-BTPhen** a **CyMe₄-DPPZ**.
Koncentrace činidel v cyklohexanonu byla 5 mmol/L.

c(HNO ₃) [mol/L]	D_{Am}		$SF_{Am/Eu}$	
	CyMe ₄ -BTPhen	CyMe ₄ -DPPZ	CyMe ₄ -BTPhen	CyMe ₄ -DPPZ
1	447	2,0	44	113
2	226	9,4	113	225

Z lipofilních extrakčních činidel (rozpustných v organické fázi) popsanych dříve byly dříve modifikací struktury sulfonylovými skupinami (SO₃H-) připraveny ve vodě rozpustné deriváty za účelem ověření jejich komplexotvorných schopností (tvorby komplexu s Am(III)) ve vodném prostředí a potlačení extrakce Am(III) z vodné fáze do organické fáze obsahující neselektivní extrahent pro An(III) a Ln(III) – TODGA. (Lewis, 2018) Tato maskovací činidla mají schopnost komplexovat Am(III) i při vyšších koncentracích HNO₃, a ta jsou vhodnou alternativou procesu TALSPEAK, který funguje jen ve vysoké a úzké oblasti pH (pH = 2–3). (Nilsson, 2007)

Poslední z představených systémů obsahuje ve vodné fázi 10 mmol/L **(SO₃H)₂-BTPhen** jakožto maskovací činidlo v prostředí HNO₃ a 0,2 mol/L TODGA v kerosin-oktan-1-olu jako organické fázi. (Publikace IV) Struktura obou činidel je na Obr. 5. Takto složený extrakční systém patří do kategorie i-SANEX a v poslední části této kapitoly bude diskutována jeho radiační stabilita.

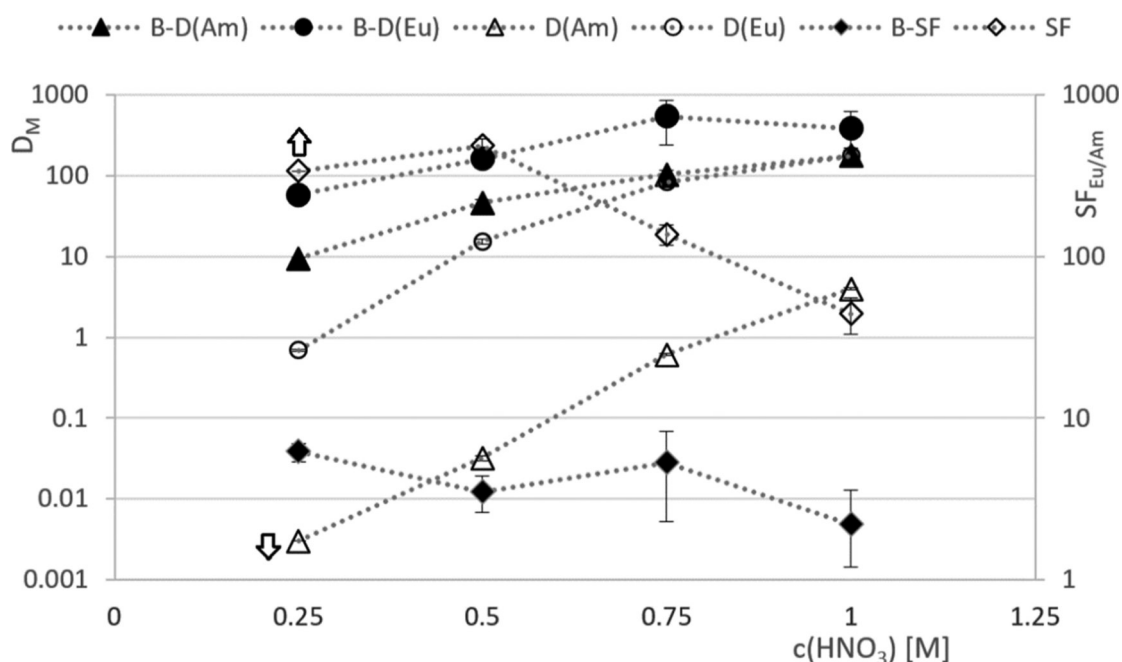


Obr. 5: Struktura **TODGA** (nalevo) a **(SO₃H)₂-BTPhen** (napravo).

Nejprve byla testována závislost hodnot D_M a SF na koncentraci HNO₃ pro neozářené vzorky v přítomnosti a bez přítomnosti maskovacího činidla. Výsledky uvedené v Grafu 5 porovnávají systémy s 0,2 mol/L TODGA v organické fázi pro čtyři různé koncentrace HNO₃, buď bez (B = *blank*) nebo s přítomností 0,01 mol/L **(PhSO₃H)₂-BTPhen** jako maskovacího (komplexujícího) činidla. Výsledky ukazují rostoucí trendy v rozdělovacích

koeficientech Am(III) i Eu(III) s rostoucí koncentrací HNO₃. U vzorků v nepřítomnosti maskovacího činidla jsou D_{Eu} i $D_{Am} > 1$ (D_{Am} se zvyšuje z 9,4 v 0,25 mol/L HNO₃ 175 v 1 mol/L HNO₃; D_{Eu} sleduje stejný trend, ale hodnoty jsou mírně vyšší) a separační faktor $SF_{Eu/Am}$ pomalu klesá s rostoucí kyselostí z 6,2 v 0,25 mol/L HNO₃ až na 2,2 v 1 mol/L HNO₃.

U vzorků s **(PhSO₃H)₂-BTPhen** D_{Eu} stoupá z 0,69 v 0,25 mol/L HNO₃ na $D_{Eu} = 175$ v 1 mol/L HNO₃. Závislost extrakce Am(III) na koncentraci HNO₃ je strmější; D_{Am} stoupá z $D_{Am} < 0,003$ v 0,25 mol/L HNO₃ na 4,0 v 1 mol/L HNO₃. Tento efekt je způsoben zvýšenou tvorbou komplexu $[M(TODGA)_3(NO_3)_3]_{org}$, který kubicky závisí na koncentraci HNO₃. Extrakce Am(III) je silně potlačena přítomností **(PhSO₃H)₂-BTPhen** ve vodné fázi, zejména při nízkých koncentracích HNO₃ (např. 0,25 a 0,5 mol/L).



Graf 5: Extrakce Am(III) a Eu(III) z HNO₃ do **TODGA** (0,2 mol/L rozpuštěna v 5 obj. % oktan-1-ol v kerosinu) bez maskovacího činidla (blank = B) nebo v přítomnosti **(PhSO₃H)₂-BTPhen** (0,01 mol/L) ve vodné fázi jako funkce koncentrace HNO₃. Doba kontaktování fází: 6 hodin při 250 min⁻¹.

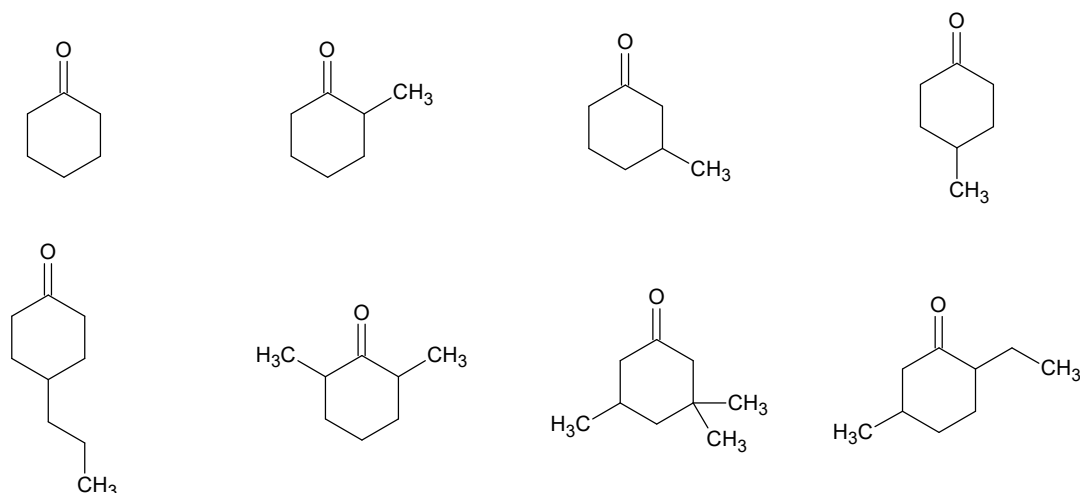
Klesající selektivitu **(PhSO₃H)₂-BTPhen** s rostoucí koncentrací HNO₃ lze vysvětlit protonací koordinujících atomů dusíku, která byla dříve popsána jako vyskytující se u hydrofilních triazinylových **(PhSO₃H)₂-BTP** a **(PhSO₃H)₂-BTBP** ligandů. Důsledkem protonace je nižší koncentrace volného maskovacího činidla **(PhSO₃H)₂-BTPhen** při vyšších koncentracích HNO₃, což následně vede ke snížení hodnot separačních faktorů. Pro studovaný systém se $SF_{Eu/Am}$ snížil z $SF_{Eu/Am} > 230$ v 0,25 mol/L

roztoku HNO_3 na $SF_{\text{Eu/Am}} \approx 44$ v 1 mol/L HNO_3 . Z uvedených extrakčních systémů pro testování radiační stability byly na základě hodnot D a SF vybrány 0,25 a 0,5 mol/L HNO_3 .

4.2 Charakterizace vlastností systémů kapalina–kapalina

Druhou možností, jak optimalizovat účinnost separace vybraných kovů (skupin kovů) je volba vhodného rozpouštědla. První široce užívanou skupinou rozpouštědel jsou kapalné uhlovodíky nebo jejich směsi. Ty však mají omezenou rozpustnost polárních extrakčních činidel, a v důsledku toho může docházet například k tvorbě třetí fáze nebo sraženin během kontaktování fází. Druhou skupinou jsou polární rozpouštědla. Proto bylo postupně zkoumáno devět různých polárních rozpouštědel (cyklohexanon a jeho deriváty a fluorované rozpouštědlo BK-1, struktura je uvedena na Obr. 7).

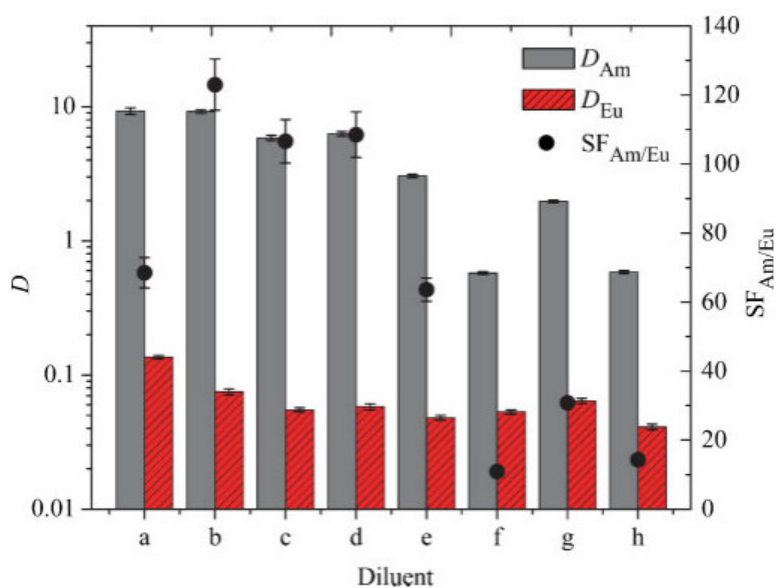
Cyklohexanon jako rozpouštědlo má několik omezení: mísitelnost s vodnými roztoky kyseliny dusičné, oxidace v přítomnosti HNO_3 nebo nízká teplota vzplanutí ($44\text{ }^\circ\text{C}$). (*Publikace V*) Pro překonání nevýhod cyklohexanonu bylo testováno sedm jeho alkylovaných derivátů, jejichž struktury jsou zobrazeny na Obr. 6.



Obr. 6: Struktura cyklohexanonu a jeho derivátů. *Horní řada:* Cyklohexanon, 2-methylcyklohexanon, 3-methylcyklohexanon, 4-methylcyklohexanon; *Dolní řada:* 4-propylcyklohexanon, 2,6-dimethylcyklohexanon, 3,3,5-trimethylcyklohexanon, a 2-ethyl-5-methylcyklohexanon.

Extrakční schopnosti pro separaci Am(III) a Eu(III) byly vyhodnoceny v prostředí třech koncentrací kyseliny dusičné (0,1 M, 1 mol/L a 4 mol/L HNO_3) a kinetika extrakce zmíněných kovů ve 4 mol/L HNO_3 . Dále jsou uvedeny hodnoty pro 4 mol/L HNO_3 , které jsou zobrazeny v Grafu 6. Nejlepších výsledků dosáhly monoalkylované deriváty, ve kterých byly hodnoty D_{Am} podobné ($D_{\text{Am}} \approx 9,2$ pro 2-methylcyklohexanon), popř. nižší ($D_{\text{Am}} \approx 5,9$ pro 3-methyl- a $D_{\text{Am}} \approx 6,3$ pro 4-methylcyklohexanon) než hodnoty

v cyklohexanonu ($D_{Am} \approx 9,3$; $SF_{Am/Eu} \approx 69$). V důsledku nižší extrakce Eu(III) byly dosaženy vyšší hodnoty separačních faktorů ($SF_{Am/Eu} \approx 123$ pro 2-methyl-, $SF_{Am/Eu} \approx 107$ pro 3-methyl- a $SF_{Am/Eu} \approx 109$ pro 4-methylcyklohexanon). To bylo způsobeno i tím, že na rozdíl od cyklohexanonu jeho deriváty samy neselektivně neextrahují zmíněné ionty. Pokud se pokusíme zobecnit získané výsledky, tak nejvyšších hodnot D_{Am} bylo dosaženo při methylaci v pozici 2, hodnoty pro monoalkylované deriváty v pozicích 3 a 4 byly velmi podobné. Pokud porovnáme mono a disubstituované deriváty (2-methylcyklohexanon a 2,6-dimethylcyklohexanon), tak přítomnost druhé methylové skupiny významně snížila hodnoty D ($D_{Am} \approx 0,58$ pro 2,6-dimethylcyklohexanon), selektivitu a zpomalí kinetiku extrakce. Obdobné výsledky byly získány i pro trialkylované deriváty ($D_{Am} \approx 2,0$; $SF_{Am/Eu} \approx 31$). Délka alkylovaného řetězce rozpouštědla ovlivnila pouze částečně extrakční vlastnosti systému ve prospěch kratších uhlovodíkových zbytků, které dosahují přibližně dvounásobně vyšších hodnot (srovnání 4-methyl- a 4-propylcyklohexanonu, kde $D_{Am} \approx 3,0$ a $SF_{Am/Eu} \approx 64$).



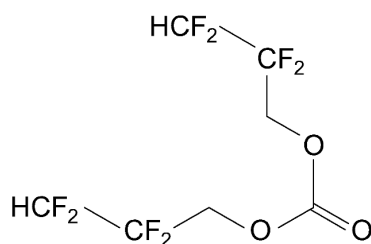
Graf 6: Extrakce Am(III) a Eu(III) ze 4 mol/L HNO_3 5 mmol/L **CyMe₄-BTBP**, doba kontaktování fází: 6 hodin (a = cyklohexanon, b = 2-methylcyklohexanon, c = 3-methylcyklohexanon, d = 4-methylcyklohexanon, e = 4-propylcyklohexanon, f = 2,6-dimethylcyklohexanon, g = 3,3,5-trimethylcyklohexanon, h = 2-ethyl-5-methylcyklohexanon).

Rychlost extrakce Am(III) a Eu(III) byla nejrychlejší v cyklohexanonu (20 minut při intenzitě kontaktování 250 min^{-1}), druhá nejrychlejší pak v 3-methyl- a 4-methylcyklohexanonu (přibližně jedna hodina). Rovnováha extrakce kovů v 2-methylcyklohexanonu nebyla dosažena ani po třech hodinách kontaktování fází. To může být vysvětleno například tím, že alkylace cyklohexanonu v poloze 2 může

zabránit procesům jako je například koordinace kationtu kovu. Nejpomalejší kinetika celkově byla stanovena ve vícealkylovaných derivátech.

Alkylované deriváty cyklohexanonu jsou slibnými rozpouštědly pro separaci minoritních aktinoidů a lanthanoidů extrakčními činidly na bázi 1,2,4-triazin-3-ylu. Ve srovnání s cyklohexanonem vykazovaly alkylované deriváty nižší mísitelnost s vodnou fází a samy neextrahovaly separované kovy. Na druhou stranu extrakce Am(III) a Eu(III) vykazovala pomalejší kinetiku extrakce ve srovnání s cyklohexanonem. Nejlepších vlastností bylo dosaženo v 3-methylcyklohexanonu. Ve srovnání s výsledky získanými v cyklohexanonu byl $SF_{Am/Eu}$ vyšší o 50 % ve 4 mol/L HNO₃, zatímco D_{Am} byl nižší přibližně o jednu třetinu a $D_{Eu} < 1$. Kinetika extrakce byla asi 3× pomalejší. Další studie (např. *Publikace XII*) byly provedeny právě s perspektivním 3-methylcyklohexanonem.

