

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA JADERNÁ A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÁ
Katedra jaderné chemie

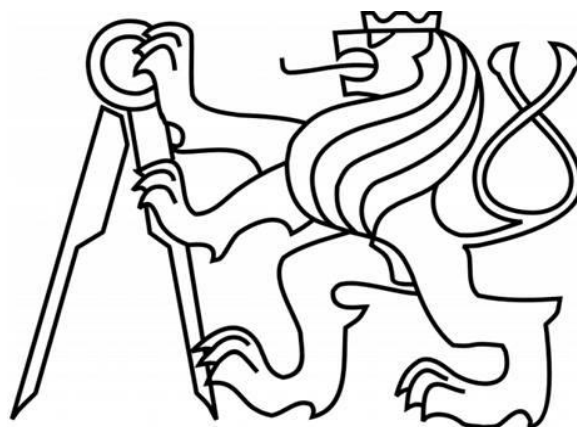
**Charakteristika vlastností extrakčních systémů využívajících hydrofilních
maskovacích činidel při extrakci do TODGA
při separaci minoritních aktinoidů a lanthanoidů**

Diplomová práce 2020

Autor: Bc. Jan Šebesta

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

Konzultant: prof. Ing. Jan John, CSc.



CZECH TECHNICAL UNIVERSITY IN PRAGUE

FACULTY OF NUCLEAR SCIENCES AND PHYSICAL ENGINEERING
Department of Nuclear Chemistry

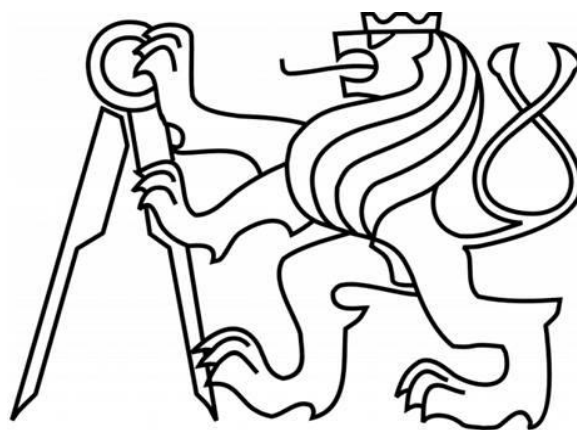
**Characteristics of extraction systems based on hydrophilic masking agents –
TODGA intended for minor actinoids and lanthanoids separation**

Master's Thesis 2020

Author: Bc. Jan Šebesta

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

Consultant: prof. Ing. Jan John, CSc.



Prohlášení

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracoval samostatně a že jsem uvedl veškeré použité informační zdroje v souladu s Metodickým pokynem o dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací.

V Praze, 12. srpna 2020

.....

Jan Šebesta

Název práce: Charakteristika vlastností extrakčních systémů využívajících hydrofilních maskovacích činidel při extrakci do TODGA při separaci minoritních aktinoidů a lanthanoidů

Autor: Bc. Jan Šebesta

Obor: Jaderná Chemie

Druh práce: Diplomová práce

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

Konzultant: prof. Ing. Jan John, CSc.

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

Abstrakt:

V diplomové práci byly metodou kapalinové extrakce zkoumány vlastnosti systémů, které jsou součástí i-SANEX procesu. i-SANEX proces je uplatněn při separaci minoritních aktinoidů od lanthanoidů během přepracování ozářeného jaderného paliva.

Byly zkoumány termodynamické, kinetické a separační vlastnosti systémů s hydrofilními sulfonovanými maskovacími činidly TS-BTP a TS-BTBP. Bylo zjištěno, že separační faktor, stejně tak rozdělovací poměry klesají s rostoucí teplotou při extrakci Am^{3+} a Eu^{3+} *N*-donorovým extrakčním činidlem TODGA do organické fáze. Ve všech případech byla změna entropie a změna entalpie záporná. Pro extrakci Eu^{3+} byl rovněž určen kinetický model řídicí reakce.