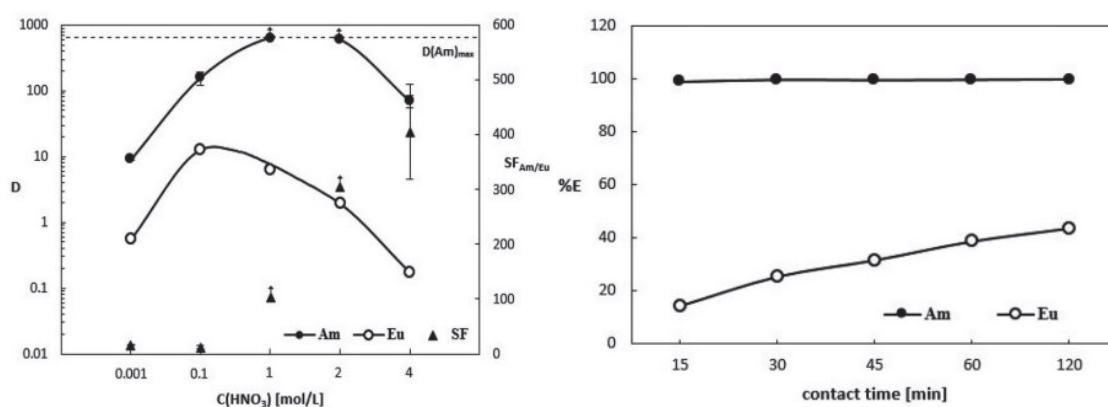
Další ze studovaných rozpouštědel patří do skupiny halogenových rozpouštědel. Dvě z nich (chlorovaná) byla použita již při výzkumu v (*Publikace I*). Obecně je jednou z jejich hlavních výhod vyšší hustota (než vodné fáze), proto se při přechodu kovů z vodné do organické fáze nemůže změnit horizontální poloha vodné a organické fáze v důsledku změny jejich hustot. Tato rozpouštědla nejsou přívětivá pro životní prostředí, jsou těkavá a mohou se z nich vlivem radiolýzy uvolňovat jedovaté plyny. Byly studovány extrakční vlastnosti **CyMe₄-BTBP** a **CyMe₄-BTPPhen** ve slibném polárním fluorovaném rozpouštědle BK-1 (*bis(2,2,3,3-tetrafluorprop-1-yl)ester kyseliny uhličitě*), jehož struktura je na Obr. 7. Mezi hlavní výhody BK-1 patří vysoká hodnota teploty varu, vysoká hustota a nízká rozpustnost ve vodě. (Maksimov, 1996) Fluorované rozpouštědlo FS-13 (trifluormethylsulfon) se dříve prokázalo jako velmi stabilní proti radiolýze (*Publikace XIII*).



Obr. 7: Struktura BK-1.

Vlastnosti BK-1 jsou demonstrovány při extrakci Am(III) a Eu(III) v systému s **CyMe₄-BTPPhen**. Tvar extrakční křivky odpovídá chování extrahentu v dalších rozpouštědlech (např. Lewis, 2018, *Publikace V*), kdy postupně narůstá hodnota D , dosáhne

svého maxima a začíná klesat. Tento pokles je přisouzen extrakci činidla CyMe₄-BTPPhen kyselinou dusičnou, čímž dochází k poklesu koncentrace činidla v organické fázi, a tedy i snížení extrakce testovaných kovů do organické fáze. Maximálních hodnot D_{Am} bylo dosaženo v 1 a 2 mol/L HNO₃ ($D_{Am} > 590$). S rostoucí koncentrací kyseliny dusičné rostla i selektivita systému ($SF_{Am/Eu} \approx 405$ ve 4 mol/L HNO₃). Rovnováha extrakce Am(III) byla dosažena již po 15 minutách kontaktování fází, zatímco extrakce Eu(III) nebyla v rovnováze ani po dvou hodinách. Výsledky jsou zobrazeny v Grafu 6. Obdobně jako u alkylovaných cyklohexanonů, ani zde nebyla pozorována samoextrakce iontů kovů rozpouštědlem ani při vyšších koncentracích HNO₃. Z hlediska vzájemné separace Am(III) a Cm(III) nebylo v tomto systému dosaženo zajímavých výsledků.



Graf 6: Extrakce Am(III) a Eu(III) 4 mmol/L CyMe₄-BTPPhen v BK-1 v závislosti na koncentraci HNO₃ (nalevo) a rychlost extrakce Am(III) a Eu(III) z 1 mol/L HNO₃ při extrakci do 1 mmol/L CyMe₄-BTPPhen v BK-1 (napravo). Intenzita kontaktování fází byla 1 800 min⁻¹.

Pro srovnání je v Tab 3. uvedeno chování CyMe₄-BTPPhen ve třech různých rozpouštědlech (cyklohexanon, oktan-1-ol a BK-1) za obdobných podmínek (koncentrace CyMe₄-BTPPhen je 0,001–0,005 mol/L a extrakce je z 1–4 mol/L HNO₃. Pro všechny tři systémy platí tyto obecné trendy: Z hlediska hodnot D_{Am} a D_{Eu} je pro obě uvedené koncentrace HNO₃ vhodnější extrakční systém s oktan-1-olem, ve kterém je $D_{Am} > 1$ a $D_{Eu} < 1$. Těchto podmínek je v případě BK-1 dosaženo pouze ve 4 mol/L HNO₃, ale zato s podstatně vyšší selektivitou než v případě oktan-1-olu.

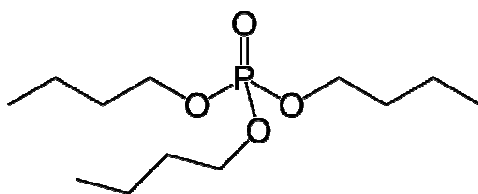
Tab. 3: Srovnání hodnot D_{Am} , D_{Eu} a $SF_{Am/Eu}$ pro CyMe₄-BTPPhen v různých rozpouštědlech.

Extrakční systém	D_{Am}	D_{Eu}	$SF_{Am/Eu}$	Zdroj dat
5 mmol/L CyMe ₄ -BTPPhen v cyklohexanonu, 1 mol/L HNO ₃	447	10,2	44	<i>Publikace XII</i>
5 mmol/L CyMe ₄ -BTPPhen v cyklohexanonu, 2 mol/L HNO ₃	226	2	113	<i>náš další výzkum</i>
1 mmol/L CyMe ₄ -BTPPhen v oktan-1-olu, 1 mol/L HNO ₃	19	0,12	156	<i>Lewis, 2018</i>
1 mmol/L CyMe ₄ -BTPPhen v oktan-1-olu, 4 mol/L HNO ₃	3	0,009	283	
4 mmol/L CyMe ₄ -BTPPhen v BK-1, 1 mol/L HNO ₃	> 630	6,2	> 102	<i>Publikace VIII</i>
4 mmol/L CyMe ₄ -BTPPhen v BK-1, 4 mol/L HNO ₃	> 70	0,17	> 405	

V případě separace lanthanoidů a minoritních aktinoidů *N*-donorovými extrakčními činidly nabízí testované fluorované rozpouštědlo BK-1 alternativu k jiným dosud používaným polárním nebo nepolárním rozpouštědlům. Maximální rozdělovací koeficienty D_{Am} získané s BK-1 byly výrazně vyšší než u cyklohexanonu a bylo také možné dosáhnout vyššího separačního faktoru $SF_{Am/Eu}$. Kromě toho nebyla pozorována žádná extrakce kovových iontů do BK-1 v nepřítomnosti extrakčního činidla, jak tomu bylo v případě cyklohexanonu. Při srovnání **CyMe₄-BTBP** a **CyMe₄-BTPPhen** a jejich výsledků s chováním v oktan-1-olu je chování obou ligandů rozpuštěných v BK-1 lepší a poskytuje téměř dvojnásobné D_{Am} a $SF_{Am/Eu}$. Důležitým zjištěním je, že i když je extrakce kovu do BK-1 pomalejší než při použití cyklohexanonu, je mnohem rychlejší než extrakce pomocí oktan-1-olu nebo jeho směsi s toluenem (Lewis, 2018). Uvedené vlastnosti poskytují BK-1 výhodu oproti běžně používaným rozpouštědlům, a proto je BK-1 slibným rozpouštědlem pro separaci f-prvků. Z toho důvodu byly systémy s BK-1 podrobeny dalšímu studiu, a to stabilitě proti radiolýze (vizte dále *Publikace IV*).

Dalším ze studovaných systémů byl CHALMEX, který využívá směs dvou rozpouštědel. (*Publikace VII*) Tento proces se zaměřuje na extrakci transuranových prvků z vyhořelého jaderného paliva a vůči např. SANEX procesům spočívá jeho výhoda ve snížení počtu přepracovacích kroků. CHALMEX proces využívá extrakční činidlo **CyMe₄-BTBP** ve směsi rozpouštědel FS-13 a TBP (zároveň je i extrakční činidlo). Struktura TBP je na Obr. 8. Určení modelu při separaci Am(III) a Eu(III) **CyMe₄-BTBP** bylo provedeno s využitím fyzikálně-chemických modelů pro studium kinetiky extrakce. S využitím

komerčních knihovních programů byla experimentální data vyhodnocena nelineární regresí pomocí výpočetního programu P60GL (Code-package Stamb 2005) a softwarového produktu *FAMULUS* metodou Runge-Kutta. (Herbelin, 1996) Bylo zjištěno, že kinetický model založený na přenosu hmoty (DM model, založený na tzv. dvouvrstvé teorii interfázové difúze) jako proces řízení rychlosti nejlépe popisuje kinetické chování Am(III) a Eu(III) při extrakci do této organické fáze. Byly testovány dvě různé rychlosti mísení fází s různými mechanismy. Pomocí tohoto modelu byly stanoveny celkové koeficienty přenosu hmoty, jejich hodnoty byly $k = 0,012 \text{ min}^{-1}$ pro Am(III) a $k = 0,085 \text{ min}^{-1}$ pro Eu(III). V případě pomalejší rychlosti mísení fází měly koeficienty 3-5× nižší hodnoty. Rovnováhy extrakce Am(III) a Eu(III) bylo dosaženo během 30 minut kontaktování fází.



Obr. 8: Struktura TBP.

V tomtéž systému byl poté studován vliv teploty při kontaktování fází na extrakci trojmocných kovů. Distribuční koeficienty radionuklidů klesaly s rostoucí teplotou, přičemž hodnota D_{Am} při 15 °C byla 2× vyšší než při 45 °C a 1,5× pro Eu(III). Ze získaných dat byla vypočtena změna volné entalpie a entropie systému, které jsou v Tab. 4. Hodnoty ΔH pro Am(III) byly podobné i pro systémy s cyklohexanonem nebo hexan-1-olem (Löfström-Engdahl, 2014). Rovnovážné hodnoty D_{Am} a D_{Eu} byly dále využity i při ozařování systémů při různých teplotách.

Tab. 4: Termodynamické veličiny pro CHALMEX systém (10 mmol/L **CyMe₄-BTBP** v 70%_{obj} FS-13 a 30%_{obj} TBP, 4 mol/L HNO₃).

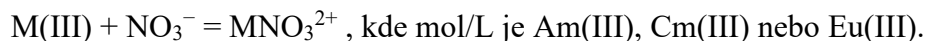
Nuklid	ΔH [kJ/mol]	ΔS [J/mol·K]
Am(III)	$-16,7 \pm 2,2$	$-30,9 \pm 7,4$
Eu(III)	$-10,6 \pm 0,2$	$-46,5 \pm 0,7$

Cílem dalšího výzkumu (*Publikace VIII*) bylo detailně popsat extrakci Am(III), Eu(III) a Cm(III) činidlem **CyMe₄-BTPhen** rozpuštěným v cyklohexanonu z pohledu termodynamiky a kinetiky, konkrétně určení změny entalpie ΔH , změny entropie ΔS , určení rychlost určujícího kroku extrakce kovů, hodnoty zdánlivé aktivačních energií

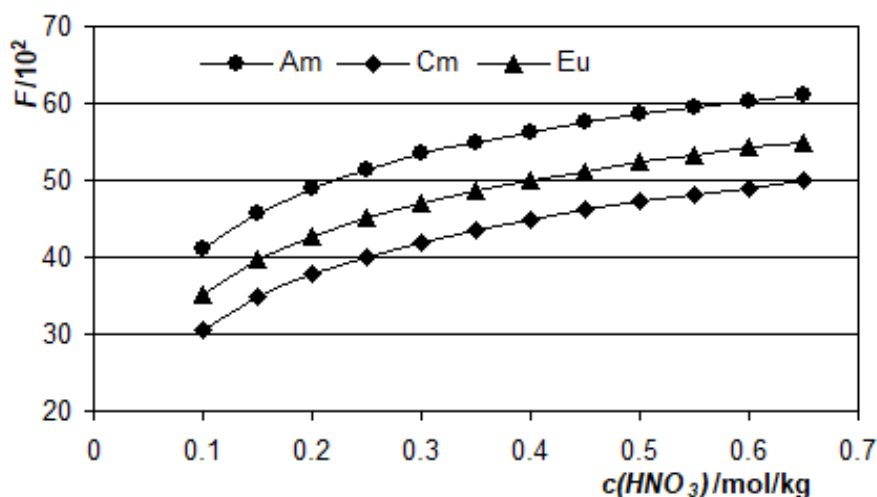
a předexponenciálního (frekvenčního) faktoru. Cyklohexanon byl pro tuto studii vybrán z důvodu, že byl využit v celé řadě extrakčních studií (na rozdíl například od alkylovaných derivátů cyklohexanonu). Stanovené kinetické a termodynamické veličiny mohou napomoci lépe porozumět extrakčním systémům založeným na **CyMe₄-BTPhen** a extrakcím An(III) a Ln(III), chápat zákonitosti extrakce zmíněných kovů, chování **CyMe₄-BTPhen**, studiu reakčních mechanismů nebo umožnit detailnější interpretaci dříve získaných extrakčních výsledků.

Určení modelu pro separaci Am(III), Eu(III) a Cm(III) **CyMe₄-BTPhen** bylo provedeno obdobně jako u předchozí publikace. Jako nejlepší fyzikálně-chemický kinetický model ze šesti testovaných se ukázal dvoufilmový model, pro který byla nalezena nejlepší shoda mezi experimentálními a vypočtenými hodnotami. U dvoufilmového modelu je mezifázová difúze považována za nejpomalejší krok, který určuje rychlost reakce. (Treybal, 1955)

Důležitým krokem bylo určení speciace extrahovaných kovů z 0,5 mol/L HNO₃. Speciální diagram NO₃⁻ komplexů studovaných radionuklidů M(III) jako funkce koncentrace NO₃⁻ (HNO₃) byl vypočten pomocí konstant stability převzatých z databází HATCHES (OECD-NEA, 2016) a Thermo-Chimie (Thermo-Chimie, 2015) pro komplexační reakce:

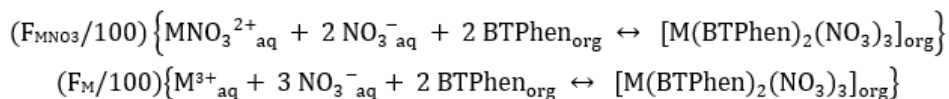


Vypočtené speciace jsou uvedeny v Grafu 7 jako molární zlomky MNO₃²⁺, FMNO₃ [10²], v závislosti na molalitě NO₃⁻ [mol·kg⁻¹].



Graf 7: Molární zlomek, $F/10^2$, komplexů MNO_3^{2+} v závislosti na koncentraci $NO_3^- / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Molární zlomek extrahovaných M(III), FM [10²], se rovná 100 – FMNO₃. Je zřejmé, že při experimentální koncentraci NO₃⁻ rovné 0,5 mol·kg⁻¹ dosahuje komplexace 47 % pro Cm(III), 52 % v případě Eu(III) a 58 % pro Am(III). Tyto výsledky byly vzaty v úvahu při formulaci rovnic extrakčních reakcí a následných výpočtů:



Přehled získaných veličin je uveden v Tab. 5. Extrakce kovů, přítomných jako M(III) a M(NO₃)(II) byly exotermické a vypočtené hodnoty změny entropie ΔH byly negativní. Na základě hodnot zdánlivé aktivační energie E_a bylo určeno, že extrakce je řízena pravděpodobně chemickou reakcí a difúzí (hodnoty E_a jsou mezi 20 a 40 kJ/mol), přitom difúze bude dominantní zejména při extrakci Cm(III). U hodnot frekvenčních faktorů k je obtížnější posoudit jejich skutečný význam, protože se lišily nejen jejich hodnoty, ale také regresní koeficienty R^2 pro Am(III) a Cm(III) byly nízké (0,75, resp. 0,64). Podle teorie aktivovaného komplexu by měly hodnoty frekvenčních faktorů odrážet různé hodnoty aktivační entropie, ΔS^\ddagger , charakterizující orientaci aktivovaného komplexu molekul účastnících se extrakce. Podle této teorie je frekvenční faktor úměrný $e^{\Delta S^\ddagger}$, a proto hodnota E_a závisí, alespoň částečně, na ΔS^\ddagger . Tento předpoklad odpovídá vypočtené hodnotě E_a pro Am(III), Cm(III) a Eu(III), jejichž hodnoty jsou $E_{a,\text{Am}} \approx E_{a,\text{Eu}} \gg E_{a,\text{Cm}}$, které jsou srovnatelné s hodnotami frekvenčního faktoru k : $k_{\text{Am}} \approx k_{\text{Eu}} \gg k_{\text{Cm}}$.

Tabulka 5: Hodnoty entalpie, ΔH , entropie, ΔS , zdánlivé aktivační energie, E_a , a frekvenčního faktoru, k , pro systém 1 mmol/L CyMe₄-BPhen v cyklohexanonu a 0,5 mol/L HNO₃.

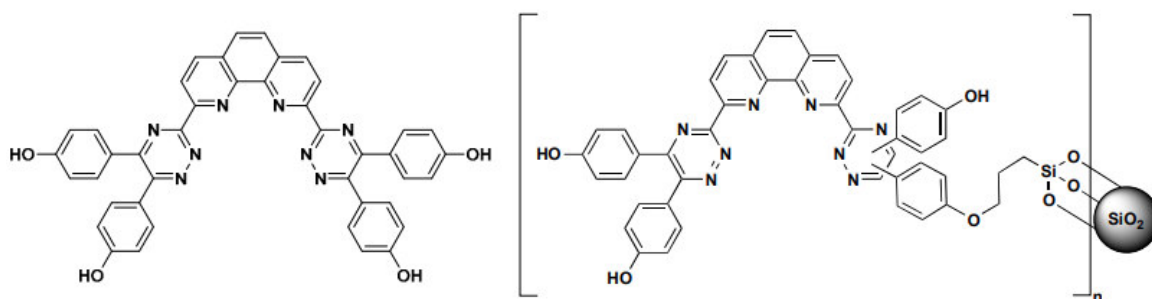
Nuklid	ΔH [kJ·mol ⁻¹]	ΔS [kJ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	E_a [kJ·mol ⁻¹]	K [min ⁻¹]
Am(III)	-25,4 ± 2,0	-0,057 ± 0,007	31,7 ± 3,8	1,14·10 ³
Cm(III)	-23,3 ± 4,7	-0,056 ± 0,015	18,2 ± 2,5	7,96
Eu(III)	-7,7 ± 2,6	-0,041 ± 0,008	36,4 ± 8,4	9,20·10 ⁴

4.3 Separace v systému kapalina–pevná fáze

Další možností, jak optimalizovat separaci vybraných látek, je využití různých extrakčních technik. Kromě kapalinové extrakce byla studována i extrakce na pevné fázi, kdy je komplexující (extrahující) molekula chemicky navázána k pevné matici, která je v kontaktu s vodnou fází se separovanými ionty. Extrakce na pevné fázi může překonat

omezení kapalinové extrakce v systému kapalina-kapalina, mezi která patří zejména nízká rozpustnost extrakčních činidel, měnící se kapacita činidla v průběhu extrakce (možná saturace), hodnota bodu vznícení rozpouštědla, nemísitelnost s vodnou fází, stabilita vůči hydrolýze a radiolýze, tvorba třetí fáze a pomalá rychlost extrakce (nutnost využití fázového přenašeče). Další velkou výhodou je absence organické fáze (produkce méně sekundárních odpadů).

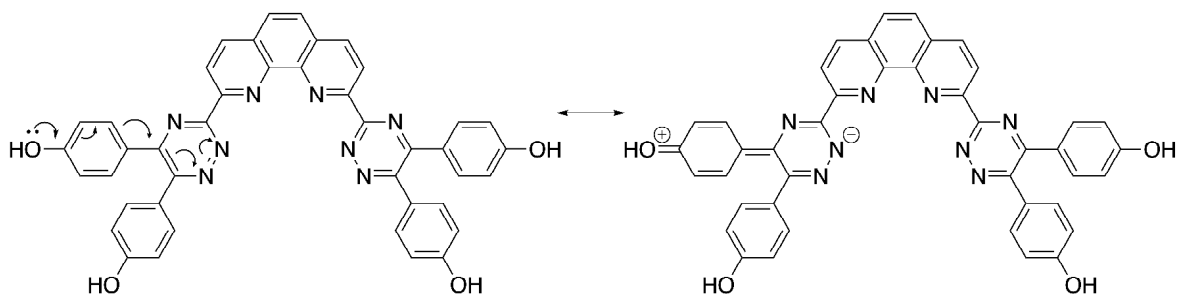
Srovnání těchto dvou metod lze nalézt v (*Publikaci IX*), kde bylo stejné extrakční činidlo využito v systému kapalina-kapalina a po upevnění na matrici z SiO_2 i v systému pro extrakci na pevné fázi. Struktura činidel je zobrazena na Obr. 9. Zároveň byl zkoumán i vliv použité kyseliny (HNO_3 a HClO_4) nebo rozpouštědla (oktan-1-ol a cyklohexanon) na extrakční vlastnosti systému.



Obr. 9: Struktura extrakčního činidla **Fenol-BTPhen** a pevného extrahentu **Fenol-BTPhen-SiO₂**.

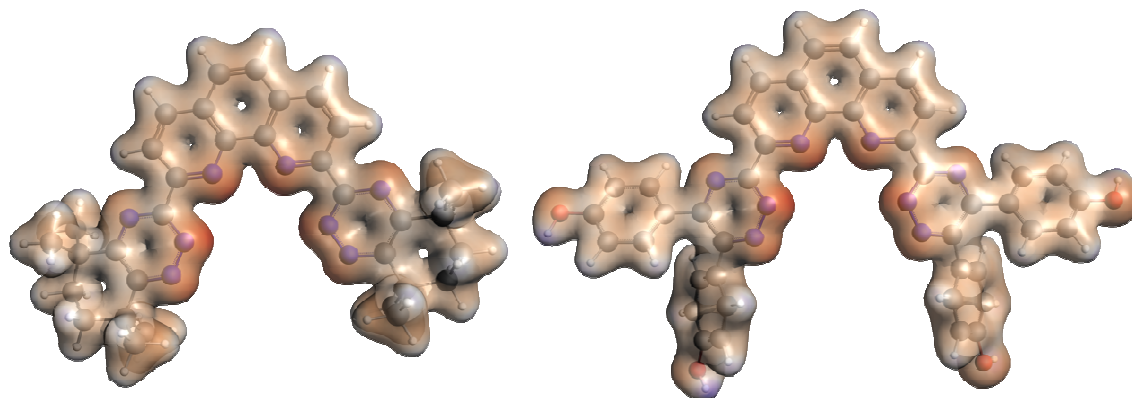
Při využití **Fenol-BTPhen** v cyklohexanonu došlo s rostoucí koncentrací kyseliny nejprve k mírnému poklesu hodnoty D_{Am} (v 0,1 mol/L HNO_3) a následně jejímu zvýšení ($D_{\text{Am}} \approx 1,7$ v 1 mol/L HNO_3), hodnoty D_{Eu} klesaly s rostoucí koncentrací HNO_3 . Při nižších koncentracích HNO_3 extrahoval tento systém neselektivně, zatímco maximálních hodnot $SF_{\text{Am/Eu}} \approx 26$ bylo dosaženo v 1 mol/L HNO_3 . Tyto hodnoty pro **Fenol-BTPhen** jsou příliš nízké pro praktické využití. Hodnoty $SF_{\text{Am/Cm}}$ byly nejvyšší v 1 mol/L HNO_3 ($SF_{\text{Am/Cm}} \approx 2,1$).

Obdobné chování vykazoval **Fenol-BTPhen** v oktan-1-olu. Hodnoty D_{Am} i D_{Eu} klesaly s rostoucí koncentrací HNO_3 . Tento trend byl v rozporu s obecným chováním extrakčních systémů v předchozích studiích. Toto zajímavé a zároveň netradiční chování bylo vysvětleno mezomerními strukturami **Fenol-BTPhen** (vizte Obr. 1), resp. zvýšením K_A 1,2,4-triazine-3-ylových skupin, a tvorbou vodíkových můstků mezi molekulami rozpouštědla a fenolovými skupinami extrakčního činidla.



Obr. 10: Příklad rezonanční struktury **Fenol-BTPhen** a znázornění posunu elektronové hustoty (nezavebného elektronového páru).

Pro lepší představu, jak vypadá rozložení elektronové hustoty v extrakčních činidlech **CyMe₄-BTPhen** a **Fenol-BTPhen**, byly provedeny kvantově-mechanické výpočty v programu ADF 2022 (metodou M06-2X/TZ2P//PBE-D3(BJ)/TZ2P, v přítomnosti butan-1-olu jako rozpouštědla). Na Obr. 11 je elektronová hustota zmíněných extrakčních činidel, kde zbarvení odpovídá hodnotám elektrostatického potenciálu. Atomy dusíku jsou nejčervenější, což odpovídá zápornému potenciálu.



Obr. 11: Rozložení elektronové hustoty u **CyMe₄-BTPhen** a **Fenol-BTPhen**, zbarvení reflektuje elektrostatický potenciál (červená barva odpovídá zápornému a modrá kladnému).

Když srovnáme hodnoty náboje na koordinujících atomech dusíku v ligandech **CyMe₄-BTPhen** a **Fenol-BTPhen**, náboj na atomu dusíku v triazinovém kruhu u **Fenol-BTPhen** je více záporný než v **CyMe₄-BTPhen** (Tab. 6). To lze vysvětlit mezomerním efektem OH skupiny (viz Obr. 22). Je nutno podotknout, že fenolické skupiny jsou prostorově pootočený, což snižuje efektivitu mezomerního efektu do triazinového kruhu. Naopak náboje na vazebných atomech dusíku na fenantrolinovém kruhu jsou velmi podobné pro oba ligandy (Tab. 22), jelikož fenolická skupina je poměrně vzdálená od fenantrolinové centrální části ligandu.

Tab. 6: Vypočítané hodnoty Voronoiova náboje pro koordinující atomy dusíku v **CyMe₄-BTPhen** a **Fenol-BTPhen**.

Extrakční činidlo	<i>N</i> (fenantrolin) [e]	<i>N</i> (triazin) [e]
CyMe ₄ -BTPhen	-0,183	-0,144
Fenol-BTPhen	-0,182	-0,149

Hodnoty $SF_{Am/Cm}$ byly nejvyšší v 0,5 mol/L HNO₃ ($SF_{Am/Cm} \approx 5,4$), přičemž samotné hodnoty D byly nízké. Obecně získané hodnoty D_{Am} v tomto systému patří mezi nejnižší získané v rámci různých BTPhen činidel. Z uvedeného vyplývá, že OH skupiny ve struktuře extrakčního činidla jsou nežádoucí a snižují efektivitu extrakce. Z hlediska použitých rozpouštědel je cyklohexanon vhodnější pro separaci An(III) od Ln(III), zatímco pro vzájemnou separaci minoritních aktinoidů se jako vhodnější rozpouštědlo pro **Fenol-BTPhen** jeví oktan-1-ol.

Dále je diskutována extrakce Am(III) a Eu(III) v systému s **Fenol-BTPhen-SiO₂**. Při koncentraci kyselin (HNO₃ a HClO₄) 0,001 mol/L docházelo k neselektivní extrakci kovů ($SF_{Am/Eu} \approx 0,7-1,5$). Při této koncentraci kyselin byl daleko účinnější systém s HClO₄. Při extrakci Am(III) na pevné fázi byl maximální $D_{wAm} \approx 4\ 880$ mL/g v 0,1 mol/L HNO₃ a $D_{wAm} \approx 2\ 500$ mL/g v 0,1 mol/L HClO₄, s rostoucí koncentrací kyselin hodnoty D_w klesaly. Z uvedených hodnot lze vyvodit závěr, že při nižších koncentracích kyseliny ($c < 0,1$ mol/L) je pro efektivnější extrakci důležitější přítomnost H⁺ iontů, zatímco při vyšších koncentracích kyseliny ($c > 0,1$ mol/L) je pro úspěšnou extrakci třeba dostatečná koncentrace NO₃⁻. Hodnoty $SF_{Am/Eu}$ byly výrazně vyšší než v uspořádání kapalina-pevná fáze a zvyšovaly se s rostoucí koncentrací HNO₃, resp. HClO₄. Vliv použité kyseliny bude diskutován později.

V Tab. 7 jsou srovnány hodnoty rozdělovací koeficienty a hmotnostních rozdělovacích koeficientů pro různá uspořádání extrakčních systémů s **Fenol-BTPhen**, resp. **Fenol-BTPhen-SiO₂**, v Tab. 8 jsou uvedeny hodnoty separačních faktorů $SF_{Am/Eu}$. Při porovnání je třeba mít na paměti, že se systémy, leč podobné, lišily v koncentraci extrakčního činidla ($c(\text{Fenol-BTPhen}) = 10$ mmol/L v cyklohexanonu a 5 mmol/L v oktan-1-olu z důvodů nižší rozpustnosti **Fenol-BTPhen**) a u pevného extrahentu **Fenol-BTPhen-SiO₂** byl různý poměr V/m (59 mL/g v případě HNO₃ a 17 mL/g v případě HClO₄ z důvodu omezeného množství extrahentu ve druhé fázi testování).

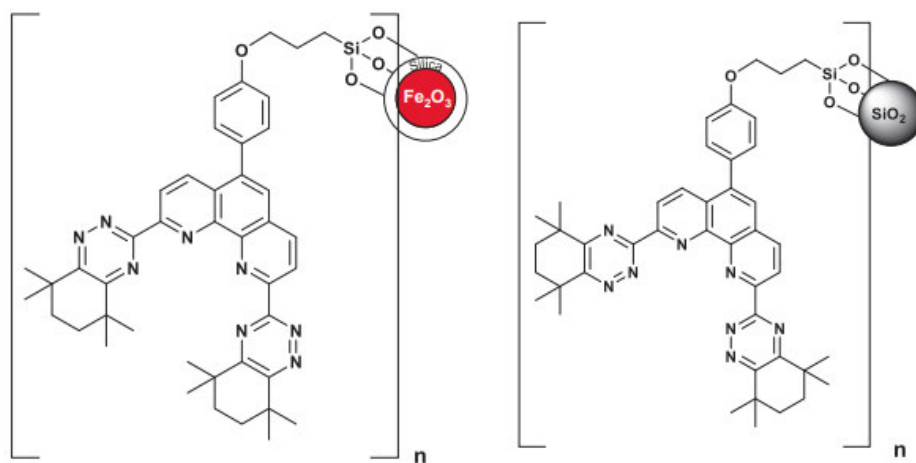
Tab. 7: Porovnání extrakčních vlastností (D_{Am} a D_{wAm}) **Fenol-BTPhen** a **Fenol-BTPhen-SiO₂** při extrakci Am(III) a Eu(III) v závislosti na koncentraci kyseliny. Doba kontaktování fázi: 90 minut.

c(kyseliny) [mol/L]	D_{Am} (kapalinová extrakce z HNO ₃) Fenol-BTPhen		D_{wAm} (extrakce na pevné fázi) [mL/g] Fenol-BTPhen-SiO ₂	
	cyklohexanon 0,01 mol/L	oktan-1-ol 0,005 mol/L	HNO ₃ V/m = 59 mL/g (Afsar, 2017-2)	HClO ₄ V/m = 17 mL/g
0,001	0,48	0,33	94	2458
0,1	0,29	0,030	4883	2528
1	1,7	0,012	250	42
4	NA	0,008	28	$D_w < D_{w,min}$

Tab. 8: Porovnání hodnot separačních faktorů ($SF_{Am/Eu}$) **Fenol-BTPhen** a **Fenol-BTPhen-SiO₂** při extrakci Am(III) a Eu(III) v závislosti na koncentraci kyseliny. Doba kontaktování fázi: 90 minut.

c(kyseliny) [mol/L]	D_{Am} (kapalinová extrakce z HNO ₃) Fenol-BTPhen		$SF_{Am/Eu}$ (extrakce na pevné fázi) [mL/g] Fenol-BTPhen-SiO ₂	
	cyklohexanon 0,01 mol/L	oktan-1-ol 0,005 mol/L	HNO ₃ V/m = 59 mL/g (Afsar, 2017-2)	HClO ₄ V/m = 17 mL/g
0,001	1,1	3,1	0,7	1,5
0,1	3,3	> 10	7,7	70
1	26	> 4,0	60	NA
4	NA	> 2,7	130	NA

V (*Publikaci X*) byly srovnány dva pevné extrahenty – v prvním případě bylo činidlo **CyMe₄-BTPhen** přichyceno k matici oxidu křemičitého (silikagelu) s magnetickými nanočásticemi Fe₂O₃, ve druhém případě pak pouze k matici z SiO₂. **CyMe₄-BTPhen-SiO₂-Fe₂O₃** byl testován dříve (Afsar, 2014) a prokázal doposud nejlepší separační vlastnosti pro dané extrakční uspořádání. V této studii byl kromě vlivu matrice porovnán i vliv použité kyseliny (HNO₃ a HClO₄ o koncentracích 0,001 až 4 mol/L), které ovlivňují nejenom pH roztoků, ale poskytují anionty pro tvorbu extrahovaných komplexů, na účinnost extrakčního systému. Struktura těchto pevných extrahentů je na Obr. 12.



Obr. 12: Struktura pevných extrahentů **CyMe₄-BTPPhen-SiO₂-Fe₂O₃** a **CyMe₄-BTPPhen-SiO₂**.

Pro obě testované kyseliny i oba extrahované kovy dosahovaly pro **CyMe₄-BTPPhen-SiO₂** hodnoty D_w svého maxima v 0,1 mol/L kyselinách, poté klesaly. Hodnoty hmotnostních rozdělovacích koeficientů byly $D_{wAm} \approx 11\,600$ mL/g a $D_{wEm} \approx 5600$ mL/g (v 0,1 mol/L HNO₃) a $D_{wAm} \approx 6\,800$ mL/g a $D_{wEm} \approx 310$ mL/g (pro 0,1 mol/L HClO₄). Maximální hodnoty $SF_{Am/Eu}$ byly dosaženy ve 4 mol/L HNO₃ ($SF_{Am/Eu} > 154$) a 1 mol/L HClO₄ ($SF_{Am/Eu} \approx 119$). Ve 4 mol/L HClO₄ nedocházelo k extrakci Am(III) a Eu(III), $D_w < D_{wmin}$, příčiny jsou diskutovány dále. Vybrané hodnoty D_{wAm} a $SF_{Am/Eu}$ jsou uvedeny v Tab. 9.