Základem dalších experimentů bylo ozáření extrakčních systémů různými dávkami urychlenými elektrony o střední energii 3,5 MeV za účelem simulace radiační zátěže, které budou tyto systémy vystaveny během přepracování ozářeného jaderného paliva. Tímto způsobem byly ozářeny dva druhy systémů. První obsahoval pouze 0,35M HNO_3 , ve které bylo přítomno 18 mM maskovacího činidla, zatímco v druhém systému byla rovněž přítomna organická fáze

0,2 M TODGA/5% oktan-1-ol v kerosenu. V závislosti na absorbovaných dávkách (0, 50, 100, 150, 200 a 300 kGy), teplotě a složení ozařovaného systému byly vyhodnoceny separační vlastnosti jednotlivých systémů. U ozářených systémů byla dále metodou HPLC-ESI-MS studována zbytková koncentrace maskovacích činidel ve vodné fázi.

Klíčová slova:

i-SANEX proces, BTP, BTBP, kapalinová extrakce, separace, minoritní aktinoidy, lanthanoidy, maskovací činidla, TODGA

Title: Characteristics of extraction systems based on hydrophilic masking agents – TODGA intended for minor actinoids and lanthanoids separation

Author: Bc. Jan Šebesta

Branch: Nuclear Chemistry

Type of thesis: Master's thesis

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

Consultant: prof. Ing. Jan John, CSc.

Czech Technical University in Prague
Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering
Department of Nuclear Chemistry

Abstract:

The master thesis is focused on liquid extraction approach in order to separate trivalent actinoids from lanthanoids in i-SANEX process as TS-BTP and TS-BTBP masking agents present in aqueous phase in combination with *N*-donor TODGA ligand present in organic phase are used to enhance distribution ratios. The effect of temperature on kinetics extraction of An(III) and Ln(III) ions was studied as well as thermodynamic parameters of such systems. Decrease in separation factors values and distribution ratios was observed with raising temperature. Whereas both change of entropy and change of enthalpy remained negative. Further, kinetics models of Eu³⁺ uptake are discussed.

Latter study embraces distribution ratios and separation factors dependency on temperature and absorbed dose. Moreover, irradiated extraction systems were subjected to analysis via HPLC-ESI-MS so as to obtain analytic concentration of both masking and extracting agent.

Key words:

i-SANEX process, BTP, BTBP, Liquid Extraction, Separation, Minor Actinoids, Lanthanoids, Masking Agents, TODGA

Osnova

1	Úvod a cíl práce.....	8
2	Teoretická část.....	10
2.1	Současný stav energetiky v ČR a hlavní trendy jejího vývoje	10
2.2	Jaderné palivo a jeho složení	13
2.3	Radiotoxicita ozářeného jaderného paliva.....	16
2.4	Zpracování ozářeného jaderného paliva	17
2.5	Principy technologických postupů přepracování ozářeného jaderného paliva.....	19
2.6	<i>N</i> -donorové ligandy užívané v SANEX procesech	38
2.7	Minoritní aktinoidy.....	41
2.8	Kapalinová extrakce	41
2.9	Kinetické modely, aktivační energie a termodynamické veličiny.....	42
3	Experimentální část	47
3.1	Zařízení a aparatura	47
3.2	Použité chemikálie.....	47
3.3	Pracovní postup	47
3.4	Příprava aparatury pro ozáření extrakčních systémů.....	52
4	Výsledky a diskuze.....	55
4.1	Kinetická měření.....	55
4.2	Termodynamická měření	62
4.3	Určení kinetického modelu řídicí reakce extrakce Eu^{3+}	72
4.4	Separční výsledky systémů ozářených elektrony	76
4.4	Hmotnostní spektrometrie	89
4.5	HPLC analýza.....	91
4.6	Změny relativní koncentrace maskovacích činidel.....	92
5	Závěr.....	97
6	Reference.....	102
7	Seznam Obrázků	107
8	Seznam Tabulek	109
9	Seznam zkratk a symbolů.....	110

1 Úvod a cíl práce

V dnešní době je světový podíl elektrické energie vyrobené v jaderných reaktorech zhruba 11 %. S 11 % je energie z jaderných reaktorů čtvrtým nejrozšířenějším zdrojem energie, v závěsu za uhelnými, větrnými a vodními elektrárnami. Takzvaná jaderná energie, získávaná v jaderných reaktorech především štěpením ^{235}U , je relativně bezpečným, levným a spolehlivým zdrojem elektrické energie s velmi nízkou produkcí skleníkových plynů. Nevýhodou ozářeného jaderného paliva, který v těchto reaktorech vzniká, je potřeba jeho uchování ve speciálních podmínkách kvůli produkci tepelné energie v kombinaci s jeho radiotoxicitou. [1], [2], [3]