Tab. 9: Porovnání hodnot D_{wAm} a $SF_{Am/Eu}$ **CyMe₄-BTPPhen-SiO₂** při extrakci Am(III) a Eu(III) v závislosti na koncentraci použitých kyselin. (V/m = 60 mL/g pro HNO₃ a V/m = 40 mL/g pro HClO₄). Doba kontaktování fází: 90 minut při 1 800 min⁻¹.

c(kyseliny) [mol/L]	D_{wAm} [mL/g]		$SF_{Am/Eu}$	
	HNO ₃	HClO ₄	HNO ₃	HClO ₄
0,001	183	221	1,1	1,5
0,1	11630	6864	2,1	22
1	3813	285	60	119
4	354	$D < D_{min}$	> 154	≈ 1

Pokles hodnot D_{wAm} u 1 mol/L a 4 mol/L kyselin může být vysvětlen protonací extrakčního činidla a snížením jeho účinnosti (jednak v důsledku přítomnosti kladného náboje, jednak změnou rozložení elektronové hustoty). Z toho důvodu je znatelný i výraznější pokles

hodnot D_{wAm} u $HClO_4$ než u HNO_3 v důsledku rozdílné síly kyselin (disociační konstanty $K_{A,HClO_4} = 1 \cdot 10^{10}$ a $K_{A,HNO_3} = 2 \cdot 10^1$).

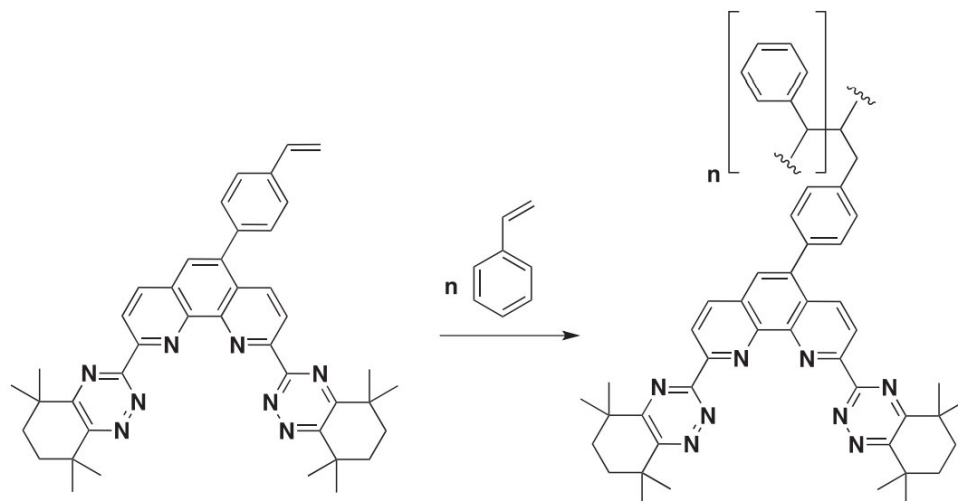
Pokles hodnot D_{wAm} může být způsobem i chybějícími ionty NO_3^- nutných pro tvorbu komplexů s kationty kovů. Pro vyhodnocení efektu koncentrace HNO_3 na hodnoty D_w a $SF_{Am/Eu}$ byly provedeny experimenty se směsí HNO_3 a $HClO_4$ o celkové analytické koncentraci kyselin v rozmezí 0,001 až 2 mol/L. Extrakce Am(III) a Eu(III) z této směsi kyselin byla více podobná chování v HNO_3 , a konkrétně u vyšších koncentrací potvrdila důležitost přítomnosti NO_3^- na separaci s využitím **CyMe₄-BTPPhen-SiO₂**. Získaná experimentální data jsou ve shodě s hodnotami indexu koordinační schopností a (z dostupných dat pouze pro lanthanoidy, Díaz-Torres (2015)). Uvedené hodnoty byly $a(ClO_4^-) = -0,6$ a $a(NO_3^-) = +1,1$. Čím vyšší hodnotu má indexu koordinační schopností a , tím rostou koordinační schopnosti daného iontu.

Pokud porovnáme extrakční účinnost pevných extrahentů v závislosti na použité kyselině, tak lepších výsledků dosáhly oba systémy v kyselině dusičné. Pokud však porovnáme extrakci Am(III) a Eu(III) extrahenty při nižších koncentracích $HClO_4$, tak **CyMe₄-BTPPhen-SiO₂** si uchoval výrazně lepší extrakční vlastnosti než **CyMe₄-BTPPhen-SiO₂-Fe₂O₃**. Pro srovnání nejvyšší dosažené hodnoty byly $D_{wAm} = 6\ 800$ mL/g v 0,1 mol/L $HClO_4$, zatímco pro **CyMe₄-BTPPhen-SiO₂-Fe₂O₃** bylo $D_{wAm} = 150$ mL/g v 0,1 mol/L $HClO_4$.

Závěrem lze říci, že tento typ pevných extrahentů s kovalentně vázaným **CyMe₄-BTPPhen** patří k doposud nejefektivnějším známým činidlům, je vhodný pro společnou extrakci Ln(III) a An(III) při nižších koncentracích HNO_3 nebo pro jejich selektivní dělení při vyšších koncentracích HNO_3 s uspokojivými hodnotami separačních faktorů.

Poslední z představených modifikací extrahentu z (*Publikace XI*) na pevné fázi je (**CyMe₄-BTPPhen-PS**)_n, který byl připraven polymerací styrenu v přítomnosti modifikovaného **CyMe₄-BTPPhen**, tj. vznikl extrahent navázaný k matici z polystyrenu (Obr. 12). k matici z polystyrenu. Tento pevný extrahent splňuje CHON princip, který patří mezi důležité principy spojené s hydrochemickým zpracováním vyhořelého jaderného paliva. Říká, že extrakční činidla a rozpouštědla by se měla skládat pouze z atomů uhlíku, vodíku, kyslíku a dusíku. Takováto organická fáze je zcela rozložitelná a neprodukuje sekundární odpad, pokud je např. spálena. (Retegan, 2007) Podobné uspořádání již bylo syntetizováno dříve (např. Higginson, 2015), ale nejednalo

se o strukturu CyMe₄-BTPhen, ale jeho modifikaci spočívající v absenci šesti uhlíků v postranním tetramethyltetrahydrobenzocyklu, který tím zanikl. Perspektivní **CyMe₄-BTPhen** tedy byla poprvé přichycena k CHON matici metodou elektrostatického zvláknování. O perspektivnosti tohoto typu pevných extrahentů svědčí i narůstající počet citací tohoto článku.



Obr. 12: Schéma polymerace modifikovaného **CyMe₄-BTPhen** se styrenem za vzniku **(CyMe₄-BTPhen-PS)_n**.

Z pohledu syntézy pevného extrahentu **(CyMe₄-BTPhen-PS)_n** byl inovován postup, který nově nevyžadoval použití SeO₂. Extrakční výsledky kopírují trendy pro jiné pevné extrahenty s CyMe₄-BTPhen. Při separaci Am(III) a Eu(III) klesaly hodnoty D_{wAm} a D_{wEu} s rostoucí koncentrací kyseliny dusičné. Při extrakci z 0,001 mol/L HNO₃ bylo dosaženo hodnot $D_{wAm} \approx 490$ mL/g a $D_{wEu} \approx 66$ mL/g a je tedy možné nižší koncentrace HNO₃ využít pro neselektivní separace Am(III) a Eu(III). Maximálních hodnot separačního faktoru bylo dosaženo ve 4 mol/L HNO₃, kde byla hodnota $SF_{Am/Eu} \approx 57$. Tato hodnota je výrazně nižší, než byla např. pro **CyMe₄-BTPhen-SiO₂-Fe₂O₃** ($SF_{Am/Eu} \approx 1700$) (Ashfaq, 2014) nebo v habilitační práci popsaného **CyMe₄-BTPhen-SiO₂** (Publikace X). Pokles v selektivitě je přisuzován hydrofobnímu charakteru polystyrenových vláken.

Při separaci minoritních aktinoidů Am(III) a Cm(III) rostly hodnoty separačního faktoru s rostoucí koncentrací kyseliny dusičné. Nejvyšších hodnot bylo dosaženo ve 4 mol/L HNO₃ ($SF_{Am/Cm} \approx 2,9$). Obdobných hodnot bylo dosaženo i s využitím obdobných pevných extrahentů (např. Afsar 2014, Afsar, 2017-1).

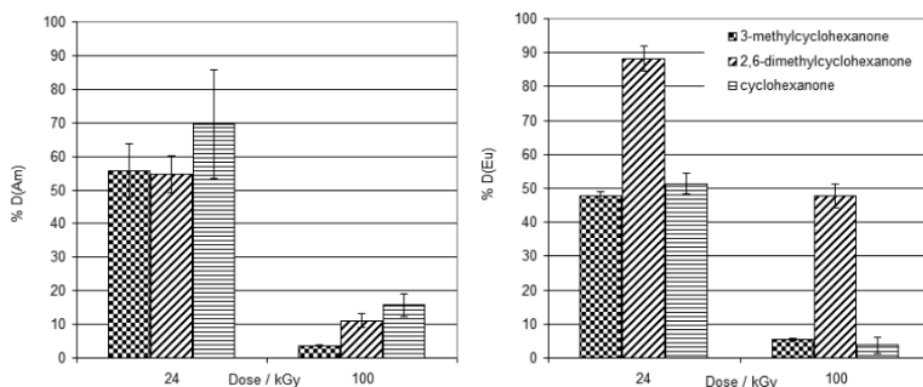
4.4 Radiační stabilita extrakčních systémů

Výsledky studií různých extrakčních systémů pro Ln(III) a An(III) a jejich charakteristiky byly diskutovány dříve. Nyní je třeba zdůraznit, že systémy vhodné pro další využití musí mít dostatečnou stabilitu extrakčních činidel a rozpouštědel proti radiolýze a zároveň musí být popsáno jejich chování v závislosti na předpokládané obdržené dávce během přepracování vyhořelého jaderného paliva. Vliv ionizujícího záření na organickou a vodnou fázi během přepracování může být následující: a) snížení koncentrace extrakčního činidla; b) snížení selektivity systémů v důsledku vzniku degradačních produktů/aduktů; c) snížení selektivity v důsledku radiolýzy rozpouštědel a vzniku jejich degradačních produktů; a d) změna chování roztoků v důsledku tvorby sraženin, filmů nebo zvýšení viskozity. (Mincher, 2010)

V další části habilitační práce jsou stručně nastíněny výsledky z oblasti studia radiační stability extrakčních systémů, podmínek ovlivňujících jejich stabilitu a identifikace vznikajících produktů a aduktů radiolýzy v závislosti na dávce včetně určení jejich vlastností. Postupně jsou zmíněny systémy s **CyMe₄-BTPhen** ve třech vybraných cyklohexanových rozpouštědlech, charakterizace **CyMe₄-BTPhen** a **CyMe₄-BTBP** rozpuštěného ve fluorovaných rozpouštědlech FS-13 a BK-1, chování GANEX systému při ozařování při různých teplotách a maskovacího sulfonovaného činidla **(SO₃H)₂-BTPhen** v procesu i-SANEX. Analytickou analýzu vzorků prováděli kolegové Dr. Bohumír Grüner a Dr. Dmytro Baval z Ústavu anorganické chemie AV ČR.

Radiační stabilita **CyMe₄-BTPhen** byla studována ve třech vybraných rozpouštědlech cyklohexanového typu. (*Publikace XIII*) Zároveň se v době daného výzkumu jednalo o jednu z prvních studií zaměřených na radiační stabilitu perspektivního **CyMe₄-BTPhen**. D_{Am} a D_{Eu} klesaly se zvyšující se dávkou, to bylo v souladu s HPLC daty z analýzy vzorků. Ty ukázaly trend snižování koncentrace extrakčního činidla s aplikovanou dávkou. V čem se ale systémy lišily, byla rychlost poklesu hodnot D_{Am} a D_{Eu} při srovnání neozařeného vzorku a při dávce 100 kGy (3-methylcyklohexanon: D_{Am} se snížilo 27×, D_{Eu} 18× v důsledku toho hodnoty $SF_{Eu/Am}$ mírně klesly, 2,6-dimethylcyklohexanon: D_{Am} se snížilo 10x, D_{Eu} 2× v důsledku toho hodnoty $SF_{Eu/Am}$ výrazně klesly, cyklohexanon: D_{Am} se snížilo 6x, D_{Eu} 26× v důsledku toho hodnota $SF_{Eu/Am}$ zvýšila více jak 4×). Grafické znázornění těchto zákonitostí je v Grafu 8. Ještě se zmiňme o extrakci Eu(III). Zejména 2,6-dimethylcyklohexanon prokázal stabilizační účinek, zřejmě kvůli zablokování obou

míst v alfa-poloze vůči karbonylové skupině dvěma methylovými skupinami nebo v důsledku sterické stínění karbonylového kyslíku. Je zajímavé, že tento efekt se neprojevil u extrakce Am(III).



Graf 8: Procentuální hodnoty D_{Am} (nalevo) a D_{Eu} (napravo) v závislosti na dávce vůči neozářenému vzorku 5 mmol/L CyMe₄-BTPPhen v 3-methylcyclohexanonu, 2,6-dimethylcyclohexanonu a cyklohexanonu při extrakci z 1 mol/L HNO₃. Ozářena jen organická fáze. Doba kontaktování fází 6 hodin při 250 min⁻¹.

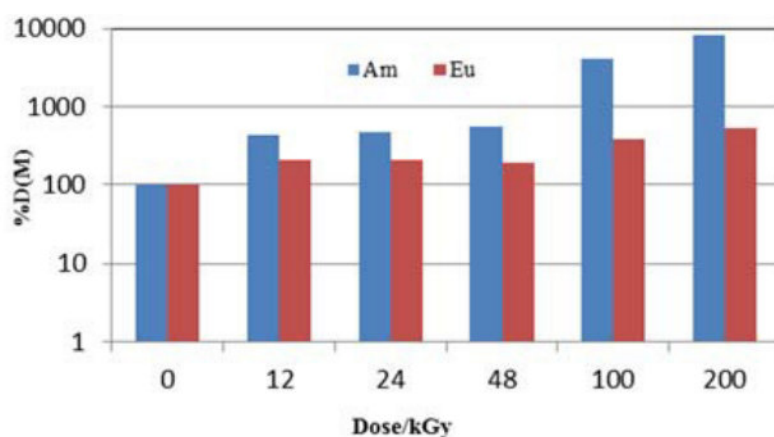
Pokud se porovnaly teoretické hodnoty D spočítané na základě stanovené koncentrace extrakčního činidla po ozáření s hodnotami D_{Am} z experimentu, tak všechny tři systémy vykazovaly vyšší experimentální hodnoty D_{Am} . To svědčí o tom, že i produkty radiolýzy mají schopnost extrahovat separované kovy, ale vzhledem k nižším hodnotám D s nižší účinností než mateřský CyMe₄-BTPPhen. Trendy pozorované v MS spektrech odpovídají reakci CyMe₄-BTPPhen s molekulami rozpouštědla, jakožto hlavní produkty modifikace CyMe₄-BTPPhen. Tyto adukty obsahují od jedné po tři molekuly rozpouštědla v závislosti na aplikované dávce. Vznikající struktury přímo související se strukturou rozpouštědla by mohlo být vysvětlení pro odlišnosti v chování testovaných rozpouštědel na dávce. Zdá se, že rozpouštědlo je kovalentně vázáno ve struktuře, jako tomu bylo doposud předpokládáno pro CyMe₄-BTBP. (Aneheim, 2011)

D_{Am} a D_{Eu} klesaly s absorbovanou dávkou. Již při 24 kGy se hodnoty D snížily přibližně 2× pro všechny tři zkoumané systémy. Žádný z alkylovaných cyklohexanonů není alternativou k mateřské molekule, protože nevykazovaly stálost proti urychleným elektronům. Pozitivním zjištěním bylo, že i při dávce 100 kGy by bylo možné použít cyklohexanon i 3-methylcyclohexanon pro extrakci studovaných kovů, protože $D_{Am} > 1$ a $D_{Eu} < 1$.

Další popsání studie (*Publikace XIII*) byla zaměřena na radiální stabilitu systému obsahujícího CyMe₄-BTBP a CyMe₄-BTPPhen v FS-13 jako nového typu rozpouštědla

pro r-SANEX proces. FS-13 je rozpouštědlo v procesu UNEX. Opět byly posouzeny tři podmínky během ozařování – bez vodné fáze a přítomnost 1 M, resp. 2 mol/L HNO₃ během ozařování na extrakční vlastnosti systému a zbytkovou koncentraci činidel.

Pro systém s **CyMe₄-BTPPhen** rozpuštěném v FS-13 se rozdělovací koeficienty pro Am(III) a Eu(III) zvyšovaly se zvyšující se absorbovanou dávkou (ozařování samostatné organické fáze), jak může být vidět v Grafu 9. Již při dávce 12 kGy se hodnota D_{Am} zvýšila přibližně 4× a hodnota D_{Eu} se zvýšila přibližně 2×. Nejvyšší hodnoty D_{Am} a D_{Eu} byly stanoveny u vzorků ozářeném dávkou 200 kGy. Při dávce 48 kGy bylo stále přítomno přibližně 90 % **CyMe₄-BTPPhen**. Dokonce při dávce 200 kGy bylo přítomno 58 % extrakčního činidla. Zdá se, že produkty radiolýzy velmi pozitivně ovlivňují extrakční vlastnosti v systému s FS-13 – jsou nejen účinnější extrakční činidla Am(III) i Eu(III), ale mají také lepší schopnost selektivně oddělit An(III) od Ln(III). V neozářeném vzorku byla hodnota $SF_{Eu/Am} \approx 18$, postupně se zvyšovala a při dávce 100 kGy nabývala hodnoty $SF_{Eu/Am} \approx 200$.



Graf 9: Závislost procentuálních hodnot D_{Am} a D_{Eu} v závislosti na dávce pro extrakci Am(III) a Eu(III) z 1 mol/L HNO₃ z původní organické fáze 5 mmol/L **CyMe₄-BTPPhen** v FS-13. Ozářena jen organická fáze. Doba kontaktování fází 6 hodin při 250 min⁻¹.

Při porovnání přítomnosti HNO₃ na extrakční výsledky můžeme konstatovat, že vliv radiolýzy na činidlo **CyMe₄-BTPPhen** je větší v přítomnosti HNO₃ během ozařování (dávky záření aplikované v kontaktu s kyselinou jednoznačně vedly k rychlejší degradaci **CyMe₄-BTPPhen**). Vyšší degradace byla pozorována zejména u vzorků ozářených v kontaktu s nižší koncentrací kyseliny dusičné a byla částečně potlačena použitím silnější 2 mol/L HNO₃.

Pro systém s **CyMe₄-BTBP** v FS-13 jsou hodnoty D_{Am} a D_{Eu} ovlivněny zářením v mnohem menší míře ($D_{Am} \approx 0,4$ pro neozářené vzorky a $D_{Am} \approx 0,7$ pro dávku 200 kGy, resp. $D_{Eu} \approx 0,015$ pro neozářené vzorky a $D_{Eu} \approx 0,025$ pro dávku 200 kGy). Také separační

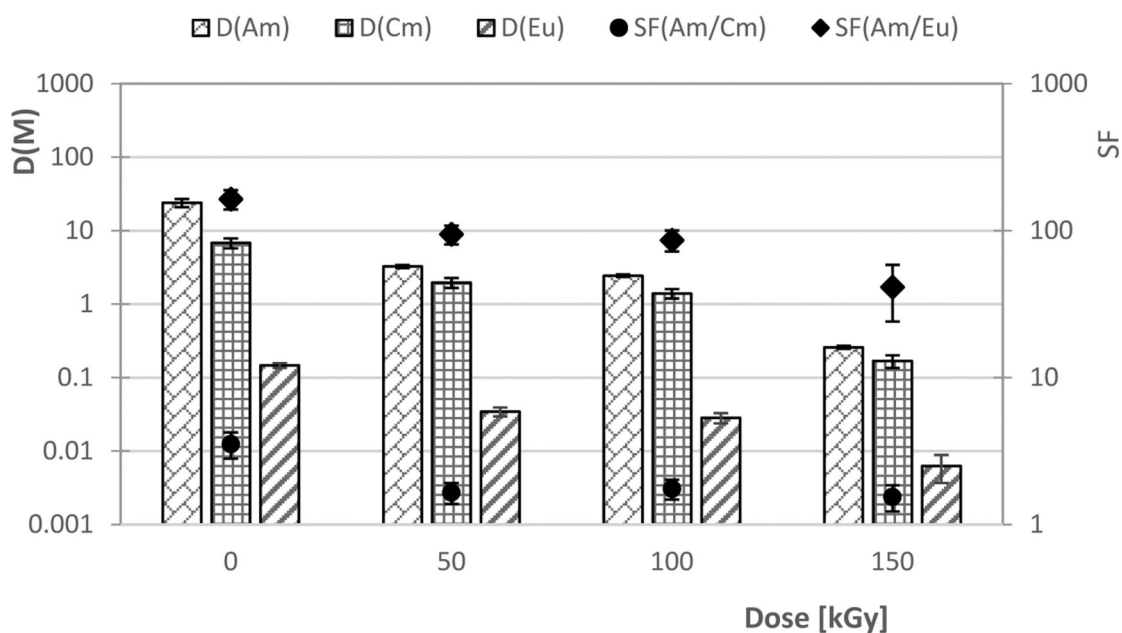
faktory $SF_{Am/Eu}$ zůstávají přibližně konstantní (30 vs. 27 pro neozářený, resp. systém s dávkou 200 kGy). Ze zbytkových koncentrací extrakčního činidla vyplývá, že přítomnost HNO_3 v systému mírně zvyšuje stabilitu **CyMe₄-BTBP** ligandu pouze při vyšších dávkách (a více ve 2 mol/L HNO_3 než v 1 mol/L HNO_3).

Ozářené systémy s **CyMe₄-BTBP** a **CyMe₄-BTPhen** v FS-13 vykazují vyšší stabilitu, než bylo pozorováno dříve u rozpuštědel na bázi cyklohexanonu a jeho derivátů. Vznikající adukty v FS-13 v případě **CyMe₄-BTPhen** mají vyšší afinitu k Am(III) než mateřská molekula.

Organickou fází v dalším extrakčním systému tvořil 0,001 mol/L roztok **CyMe₄-BTBP** (nebo 0,001 mol/L **CyMe₄-BTPhen**) rozpuštěný ve fluorovaném rozpouštědle BK-1 a vodná fáze byla reprezentována 1 mol/L HNO_3 . (*Publikace IV*) Extrakční vlastnosti systémů byly testovány pro dvě různá experimentální uspořádání – ozařování samotné organické fáze nebo ozařování organické fáze v kontaktu s 1 mol/L HNO_3 .

Rychlá degradace byla pozorována při ozařování samotné organické fáze v případě obou extrakčních činidel, kde nebylo možné detekovat extrahenty již po první dávce 50 kGy. Takto ozářené roztoky nebyly schopny extrahovat Am(III), Eu(III) nebo Cm(III), tedy v nich přítomny ani žádné degradační produkty/adukty schopné extrakce.

Lepší radiační stabilitu vykazovala **CyMe₄-BTBP** v kontaktu s 1 mol/L HNO_3 , ve které bylo stále přítomno extrakční činidlo až do dávky 150 kGy (6 % počátečního množství). Extrakční vlastnosti **CyMe₄-BTBP** jsou uvedeny na Grafu 10. Jak lze z grafu vyčíst, systém byl schopen extrakce i při dávce 150 kGy. Pozitivním zjištěním bylo, že si zachoval možnost separace Ln(III) a Ac(III) do dávky 100 kGy ($D_{Am/Cm} > 1$ a $D_{Eu} < 1$). Hodnoty $SF_{Am/Eu}$ i $SF_{Am/Cm}$ měly klesající tendenci s rostoucí dávkou.



Graf 10: Extrakce Am(III), Cm(III) and Eu(III) 0,001 mol/L **CyMe₄-BTBP** v BK-1 z prostředí 1 mol/L HNO₃ jako funkce obdržené dávky. Organická fáze byla ozářena v kontaktu s 1 mol/L HNO₃. Doba kontaktování fází 60 minut při 1 800 min⁻¹.

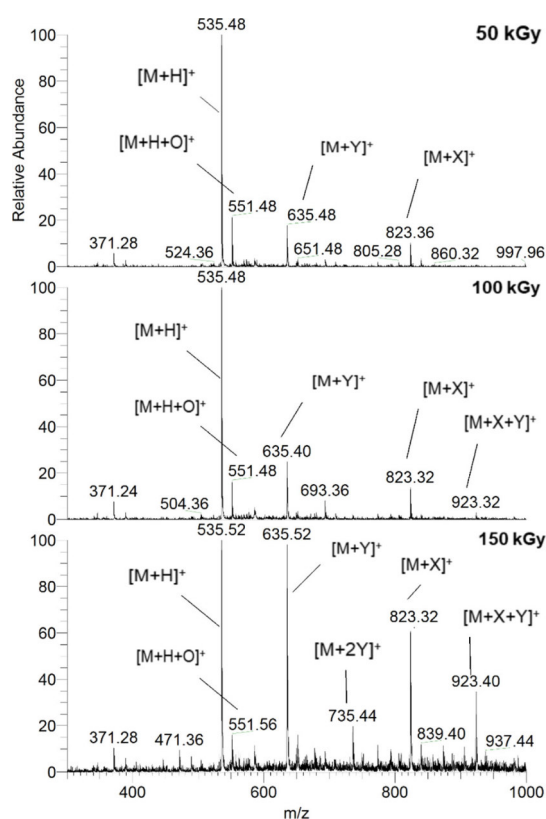
Pro posouzení extrakčních vlastností produktů/aduktů radiolýzy **CyMe₄-BTBP** byly vypočteny teoretické hodnoty D_{teo} na základě hodnot D_{exp} v neozářeném vzorku a zbytkových koncentrací **CyMe₄-BTBP** v ozářených vzorcích. Předpokládala se stechiometrie 1 ion kovu : 2 **CyMe₄-BTBP**. Jak je vidět z výsledků uvedených v Tab. 10 všechny teoretické D -hodnoty jsou mírně nižší než příslušné experimentální hodnoty.

Tab. 10: Srovnání experimentální D_{exp} a teoretické hodnoty D_{teo} pro extrakci Am(III), Eu(III) a Cm(III) v závislosti na dávce, organická fáze 0,001 mol/L **CyMe₄-BTBP** v BK-1 (ozářováno v kontaktu s 1 mol/L HNO₃). Doba kontaktování fází 60 minut při 1 800 min⁻¹.

Dose (kGy)	Am(III)		Eu(III)		Cm(III)	
	D_{exp}	D_{teo}	D_{exp}	D_{teo}	D_{exp}	D_{teo}
0	24,0	-	0,15	-	7,0	-
50	3,2	3,1	0,034	0,019	2,0	0,91
100	2,4	1,6	0,028	0,010	1,4	0,47
150	0,3	0,09	0,006	0,001	0,17	0,025

Na základě srovnání experimentálních a vypočtených teoretických hodnot rozdělovacích koeficientů kovů byla vyslovena hypotéza, že radiolýza **CyMe₄-BTBP** v BK-1 probíhá přes primární produkt (produkty) s extrakční schopností podobnou, resp. mírně nižší než původní extrakční činidla a s rostoucí dávkou vznikají další adukty/degradační

produkty, které ale ztrácí schopnost extrakce studovaných kovů (sekundární). Produkty (adukty) vzniklé při ozařování **CyMe₄-BTBP** (M) v BK-1 (X) se skládají z jedné molekuly rozpouštědla $[M + X]^+$ nebo jeho degradačního produktu, jako je 1,1,2,2-tetrafluorethan (Y), $[M + Y]^+$ připojených k **CyMe₄-BTBP** kovalentní vazbou. Při vyšších dávkách byly zastoupeny adukty s BK-1 i jeho degradačním produktem 1,1,2,2-tetrafluorethanem $[M + Y + X]^+$. HPLC-MS spektrum je zobrazeno na Obr. 13. S rostoucí dávkou je z něj patrný také pokles koncentrace **CyMe₄-BTBP** a nárůst počtu vznikajících sekundárních aduktů a degradačních produktů.



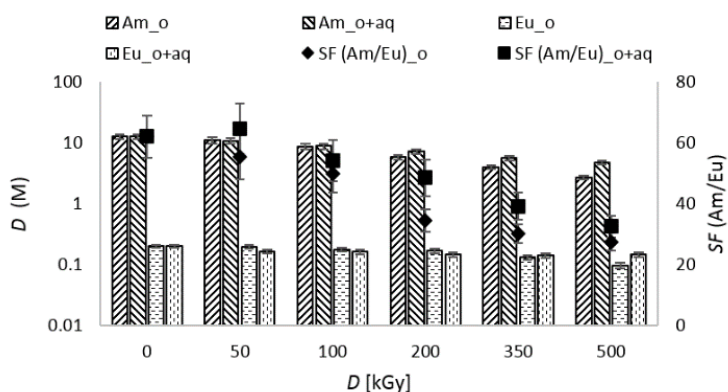
Obr. 13: HPLC-MS chromatogram znázorňující systém s **CyMe₄-BTBP** v BK1 při ozaření různými dávkami (50–150 kGy). Pík s $m/z = 535,48$ představuje zbytkovou koncentraci **CyMe₄-BTBP**, ostatní píky reprezentují degradační produkty a adukty. Organická fáze před ozařováním se skládala z 0,001 mol/L **CyMe₄-BTBP** v BK-1 a byla ozařována v kontaktu s 1 mol/L HNO_3 .

Zajímavých výsledků bylo dosaženo i v **CyMe₄-BTPhen**, který byl v kontaktu s 1 mol/L HNO_3 . Při dávce 50 kGy bylo přítomno pouze 1 % extrakčního činidla, tedy ani přítomnost 1 mol/L HNO_3 během ozařování neměla kýžený efekt. Přesto tento systém dokázal extrahovat studované kovy až do dávky 200 kGy, přičemž smysluplná seprace z hlediska hodnot D byla až do dávky 150 kGy. V neozařených systémech byly hodnoty $D_{\text{Am}} \approx 142$, $D_{\text{Eu}} \approx 0,6$ a $SF_{\text{Am/Eu}} \approx 237$. Tyto hodnoty klesly na $D_{\text{Am}} \approx 0,13$, $D_{\text{Eu}} \approx 0,006$

a $SF_{Am/Eu} \approx 21$ při dávce 200 kGy. Obdobně jako v prvním případě byla navržena struktura primárních produktů/aduktů radiolýzy se schopností extrahovat a sekundárních produktů bez extrakčních vlastností nebo pouze s minimálními, které vznikají od dávek v rozmezí 50-100 kGy a v důsledku toho dochází k poklesu hodnot distribučních koeficientů.

Z výsledků získaných se systémy r-SANEX lze usoudit, že radiolytická stabilita systémů s BK-1 je výrazně nižší než například u oktan-1-olu. Podobně jako u jiných dříve studovaných extrakčních systémů jsou systémy stabilnější vůči záření, pokud byla organická fáze ozařována v kontaktu s vodným roztokem HNO_3 (neplatí pro FS-13). Druhý rozdíl se zmíněným FS-13 je, že rozdělovací koeficienty všech kovů a separační faktory rychle klesají s rostoucí absorbovanou dávkou. Systémy s **CyMe₄-BTPPhen** byly schopné extrahovat Am(III), Eu(III) a Cm(III) i přesto, že neobsahovaly žádný původní ligand. Vysvětlením může být, že primární radiolytické produkty/adukty jsou také schopny do určité míry extrahovat cílené radionuklidy.

V (*Publikace VII*) bylo studováno chování systému CHALMEX po ozáření urychlenými elektrony do dávky 500 kGy při různých teplotách (15–45 °C). V případě ozáření samotné organické fáze *D*-hodnoty obou zkoumaných radionuklidů klesaly s rostoucí dávkou a teplotou. V Grafu 11 jsou pro představu zobrazeny hodnoty *D* a $SF_{Am/Eu}$ v závislosti na dávce pro 45 °C.



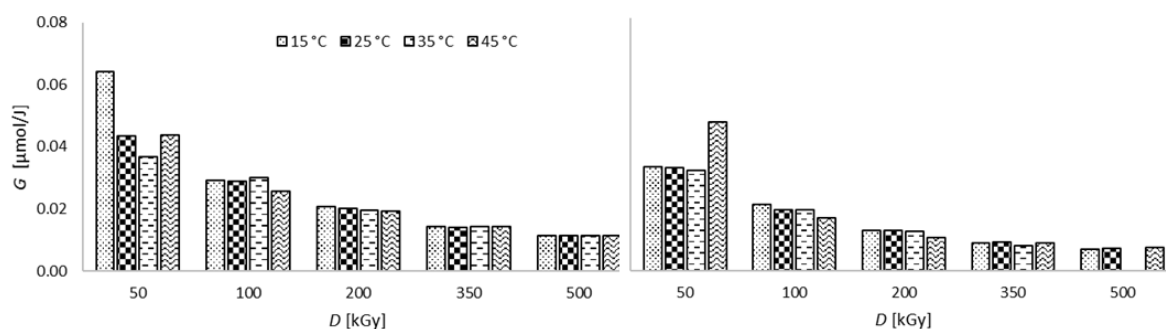
Graf 11: Závislost hodnot *D* a $SF_{Am/Eu}$ na dávce při 45 °C pro CHALMEX systém (10 mmol/L **CyMe₄-BTBP** v 70%_{obj} FS-13 a 30%_{obj} TBP + 4 mol/L HNO_3). o – ozářena pouze organická fáze; o+aq – ozářena organická fáze v přítomnosti vodné (4 mol/L HNO_3).

Pokles u Am(III) byl několikrát vyšší než u Eu(III). V důsledku toho se s rostoucí dávkou snižovala selektivita systému a hodnoty $SF_{Am/Eu}$ klesaly. Pokud byla organická fáze v kontaktu s vodnou fází během ozařování (4 mol/L HNO_3), tak se pokles D_{Am} a D_{Eu} snížil. Největší rozdíl v hodnotách D_{Am} byl při 15 °C a dávce 500 kGy: $D_{Am_o} \approx 2,1$

a $D_{Am_{o+aq}} \approx 9,5$. Zkoumaný systém byl stabilnější ve srovnání se systémy s oktan-1-olem nebo BK-1.

Dále byla organická fáze ozářena v přítomnosti 2, 4 a 8 mol/L HNO_3 . Byl pozorován neočekávaný trend. V přítomnosti nejkonzentrovanejší HNO_3 byly D -hodnoty několikanásobně nižší než u 2 a 4M HNO_3 a pokles s rostoucí absorbovanou dávkou byl významnější. Sestupný trend je pozorován také pro 4 mol/L HNO_3 . V případě 2M HNO_3 byl trend opačný a rozdělovací koeficienty rostly s rostoucí dávkou, jak tomu bylo v systému s **CyMe₄-BTPhen** v FS-13.

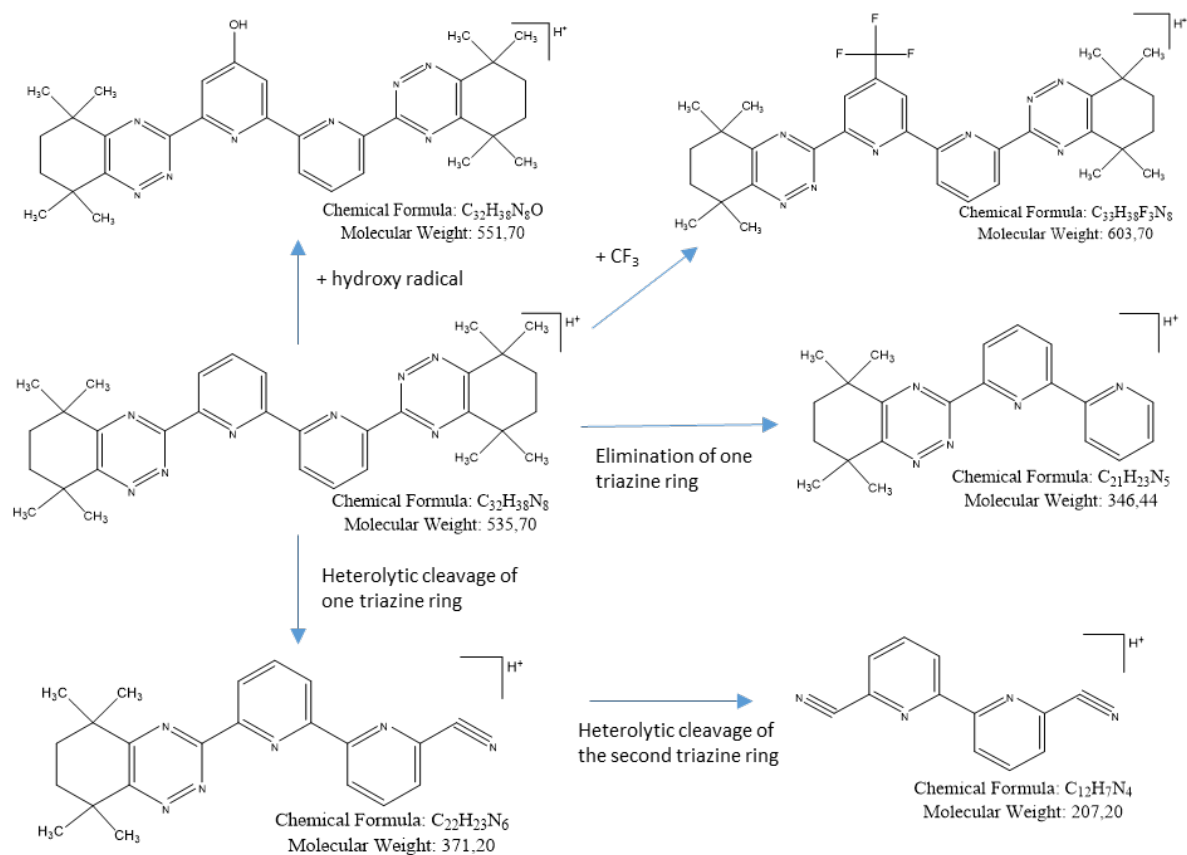
Pro vysvětlení těchto zjištění byly stanoveny zbytkové koncentrace **CyMe₄-BTBP** a také radiačně-chemické výtěžky. Zbytkové koncentrace činidel byly přibližně stejné pro různé teploty a totožné dávky záření a vyšší, pokud byla organická fáze v kontaktování s vodnou fází během ozařování. Ze zbytkových hodnot byly vypočítány hodnoty radiačně chemického výtěžku G . G -hodnoty klesají s rostoucími dávkami. Vypočtené hodnoty jsou v Grafu 12. To je v souladu se skutečností, že se snižuje koncentrace **CyMe₄-BTBP** vlivem radiolýzy. Pokud byla organická fáze CHALMEX procesu ozařovaná v kontaktu s HNO_3 , tak i hodnoty radiačně chemických výtěžků byly nižší. Pokud se zamyslíme nad hodnotami radiačně-chemického výtěžku a jeho ovlivněním teplotou, můžeme říci, že byl potvrzen očekávatelný výsledek. Radiolytické procesy probíhají při energiích mnohonásobně vyšších, než je energie tepelného pohybu molekul a/nebo energie potřebná k rozbití vazeb v extrakčních sloučeninách, což se odrazilo minimální závislostí na teplotě.



Graf 12: Závislost radiačně-chemického výtěžku G na dávce v kGy při různých teplotách pro systém CHALMEX (10 mmol/L **CyMe₄-BTBP** v 70%_{obj} FS-13 a 30%_{obj} TBP). Graf A nalevo (ozářena jen organická fáze), graf B napravo (ozářena organická fáze v kontaktu s 4 mol/L HNO_3).

Teoretické hodnoty D vypočtené ze zbytkových koncentrací podporují závěr, že některé produkty/produkty radiolytické degradace vzniklé při ozařování jsou rovněž účinnými

extrakčními činidly Am(III) a Eu(III). Vybrané struktury aduktů a degradačních produktů, určených na základě dat z MS a NMR jsou zobrazeny na Obr. 14.



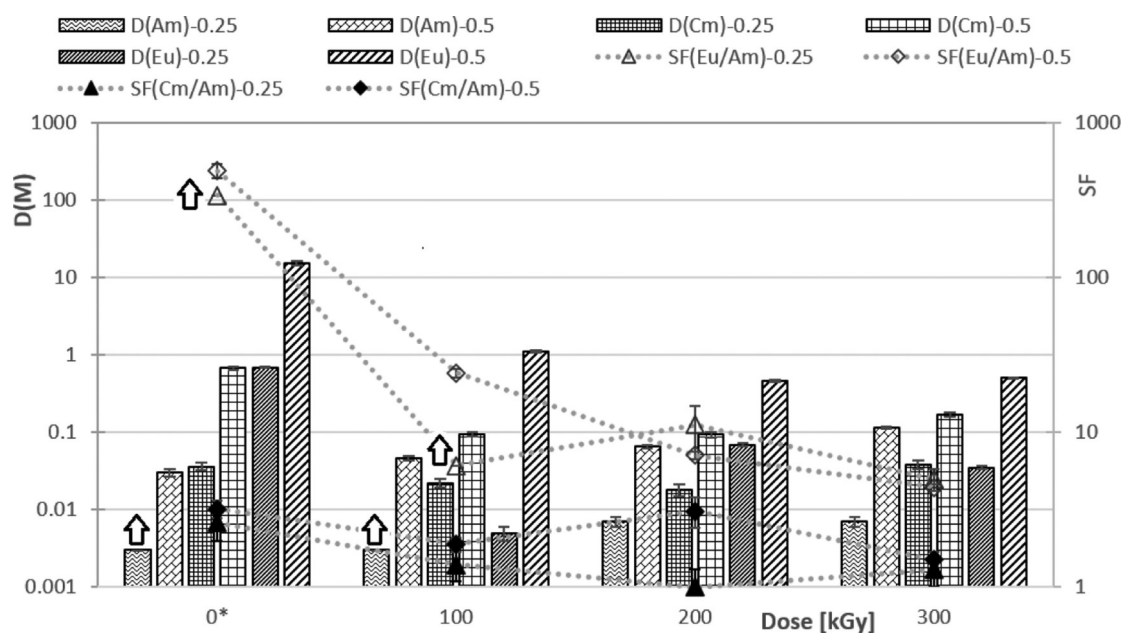
Obr. 14: Navrhované struktury hlavních produktů a aduktů radiolýzy **CyMe₄-BTBP** v CHALMEX procesu (10 mmol/L **CyMe₄-BTBP** v 70%_{obj} FS-13 a 30%_{obj} TBP).

Bylo určeno, že hlavní adukty jsou tvořeny hydroxylací nebo přenosem skupiny CF_3 na molekulu **CyMe₄-BTBP**. Další degradační produkty byly vytvořeny eliminací triazinového kruhu nebo jeho odštěpením. CHALMEX systém se prokázal stabilním a byly vyhodnoceny faktory, na kterých závisí jeho stabilita vůči účinkům ionizujícího záření. Hodnoty distribučních koeficientů, zbytkové koncentrace **CyMe₄-BTBP** i hodnoty radiačně chemických výtěžků potvrdily, že i CHALMEX systém je stabilnější v případě, že je organická fáze ozařovaná v kontaktu s vodnou fází.

Poslední z vybraných výsledků (*Publikace IV*) se týkají i-SANEX systému, který byl ozářen ve dvou uspořádáních – bez přítomnosti organické fáze a v její přítomnosti, vždy pro dvě různé koncentrace kyseliny dusičné (0,25 mol/L a 0,5 mol/L HNO_3). Po ozáření byly stanoveny degradační produkty a adukty maskovacího činidla **(SO₃H)₂-BTPhen** a dále extrakční (maskovací) vlastnosti ozářených systémů. V systémech, kdy byla ozářena pouze vodná fáze, hodnoty D_{Am} rostly s rostoucí dávkou.

I při dávce 300 kGy byly hodnoty D_{Am} a D_{Eu} nižší než u blanků. Z toho můžeme usoudit, že bylo stále přítomné dostatečné množství maskovacího činidla nebo jeho aduktů schopných zadržet kovů ve vodné fázi.

Podrobněji se zaměříme na systém, ve kterém byla ozářena vodná fáze v přítomnosti organické fáze. Získané výsledky byly porovnány s výsledky ozařování pouze vodné fáze. Cílem bylo zjistit, zda přítomnost organické fáze během ozařování může zvýšit radiolytickou stabilitu studovaného systému vůči gama záření i u i-SANEX systému. Bylo ukázáno, že ionizující záření má výrazně menší vliv na systém, když je organická fáze (0,2 mol/L TODGA v 5 %_{obj} oktan-1-ol v kerosinu) přítomna během ozařování. I když jsou D -hodnoty méně ovlivněny zářením, trendy hodnot SF jsou podobné jako u systému ozářeného v nepřítomnosti organické fáze. $SF_{Eu/Am}$ klesla z hodnoty $SF_{Eu/Am} > 337$ pro neozařený systém v 0,25 mol/L HNO_3 na $SF_{Eu/Am} \approx 5,0$ při dávce 300 kGy a z $SF_{Eu/Am} \approx 486$ na $SF_{Eu/Am} \approx 4,4$ v 0,5 mol/L HNO_3 (opět neozařená vs. při dávce 300 kGy). Hodnoty $SF_{Cm/Am}$ byly v rozmezí 1,4–1,9 pro obě koncentrace HNO_3 . I hodnoty $SF_{Cm/Am}$ klesají při vyšších dávkách. Data jsou graficky znázorněna v Grafu 12.



Graf 12: Extrakce Am(III), Cm(III) a Eu(III) z 0,25 mol/L nebo 0,5 mol/L HNO_3 do TODGA (0,2 mol/L v 5 %_{obj} oktan-1-ol v kerosinu) v přítomnosti $(PhSO_3H)_2-BTPPhen$ (0,01 mol/L) ve vodné fázi jako funkce absorbované dávky; vodná fáze byla ozářena v kontaktu s organickou fází, doba kontaktování fází: 60 minut při 1800 min^{-1} .

Při maximální dávce 300 kGy je hodnota D_{Am} ozářeném vzorku v kontaktu s organickou fází o více než jeden řád nižší ve srovnání s hodnotou D_{Am} získanou po ozáření v nepřítomnosti organické fáze ($D_{Am} \approx 0,115$ vs. $D_{Am} \approx 6,7$). Zvyšující se hodnoty D_{Am}

a D_{Eu} a výsledný pokles $SF_{Eu/Am}$ ilustrují ztrátu selektivity systému. Tato zjištění souhlasí s výsledky publikovanými v (Peterman, 2016) (kde rozdělovací koeficienty pro Am(III) a Eu(III) zůstávají téměř konstantní pro absorbovanou dávku v rozmezí od 0 do 174 kGy). Lze tedy předpokládat, že **(PhSO₃H)₂-BTPhen** je při ozařování v přítomnosti organické fáze podobně stabilní jako maskovací činidla **(PhSO₃H)₂-BTP** a **(PhSO₃H)₂-BTBP**. (Galán, 2014; Horne, 2019)

Současně byla zkoumána vzájemná separace Am(III) a Cm(III) ve studovaném systému. Trendy v separaci Am(III) a Cm(III) byly podobné jako pro separaci Am(III) a Eu(III). Rozdělovací koeficienty Cm(III) sledují nárůst hodnot D_{Am} s absorbovanou dávkou. Hodnoty D_{Cm} zůstávají téměř konstantní, když je vodná fáze ozařována v kontaktu s organickou fází. Pro neozářený systém byl $SF_{Cm/Am} \approx 3,2$. S rostoucími dávkami se $SF_{Cm/Am}$ přiblížil k 1. Opět to lze přičíst poklesu koncentrace **(PhSO₃H)₂-BTPhen** během ozařování.

Z výsledků získaných pro i-SANEX systémy lze usoudit, že rychlost radiolýzy **(PhSO₃H)₂-BTPhen** významně závisí na koncentraci HNO₃ (trojnásobné zvýšení degradace pozorované u 0,25 mol/L HNO₃ ve srovnání s 0,5 mol/L HNO₃). Dále výsledky potvrdily pozitivní vliv (radioprotektivní účinek) přítomnosti organické fáze (0,2 mol/L TODGA v 5 obj. % oktán-1-olu v kerosinu) na radiační stabilitu **(PhSO₃H)₂-BTPhen**. V takových systémech nejenže hodnoty D_{Am} klesají pomaleji, ale také je v mnohem větší míře udržena selektivita separace Am(III) a Eu(III).

4.5 Výuka témat radiochemie a jaderné energetiky

Nyní se zaměříme na poslední část habilitační práce, tj. vzdělávání a osvětu v rámci jaderné chemie a energetiky. Začneme od nižšího školství a (*Publikace XIV*). Výroba energie a zhodnocení jednotlivých zdrojů je součástí rámcových vzdělávacích programů (RVP) pro základní i středoškolské vzdělávání. Tématika jaderné energetiky zároveň vhodně pokrývá mezipředmětové vztahy mezi chemií a fyzikou ve vzdělávací oblasti Člověk a příroda a téma je dále akcentováno v průřezovém tématu environmentální výchova. V rámci studia má být podle RVP realizovaná i mediální výchova pomocí již zmíněných průřezových témat. Žáci mají získat dovednost hodnotit obsah mediálního sdělení a interpretovat jej, vhodnou prací s textem můžeme zároveň rozvíjet i kritické myšlení žáků.

Jak vyplývá například z publikací Koerner (2014) nebo Bauera (2018), je třeba s principy produkce, klady, ale i zápory jaderné energetiky seznamovat veřejnost, protože v jejím povědomí stále přetrvává mnoho miskoncepcí, mýtů a polopravd. Velmi vhodnou událostí, na které by žáci zlepšovali dovednost hodnotit obsah mediálního sdělení a interpretovat jej, se jeví radiální havárie v japonské Fukušimě, neboť téma bylo a stále je častým předmětem mediálních sdělení. Toto téma bylo zpracováno do publikace (*Publikace XIV*). V článku byly představeny dvě vzájemně se propojující výukové aktivity – práce a interpretace titulků článků z portálu *idnes.cz* a *blesk.cz* (z roku 2011) a učební text s doplňujícími otázkami ve formě rozhovoru. Ukázka titulků je na Obr. 15. Tyto výukové aktivity mají sloužit k seznámení žáků s tématem radiální havárie a poskytují pedagogům konkrétní postup, jak toto téma ve výuce pojmout a vést žáky k tomu, aby o tématu uvažovali v souvislostech (např. porovnáním s hodnotami přirozené radioaktivity) a snížil se tak počet miskoncepcí a polopravd o jaderné energii kolujících mezi veřejností.



Obr. 15: Ukázka titulků ze serveru *blesk.cz*.

Specializované jaderné obory se dlouhodobě potýkají s nedostatkem odborných pracovníků. (Němec, 2021) Jednou z evropských iniciativ, která se snaží situaci zlepšit, je série projektů CINCH, stručně představených dříve. Projekty se zaměřují na zlepšení vzdělávání v oblasti radiochemie a jaderné chemie včetně podchycení zájmu o tyto vědní obory již u středoškolských žáků. V rámci tohoto projektu byl vytvořen a pilotován i kurz MOOC (Massive Open Online Course, název bývá volně překládaný do českého jazyka jako *hromadný otevřený online kurz*). Kurz nazvaný „*Essential radiochemistry for society*“ je zdarma přístupný pro všechny zájemce z celého světa a autor habilitační práce se spolupodílel na tvorbě modulu „*Reprocessing of spent fuel*“. Celý proces začal přípravou

témat, stanovení výukových cílů pro jednotlivé části, určení osvojených znalostí a dovedností účastníků včetně kritérií splnění cílů. Poté následovala příprava podkladů, nahrávání videí (na půdě Politecnico di Milano) a finalizace studijních materiálů. Každý modul obsahuje videa (ukázka na Obr. 16), infografiky, články, průběžné kvízy, doplňující odkazy na zajímavé stránky pro zájemce a závěrečný test.



Obr. 16: Ukázka části videa „Mining of uranium ore and its milling“.

Cílovou skupinou zmíněného MOOCu jsou bakalářští studenti přírodních věd a technických oborů. V (*Publikace XV*) jsou shrnuty výsledky první pilotáže celého kurzu, které se zúčastnilo přes 200 zájemců z 20 různých zemí. Z detailnější zpětné vazby byly vyhodnoceny získané znalosti (nejen formou testu, ale i subjektivních tvrzení „osvojil jsem si dostatečné znalosti, abych toto téma dokázal vysvětlit dalším lidem“/„rozumím hlavním tématům a obecným situacím s ním spojených“ nebo „znám pouze některá z hlavních témat“), náročná témata a části (např. téma zpracované do podoby infografiky u náročnějších témat, příliš hutné texty s přemírou odborné terminologie, nebo nedostatečně vysvětlené termíny), a v neposlední řadě kladné ohlasy (např. pestrost materiálů, kvalita videí, průběžné kvízy na ověření pochopení a aplikací znalostí). Závěrem lze konstatovat, že navržený kurz je efektivní a uživatelsky zajímavý, a byla zdůrazněna potřeba vhodné propagace kurzu.

V současné době běží již třetí ročník, pořádají se popularizační přednášky a MOOC kurz je průběžně promován mezi potenciálními účastníky. V České republice se o něm mohli posluchači během podzimu 2022 dozvědět např. během *Sjezdu chemických společností* (6.9.2022, Olomouc), *Chemické kavárny* (21.9.2022, Brno, pořádá Přírodovědecká fakulta

Masarykovy univerzity) nebo semináře *Chemie na ČVUT* (11.11.2022, Praha). Témata MOOCu jsou představena v Tab. 11 a kurz je možné dohledat a prohlédnout si na adrese:

https://www.pok.polimi.it/courses/course-v1:Polimi+ERS101+2022_M8/about

Tab. 11: Představení témat kurzu MOOC „*Essential radiochemistry for society*“.

Week 1	Radiochemistry for the environment
	Natural radioactivity
	Radioactivity from anthropogenic activities
	Environmental remediation
Week 2	Radiochemistry for health
	Nuclear medicine
	Sterilization by ionizing radiation
Week 3	Radiochemistry for industry
	Tracer technology
	Radiation processing
Week 4	Radiochemistry for nuclear energy
	Reprocessing of spent fuel
	Confinement and waste management
	Decommissioning of nuclear/industrial plants
Week 5	Radiochemistry for society
	Cultural heritage
	Nuclear forensics and proliferation

5 Závěr a vize

Habilitační práce předkládá přehled charakterizace různých extrakčních systémů na bázi 1,2,4-triazin-3-ylu určených pro separaci trojmocných lanthanoidů a minoritních aktinoidů. Studovaná oblast je důležitá z hlediska přepracování ozářeného jaderného paliva a koncepce *Partitioning & Transmutation* (Separace a transmutace).

V rámci testování modifikovaných extrakčních činidel byly získány nové poznatky o jejich chování v závislosti na struktuře, ale nebyly překonány limity referenčního činidla CyMe₄-BTBP. V případě CyMe₄-DPPZ byly dosaženy horší výsledky než u srovnávacího CyMe₄-BTPPhen. Přesto získané výsledky z testování nových činidel přinesly nové poznatky o vztahu struktury extrakčního činidla a rozpouštědel na výsledky separace. Při studiu polárních rozpouštědel se jako perspektivní prokázaly 3-methylcyklohexanon a BK-1 (bis(2,2,3,3-tetrafluorprop-1-yl)ester kyseliny uhličitě), které byly dále podrobeny studiu radiační stability. Výrazně lepší radiační stabilitu ale prokázaly systémy s rozpouštědlem FS-13 (trifluormehylsulfon), ať už jako jediné rozpouštědlo v systému r-SANEX, nebo společně s TBP v systému CHALMEX. Při ozařování se obecně jevíly stabilnější systémy, ve kterých byly během ozařování přítomny obě fáze. Stabilita (SO₃H)₂-BTPPhen byla obdobná jako pro analogické sulfonované BTP a BTPB systémy a radiolýza byla více potlačena v přítomnosti koncentrovanější kyseliny HNO₃.

V systémech s pevnými extrahenty byl detailně zkoumán vliv použité kyseliny a jejich vlastností na extrakční vlastnosti systému. Byly posouzeny vlastnosti Fefol-BTPPhen ve dvou extrakčních uspořádáních – v systému kapalina-kapalina a kapalina-pevná fáze. Ve druhém zmíněném systému bylo dosaženo výrazně účinnějších separací. Přítomnost fenolových skupin ve struktuře činidla se prokázala jako nežádoucí z hlediska posunu elektronové hustoty. U r-SANEX systému s CyMe₄-BTPPhen v cyklohexanonu a CHALMEX systému byly stanoveny termodynamické a kinetické veličiny charakterizující extrakci Am(III), Eu(III), popř. Cm(III). Z hlediska vzájemné separace minoritních aktinoidů bylo dosaženo maximálních hodnot separačních faktorů v systému s CyMe₄-BTPPhen v BK-1 ($SF_{Am/Cm} \approx 6$).

Na základě dostupných dat a společenských potřeb byla zdůrazněna nezbytnost systematického vzdělávání v jaderné chemii, radiochemii a jaderné energetice, včetně

motivování již žáků středních škol, a představeny konkrétní nástroje moderního vzdělávání – cílící jak na přírodovědně, tak i humanitně orientované žáky a studenty i širší veřejnost.

V komentáři k publikacím byly nastíněny možné směry dalšího výzkumu a dílčí otázky u různých pozorovaných jevů, na které doposud nejsou známy jednoznačné odpovědi. Jistě by si tyto jevy zasloužily plnohodnotné objasnění. Např. u pevných extrahentů objasnit efekt magnetických nanočástic Fe_2O_3 na výsledky extrakce, nebo u ozářeného $\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen}$ v FS-13 určit degradační produkty/adukty, které mají výrazně lepší extrakční vlastnosti než mateřská molekula. Samostatná zmínka patří syntéze degradačních produktů a aduktů vznikajících vlivem radiolýzy. Některé z nich byly určeny a jsou v diskutovaných publikacích uvedeny. Vzhledem ke složitosti celého procesu se vede o této problematice široká diskuse od doby řešení projektu SACSESS. Ověření jejich extrakčních vlastností a určení, ovlivňují chování extrakčních systémů, přinese další důležité poznatky.

V poslední době byla *N*-donorová extrakční činidla na bázi 1,2,4-triazin-3-ylu testována také pro schopnost separovat vybrané d-kovy v rámci kvalifikačních prací studentů (Fišerová, 2022; Holas, 2021) nebo s využitím *N,N*-diethyl-*N'*-benzoylthiomocoviny a dalších extrakčních sloučenin probíhá výzkum separace vybraných platinových kovů z vyhořelého jaderného paliva v rámci řešení projektu FREDMANS (Holas, 2022; Janeček, 2022). Jedním z nich je například rhodium. Nejenom že se získá nový zdroj tohoto platinového kovu (dražší než platina nebo paladium a zároveň v přírodě jeden z nejvzácnějších kovů) vznikajícího z uranu jako štěpný produkt, ale jeho využití např. v katalyzátorech přinese finanční prostředky na pokrytí části nákladů souvisejícím s přepracováním vyhořelého jaderného paliva.

Závěrem lze říci, že získané poznatky o extrakčních systémech a jejich stabilitě významně rozšířily znalosti v oblasti hydrochemických procesů SANEX a CHALMEX. Ty mohou být využity při přepracování vyhořelého jaderného paliva, zvýšení bezpečnosti procesů a při uzavírání jaderného palivového cyklu. Pokud se podaří jaderný palivový cyklus uzavřít a vyřešit složitou problematiku nakládání s vyhořelým jaderným palivem, z očí veřejnosti se tak vytratí jedna z největších slabin produkce energie z jádra. Reaktory III+ a IV. generace pak dokážou splnit náročné požadavky na udržitelný rozvoj, ekonomiku provozu a maximální bezpečnost, která nabyla po událostech poslední doby na ještě větší důležitosti.

6 Veličiny charakterizující extrakční systémy

Extrakce v systému kapalina-kapalina je metoda používaná pro separaci vybraných látek z roztoku. V uspořádání kapalina-kapalina bývá jedna z fází vodná, která obsahuje extrahované skupiny látek. Druhá fáze – organická, ideálně nemísitelná s vodnou fází, pak obsahuje extrakční činidlo. Toto uspořádání se může i lišit, jak bylo uvedeno v práci. Během kontaktování obou fází pak dochází k přechodu látek mezi fázemi a k ustanovení rovnováhy. Pro vyhodnocení extrakčního systému používáme následující veličiny. Zdroje pro kapitolu jsou (Rydberg, 2004) a (Poole, 2020).

Rozdělovací koeficient, D_M (také nazývaný rozdělovací poměr, distribuční poměr, distribuční koeficient) je definován jako

$$D_M = \frac{c_{M,org}}{c_{M,aq}} \approx \frac{I_{org}}{I_{aq}},$$

kde $c_{M,org}$ a $c_{M,aq}$ jsou celkové analytické koncentrace studovaného kovu v organické, resp. vodné fázi. I_{org} a I_{aq} jsou četnosti impulzů naměřené ve vzorcích organické, nebo vodné fáze.

Separační faktor, $SF_{M1/M2}$, dvou kovů (M_1 a M_2) je další důležitá veličina dána vztahem

$$SF_{M1/M2} = \frac{D_{M1}}{D_{M2}},$$

ve kterém D_{M1} a D_{M2} představují již definované rozdělovací koeficienty. Hodnoty separačního faktoru jsou důležitým ukazatelem selektivity extrakčního systému.

Dalším popsaným systémem je **extrakce na pevné fázi**. V tomto případě je komplexující (extrahující) extrakční činidlo chemicky vázána k pevné matici, která je pak v kontaktu s vodnou fází.

Pro vyhodnocení těchto systémů se používá **hmotnostní rozdělovací koeficient**, D_{wM} :

$$D_{wM} = \frac{c_{M,st} - c_{M,aq}}{c_{M,aq}} \cdot \frac{V}{m} \approx \frac{I_{st} - I_{aq}}{I_{aq}} \cdot \frac{V}{m},$$

kde $c_{M,st}$ a $c_{M,aq}$ jsou celkové analytické koncentrace sledovaného iontu kovu ve vodné fázi před (standard), resp. vodné fázi po kontaktování, V je objem vodné fáze a m je hmotnost

extrahentu (včetně matrice). I_{st} a I_{aq} jsou četnosti impulzů naměřené ve vzorcích standardu a vodné fáze. Jednotka hmotnostního rozdělovacího koeficientu používaná v habilitační práci je vždy mL/g. **Separční faktor**, $SF_{M1/M2}$, je definován jako

$$SF_{M1/M2} = \frac{D_{wM1}}{D_{wM2}},$$

ve kterém D_{wM1} a D_{wM2} představují již definované hmotnostní rozdělovací koeficienty separovaných látek. Pro popis rychlosti (a účinnosti) extrakce studovaných kovů může být využito **procento extrakce**, %E. To je dáno vztahem

$$\%E = \frac{100 \cdot D}{1 + D},$$

kde D je rozdělovací koeficient separované látky.

Pro **charakterizaci soustav po ozáření** urychlenými elektrony, nebo γ -zářením byla na základě znalosti zbytkové koncentrace extrakčního činidla vypočtena *teoretická hodnota rozdělovacího koeficientu*, D_{teo} , která je definována pro extrahované sloučeniny s dvěma molekulami extrakčního činidla jako:

$$D_{teo} = \frac{D_0}{c_0^2} \cdot c_{zust}^2,$$

kde D_0 je distribuční koeficient kovu pro neozářený vzorek, c_0 je počáteční látková koncentrace extrakčního činidla a c_{zust} je jeho koncentrace stanovená při dané dávce. Druhou veličinou, která popisuje chování systémů při ozařování, je **radiálně-chemický výtěžek**, G . Ten je vypočítán ze vztahu

$$G = \frac{c_0 - c_{zust}}{D \cdot \rho},$$

kde D je distribuční koeficient pro neozářený vzorek, c_0 je počáteční látková koncentrace extrakčního činidla, c_{zust} je jeho koncentrace stanovená při dané dávce, D je hodnota absorbované dávky a ρ je hustota organické fáze (rozpouštědla).

7 Zkratky a symboly

A-CINCH	Augmented Cooperation In Education and Training in Nuclear and RadioChemistry
ACSEPT	Actinide Recycling by Separation and Transmutation
ADS	Accelerator Driven Systems
An(III)	Trojmocné aktinoidy
BK-1	bis(2,2,3,3-tetrafluorprop-1-yl)ester kyseliny uhličité
BTBP	6,6'-bis(1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridin
BTP	2,6-bis(1,2,4-triazin-3-yl)-pyridin
BTPhen	2,9-bis(1,2,4-triazin-3-yl)-fenanthrolin
ČR	Česká republika
DIAMEX	Diamide extraction
D_M nebo D	Rozdělovací koeficient iontu kovu M (nebo absorbovaná dávka)
DMDOHEMA	Dimethyldioktylhexaethoxymalonamid
D_{wM} nebo D_w	Hmotnostní rozdělovací koeficient iontu kovu M
EK	Evropská komise
EU	Evropská unie
EUROPART	European Research Program for the Partitioning of Minor Actinides from High Active Wastes Issuing the Reprocessing of Spent Nuclear Fuels
FREDMANS	Fuel Recycle and Experimentally Demonstrated Manufacturing of Advanced Nuclear Solutions for Safety
FS-13	Trifluormehylsulfon
GANEX	Group Actinide Extraction
GENIORS	GEN IV Integrated Oxide Fuels Recycling Strategies
HPLC	High-performance liquid chromatography
CHALMEX	The CHALMers grouped actinide EXtraction
Ln(III)	Trojmocné lanthanoidy

MEET-CINCH	A Modular European Education and Training Concept In Nuclear and Radio Chemistry
MNP	Magnetic nanoparticles
MOOC	Massive Open Online Course
MOX	Mixed Oxide
MS	Mass spektrometry
NEWPART	A European Research Programme for Minor Actinide Partitioning within the 4 th Framework Programme
P&T	Partitioning and Transmutation
PARTNEW	A European Research Programme for Minor Actinide Partitioning within the 5 th Framework Programme
PS	Polystyren
PUREX	Plutonium Uranium Redox Extraction Radiochemistry
SANEX	Selective Actinide Extraction
1c-SANEX	1-Cycle Selective Actinide Extraction
i-SANEX	Innovative Selective Actinide Extraction
r-SANEX	Regular Selective Actinide Extraction
RVP	Rámcový vzdělávací program
SACSESS	Safety of Actinide Separation Processes
SF	Separáční faktor
SGS	Studentská grantová soutěž
SMR	Small Modular Reactor
SÚRAO	Správa úložišť radioaktivních odpadů
TALSPEAK	Trivalent Actinide from Lanthanide Separation by Phosphorus-reagent Extraction from Aqueous Komplexes
TBP	Tributylfosfát
TODGA	<i>N,N,N',N'</i> -tetra(n-oktyl)diglykolamid
UNEX	Universal Extraction Process

8 Systematické názvy činidel

Označení v textu	Název
Cy ₅ -O-Me ₄ -BTBP	6,6'-bis(5,5,7,7-tetramethyl-5,7-dihydrofuro[3,4-e]-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridin
Cy ₅ -S-Me ₄ -BTBP	6,6'-bis(5,5,7,7-tetramethyl-5,7-dihydrothieno[3,4-e]-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridin
CyMe ₄ -BTBP	6,6'-bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzo-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridin
CyMe ₄ -BTPhen	2,9-bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydrobenzo-1,2,4-triazin-3-yl)-fenanthrolin
CyMe ₄ -DPPZ	3,6-bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydrobenzo-1,2,4-triazin-3-yl)dipyridofenazin
CyMe ₄ -BTPhen-SiO ₂	5-(4-hydroxyfenyl)-2,9-bis-(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydrobenzo-1,2,4-triazin-3-yl)-fenanthrolin kovalentně vázaný k matici SiO ₂
CyMe ₄ -BTPhen-SiO ₂ -Fe ₂ O ₃	5-(4-hydroxyfenyl)-2,9-bis-(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydrobenzo-1,2,4-triazin-3-yl)-fenanthrolin kovalentně vázaný k matici SiO ₂ (s magnetickými částicemi Fe ₂ O ₃)
Fenol-BTPhen	2,9-bis(5,6-bis-(4-hydroxyfenyl)-1,2,4-triazin-3-yl)-fenanthrolin
Fenol-BTPhen-SiO ₂	2,9-bis-(5,6-bis-(4-hydroxyfenyl)-1,2,4-triazin-3-yl)-fenanthrolin kovalentně vázaný k matici SiO ₂
Fenol-BTPhen-SiO ₂ -Fe ₂ O ₃	2,9-bis(5,6-bis-(4-hydroxyfenyl)-1,2,4-triazin-3-yl)-fenanthrolin kovalentně vázaný k matici SiO ₂ (s magnetickými částicemi Fe ₂ O ₃)
MeCyMe ₄ -BTBP	4,4'-dimethyl-6,6'-bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydrobenzo-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridin

<i>t</i> -BuCyMe ₄ -BTBP	4,4'-di- <i>t</i> -butyl-6,6'-bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydrobenzo-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridin
(CyMe ₄ -BTPPhen-PS) _n	5-(4-vinylfenyl)-2,9-bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydrobenzo-1,2,4-triazin-3-yl)-fenanthrolin kovalentně vázaný k matrici z polystyrenu
(PhSO ₃ H) ₂ -BTPPhen	3,3',3'',3'''-[3-(1,10-fenanthrolin-2,9-diyl)-1,2,4-triazine-5,5,6,6,-tetrayl]tetrabenzensulfonová kyselina

9 Literatura a zdroje

- (Acsept, 2022) Actinide reCycling by SEparation and Transmutation. *CORDIS EU research results* [online]. [cit. 2022-12-27].
Dostupné z: <https://cordis.europa.eu/project/id/211267>.
- (Afsar, 2014) AFSAR, A., HARWOOD, L. M., HUDSON, M. J., DISTLER, P., JOHN J.: Effective separation of Am(III) and Eu(III) from HNO₃ solutions using CyMe₄-BTPhen-functionalized silica-coated magnetic nanoparticles. *Chemical Communications*. 2014, 50 (95), 15082–15085.
- (Afsar, 2017-1) AFSAR, A., COWELL, J., DISTLER, P., HARWOOD, L. M., JOHN J., WESTWOOD, J.: Synthesis of Novel BTPhen-functionalized Silica-coated Magnetic Nanoparticles for Separating Trivalent Actinides and Lanthanides. *Synlett*, 2017, 28, 2795–2799.
- (Afsar, 2017-2) A. Afsar, P. Distler, L. M. Harwood, J. John, J. Westwood: Extraction of minor actinides, lanthanides and other fission products by silica-immobilized BTBP/BTPhen ligands. *Chemical Communications*, 2017, 53, 4010–4013.
- (Aneheim, 2010) ANEHEIM, E., EKBERG, CH., FERMVİK, A., FOREMAN, M. R. S. J., RETEGAN, T., SKARNEMARK, G. A.: TBP/BTBP-based GANEX Separation Process. Part 1: Feasibility. *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2010, 28, 437–458.
- (Aneheim, 2011) ANEHEIM, E., EKBERG, C., FERMVİK, A., FOREMAN, M. R. ST J., GRÜNER, B., HÁJKOVÁ, Z., KVIČALOVÁ, M.: A TBP/BTBP-based GANEX separation process – Part 2: Ageing, hydrolytic and radiolytic stability. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2011, 29, 157–175.
- (Baisden, 2011) BAISDEN, P. A., ATKINS-DUFFIN, C. E.: *Handbook of Nuclear Chemistry*, Second Edition, 2011. Springer, vol. 7, 2797–2835.
- (Bauer, 2018) BAUER, M. W., GYLSTORFF S., BERGMANN MADSEN, E., MEJLGAARD, N.: The Fukushima Accident and Public Perceptions About Nuclear Power Around the Globe – A Challenge & Response. *Environmental Communication*, 2018, 13, 505–526.
- (Bourg, 2015) BOURG, S., GEIST, A., NARBUTT, J.: SACSESS – the EURATOM FP7 Project on Actinide Separation from Spent Nuclear Fuels. *Nukleonika*, 2015, 60, 809–814.
- (Carrott, 2023) CARROTT, M. J., MAHER, C. J., MASON, C., SARFIELD, M. J., WHITTAKER, D., TAYLOR, R. J.: Experimental Test of a Process Upset in the EURO-GANEX Process and Spectroscopic Study of the Product. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2023, 41, 88–117.

- (CVVM, 2021) Veřejnost o jaderné energetice – červenec 2021. *Centrum pro výzkum veřejného mínění* [online]. [cit. 2022-12-20]. Dostupné z: https://cvvm.soc.cas.cz/media/com_form2content/documents/c2/a5472/f9/oe211119b.pdf.
- (Díaz-Torres, 2011) DÍAZ-TORRES, R., ALVAREZ, S.: Coordinating ability of anions and solvents towards transition metals and lanthanides. *Dalton Transactions*, 2011, 40, 10742–10750.
- (Dohnálková, 2022) DOHNÁLKOVÁ, M.: Projekt hlubinného úložiště vyhořelého jaderného paliva v České republice I. *Časopis stavebnictví* [online]. [cit. 2022-12-20]. Dostupné z: <https://www.casopisstavebnictvi.cz/clanky-projekt-hlubinneho-uloziste-vyhoreleho-jaderneho-paliva-v-ceske-republice-i.html>.
- (EDUII, 2022) Nový jaderný zdroj v lokalitě Dukovany. *ČEZ* [online]. [cit. 2022-12-10]. Dostupné z: <https://www.cez.cz/cs/o-cez/vyrobnizdroje/jaderna-energetika/jaderna-energetika-v-ceske-republice/nove-jaderna-zdroje/nove-dukovany>.
- (Ekberg, 2010) EKBERG, CH., ANEHEIM, E., FERMVIK, A., FOREMAN, M., LÖFSTRÖM-ENGDAHL, E., RETEGAN, T., SPENDLIKOVA, I.: Thermodynamics of Dissolution for Bis(triazine)-Bipyridine-Class Ligands in Different Diluents and Its Reflection on Extraction. *Journal of Chemical and Engineering Data*. 2010, 55, 5133–5137.
- (Energostat, 2022) *Podíly zdrojů na výrobě energie*. OEnergetice.Cz [online]. [cit. 2022-12-27]. Dostupné z: <http://oenergetice.cz/energostat/>.
- (ETEII, 2022) V Temelíně vznikne prostor pro malé modulární reaktory. *ČEZ* [online]. [cit. 2022-12-27]. Dostupné z: <https://www.cez.cz/cs/pro-media/tiskove-zpravy/v-temeline-vznikne-prostor-pro-male-modularni-reaktory-156986>
- (Euroatom, 2001) *Partitioning and Transmutation: Towards an Easing of the Nuclear Waste Management Problem*. European Commission, Community Research. EUROATOM, Luxembourg, 2001.
- (Fermvik, 2009-1) FERMIK, A., BERTHON, L., EKBERG, CH., ENGLUND, S., RETEGAN, T., ZORZ, N.: Radiolysis of solvents containing C5-BTBP: Identification of degradation products and their dependence on absorbed dose and dose rate. *Dalton Transactions*. 2009, 6421–6430.
- (Fermvik, 2009-2) FERMIK, A., EKBERG, CH., ENGLUND, S., FOREMAN, M. R. S. J., MODOLO, G., RETEGAN, T., SKARNEMARK, G.: Influence of dose rate on the radiolytic stability of a BTBP solvent for actinide(III)/lanthanide(III) separation. *Radiochimica Acta*, 2009, 97, 319–324.
- (Fišerová, 2022) FIŠEROVÁ, S.: *Techniky separace vybraných radionuklidů ze skupiny d-kovů extrakčními metodami z přírodních i umělých vzorků*. 2022. Bakalářská práce. FJFI ČVUT v Praze. Vedoucí práce Petr Distler.

- (Fredmans, 2022) Fuel Recycle and Experimentally Demonstrated Manufacturing of Advanced Nuclear Solutions for Safety. CORDIS EU Research Results [online]. [cit. 2022-12-15]. Dostupné z: <https://cordis.europa.eu/project/id/101060800>
- (Galán, 2014) GALÁN, H., MUNZEL, D., NUÑEZ, A., MÜLLICH, U., COBOS, J., GEIST, A.: Stability and Recyclability of SO₃-Ph-BTP for i-SANEX Process Development. Proceedings of the International Solvent Extraction Conference (ISEC 2014), 2014, 137–143.
- (Geist, 2006) GEIST, A., HILL, C., MODOLO, G., FOREMAN, M. R. S. J., WEIGL, M., GOMPPER, K., HUDSON, M. J.: 6,6'-Bis-(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzo[1,2,4]triazin-3-yl)[2,2']bipyridine, an Effective Extracting Agent for the Separation of Americium(III) and Currium(III) from the Lanthanides. *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2006, 24, 463–483.
- (Geniors, 2022) Turning spent nuclear fuel into a resource. GENIORS. [online]. [cit. 2022-12-26]. Dostupné z: <https://www.geniors.eu/about-geniors/>.
- (Herbelin, 1996) HERBELIN, A. L., WESTALL, J. C., FITEQ, L.: *A Computer Programm for Determination of Chemical Equilibrium Constants from Experimental Data, Version 3.2, Report 96-01*. 1996, Corvallis, Oregon, Department of Chemistry, Oregon State University.
- (Higginson, 2015) Higginson, M., Marsden, O., Thompson, P., Livens, F., Heath, S.: Separation of americium from complex radioactive mixtures using a BTPPhen extraction chromatography resin. *Reactive and Functional Polymers*, 2015, 91-92, 93–99.
- (Holas, 2021) HOLAS, O.: *Studium separace vybraných d-kovů s využitím CyMe₄-TPhen*. 2021. Výzkumný úkol. FJFI ČVUT v Praze. Vedoucí práce Petr Distler.
- (Holas, 2022) HOLAS, O.: *Separace vybraných d-kovů z radioaktivních odpadů*. 2022. Aktuálně řešená diplomová práce, předpokládaný rok obhájení: 2023. FJFI ČVUT v Praze. Vedoucí práce Petr Distler.
- (Horne, 2019) HORNE, G. P., MEZYK, S. P., MOULTON, N., PELLER, J. R., GEIST, A.: Time-Resolved and Steady-State Irradiation of Hydrophilic Sulfonated Bis-triazinyl-(bi)pyridines – Modelling Radiolytic Degradation. *Dalton Transactions*, 2019, 48, 4547–4554.
- (Hudson, 2006) HUDSON, M. J., BOUCHER, C. E., BRAEKERS, D., DESREUX, J. F., DREW, M. G. B., FOREMAN, M. R. ST J., HARWOOD, L. M., HILL, C., MADIC, C., MARKEN, F., YOUNGS, T. G. A.: New bis(triazinyl) pyridines for selective extraction of americium(iii). *New Journal of Chemistry*, 2006, 30, 1171–1183.
- (IAEA, 2004) *Implications of Partitioning and Transmutation in Radioactive Waste Management: Technical Reports Series No. 435*. Vienna, Austria: IAEA in Austria, December 2004.

- (Janeček, 2022) JANEČEK, F.: Získávání vybraných d-prvků při přepracování vyhořelého jaderného paliva. Aktuálně řešená bakalářská práce, předpokládaný rok obhájení: 2023. FJFI ČVUT v Praze. Vedoucí práce Petr Distler.
- (Koerner, 2014) KOERNER, C. L.: Media, fear, and nuclear energy: A case study. *The Social Science Journal*, 2014, 51, 240–249.
- (Lewis, 2011) LEWIS, F. W., HARWOOD, L. M., HUDSON, M. J., DREW, M. G. B., DESREUX, J. F., VIDICK, G., BOUSLIMANI, N., MODOLO, G., WILDEN, A., SYPULA, M., VU, T.-H., SIMONIN, J.-P. Highly Efficient Separation of Actinides from Lanthanides by a Phenanthroline-Derived Bis-Triazine Ligand. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133, 13093–13102.
- (Lewis, 2018) LEWIS, F. W., HARWOOD, L. M., HUDSON, M. J., AFSAR, A., LAVENTINE, D. M., ŠŤASTNÁ, K., JOHN, J., DISTLER, P.: Separation of the Minor Actinides Americium(III) and Curium(III) by Hydrophobic and Hydrophilic BTPPhen Ligands: Exploiting Differences in Their Rates of Extraction and Effective Separations at Equilibrium. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2018, 36(2), 115–135.
- (Löfström-Engdahl, 2014) Löfström-Engdahl, E., Aneheim, E., Ekberg, Ch., Foreman, M., Halleröd, J., Skarnemark, G.: Extraction thermodynamics of Am(III) and Eu(III) using CyMe₄-BTBP in various organic diluents. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2014, 76, 64–69.
- (Madic, 2004) MADIC, C., HUDSON, M. J.: European EUROPART Integrated Project on Actinide Partitioning. In *Booklet of Abstracts Actinide and Fission Product Partitioning & Transmutation*, Eighth Information Exchange Meeting, Las Vegas, Nevada, USA 9-11 November 2004.
- (Magnusson, 2009) MAGNUSSON, D., CHRISTIANSEN, B., FOREMAN, M. R. S., GEIST, A., GLATZ, J.-P., MALMBECK, R., MODOLO, G., SERRANO-PURROY, D., SOREL, C.: Demonstration of a SANEX Process in Centrifugal Contactors Using the CyMe₄-BTBP Molecule on a Genuine Fuel Solution. *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2009, 27, 97–106.
- (Maksimov, 1996) MAKSIMOV, B. N., BARABANOV, B. G., SERUSHKIN, I. L.: Industrial Fluororganic Products, Khimia: St. Petersburg, 1996.
- (Mincher, 2010) MINCHER, B. J., MODOLO, G., MEZYK, P. S.: Review: The effects of radiation chemistry on solvent extraction 4: Separation of the trivalent actinides and considerations for radiation-resistant solvent systems. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2010, 28, 415–436.
- (Modolo, 2012) MODOLO, G., WILDEN, A., GEIST, A., MAGNUSSON, D., MALMBECK, R.: A Review of the Demonstration of Innovative Solvent Extraction Processes for the Recovery of Trivalent Minor Actinides from PUREX Raffinate. *Radiochimica Acta*, 2012, 100, 715–725.

- (NEA, 2011) *Trends towards Sustainability in the Nuclear Fuel Cycle*, NEA No. 6980, 2011, ISBN 978-92-64-16810-7, OECD-NEA.
- (Němec, 2021) NĚMEC, M., DISTLER, P., JOHN, J.: Projekt CINCH: Již 12 let spolupráce ve vzdělávání v jaderné chemii napříč Evropou. *Jaderná energie/Jadrová energia*. 2021, 2, 67(4), 32–35.
- [Nilsson, 2007] NILSSON, M.; NASH, K. L.: Review Article: A Review of the Development and Operational Characteristics of the TALSPEAK Process. *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2007, 25, 665–701.
- (OECD-NEA, 2016) OECD-NEA, ZZ-HATSCHES-20. Database for radiochemical modelling. <https://www.oecd-nea.org/tools/abstract/detail/nea-2010> (accessed May 1, 2016).
- (Panak, 2013) PANAK, P., GEIST, A.: Complexation and Extraction of Trivalent Actinides and Lanthanides. *Chemical Reviews - American Chemical Society*, 2013, 113 (2), 1199–1236.
- (Peterman, 2016) PETERMAN, D., GEIST, A., MINCHER, B., MODOLO, G., GALÁN, M. H., OLSON, L., MCDOWELL, R.: Performance of an i-SANEX System Based on a Water-Soluble BTP under Continuous Irradiation in a γ -Radiolysis Test Loop. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55, 10427–10435.
- (Pioro, 2013) PIORO, I., KIRILLOV, P.: Generation IV nuclear reactors as a basis for future electricity production in the world. *Materials and Processes for Energy: Communicating Current Research and Technological Developments*, 2013, 818–830.
- (Retegan, 2007) RETEGAN, T., EKBERG, CH., ENGLUND, S., FOREMAN, M., SKARNEMARK, G.: The behaviour of organic solvents containing C5-BTBP and CyMe₄-BTBP at low irradiation doses. *Radiochimica Acta*. 2007, 95, 637–642.
- (Reuters, 2022) EU parliament backs labelling gas and nuclear investments as green. Reuters [online]. [cit. 2022-12-01]. Dostupné z: <https://www.reuters.com/business/sustainable-business/eu-parliament-vote-green-gas-nuclear-rules-2022-07-06/>.
- (Poole, 2020) POOLE, C. F.: *Liquid-Phase Extraction. Handbooks in Separation Science*, Elsevier, 2020, dostupné online z: <https://www.sciencedirect.com/book/9780128169117/liquid-phase-extraction>.
- (Rydberg, 2004) RYDBERG, J., COX, M., MUSIKAS, C., CHOPPIN, G. R.: *Solvent Extraction Principles and Practice*. Second Edition, Revised and Expanded. New York: Marcel Dekker, Inc., 2004.
- (Salvatores, 2011) SALVATORES, M., PALMIOTTI, G. Radioactive Waste Partitioning and Transmutation Within Advanced Fuel Cycles: Achievements and Challenges. *Prog. Part. Nucl. Phys.*, 2011, 66, 144–166.

- (Serrano-Purroy, 2005) SERRANO-PURROY, D., BARON, P., CHRISTIANSEN, B., MALMBECK, R., SOREL, C., GLATZ, J.-P.: Recovery of minor actinides from HLLW using the DIAMEX process. *Radiochimica Acta*, 2005, 93, 351–355.
- (SGS, 2022) Studentská grantová soutěž. České vysoké učení technické v Praze. [online]. [cit. 2022-12-26]. Dostupné z <https://sgs.cvut.cz/>.
- (SÚRAO, 2022) Vše o Hlubinném úložišti na jednom místě. SÚRAO [online]. [cit. 2022-12-20]. Dostupné z: <https://www.surao.cz/hlubinne-uloziste/>.
- (Thermo-Chimie, 2015) THERMO-CHIMIE. <https://www.thermochimie-tdb.com>, version applicative 4.3.0 (accessed October 8, 2015).
- (Treybal, 1955) TREYBAL, R. E.: *Mass-Transfer Operations*. McGraw-Hill, Book company, INC., 1955, New York, 78–90.
- (Trumm, 2011) Trumm, S., Geist, A., Panak, P. J., Fanghänel, T.: An Improved Hydrolytically-Stable Bis-Triazinyl-Pyridine (BTP) for Selective Actinide Extraction. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2011, 29, 213–229.