V ozářeném palivu lehkovodních reaktorů je velmi široké zastoupení prvků. Většina hmotnostních procent je tvořena uranem, významný hmotnostní podíl rovněž přísluší plutoniu a produktům štěpení, mezi kterými se na dlouhodobé radiotoxicitě podílí největší měrou ^{129}I a ^{99}Tc . Zhruba 0,1 hm. % připadá na minoritní aktinoidy. Mezi minoritní aktinoidy, zodpovědné za dlouhodobou radiotoxicitu ozářeného jaderného paliva, se řadí především americium, curium a neptunium. [4]

Pokud je ozářené jaderné palivo po vyjmutí z reaktoru skladováno za stálého chlazení, a následně uloženo do hlubinného uložště, jedná se o otevřený palivový cyklus. Opakem je uzavřený palivový cyklus, jehož základem je přepracování ozářeného jaderného paliva. Porovnáme-li důležité aspekty při výrobě jaderné energie mezi uzavřeným a otevřeným cyklem za předpokladu, že oba cykly vyrobí stejné množství energie, pak hlavní výhody přepracování ozářeného jaderného paliva jsou: snížení produkce skleníkových plynů, atmosférického znečištění a znečištění vody. Nejvýznamnější faktorem je ovšem snížení objemu vysoce radioaktivního odpadu, kterého je v otevřených cyklech generováno 3,4× více. Je nutné však dodat, že současně roste objem sekundárních odpadů. Dalším negativem uzavřeného palivového cyklu je výrazný nárůst nákladů na přípravu paliva. [2]

V této diplomové práci jsou zprvu uvedeny kapitoly, ve kterých je věnována pozornost stavu energetiky v České republice a úloze jaderné energetiky. Zároveň jsou přiblíženy základní aspekty jaderných paliv, jejich zpracování a uložení. Větší detail je následně věnován postupům rafinace ozářeného jaderného paliva metodami PUREX, 1c-SANEX, r-SANEX a i-SANEX. U i-SANEX procesu jsou dále přiblíženy jednotlivé složky tohoto systému, zaměřeného na separaci

minoritních aktinoidů od lanthanoidů. V praktické části je obsažen výzkum, ve kterém byla simulována část i-SANEX procesu. Konkrétně byla studována separace minoritních aktinoidů, které jsou zde reprezentovány Am^{3+} (u některých experimentů společně s Cm^{3+}), a lanthanoidů, reprezentovaných Eu^{3+} , metodou kapalinové extrakce s využitím *N*-donorového extrakčního činidla, TODGA rozpuštěného v organické fázi, za přítomnosti maskovacího činidla TS-BTBP, nebo TS-BTP ve vodném roztoku HNO_3 .

Nejprve byly studovány neozářené systémy. Konkrétně jejich kinetické a termodynamické vlastnosti, společně se separačními výsledky reprezentovaných formou rozdělovacích poměrů, resp. separačních faktorů dříve zmíněných kovů. Následně byl v těchto systémech zkoumán vliv dávky na separační výsledky. Simulace radiačního pole byla provedena pomocí urychlených elektronů. U ozářených systémů byly rovněž metodou HPLC-ESI-MS zkoumány změny analytické koncentrace vzniklé radiolýzou maskovacích činidel přítomných ve vodné fázi.

Hlavním cílem diplomové práce bylo prohloubení znalostí o extrakčních systémech založených na činidlech obsahujících dusíkové donorové atomy (BTP, BTBP, TODGA) určených pro separaci trojmocných lanthanoidů od minoritních aktinoidů.

Pro dosažení hlavního cíle byly stanoveny následující dílčí cíle:

1. V teoretické části vymezit pojmy od jaderné energetiky obecně až po popis extrakčních systémů používaných při přepracování ozářeného jaderného paliva.
2. Charakterizovat chování testovaných i-SANEX systémů z hlediska kinetiky a termodynamiky.
3. Navrhnout a sestrojít termostatované experimentální zařízení pro ozařování vzorků za různých teplot.
4. Určit účinek udělené dávky studovaným extrakčním systémům při různých podmínkách (teplota a přítomnost organické fáze během ozařování).
5. Porovnat extrakční výsledky při různých dávkách se stanovenými koncentracemi činidel po ozařování.

2 Teoretická část

2.1 Současný stav energetiky v ČR a hlavní trendy jejího vývoje v následujících desetiletích

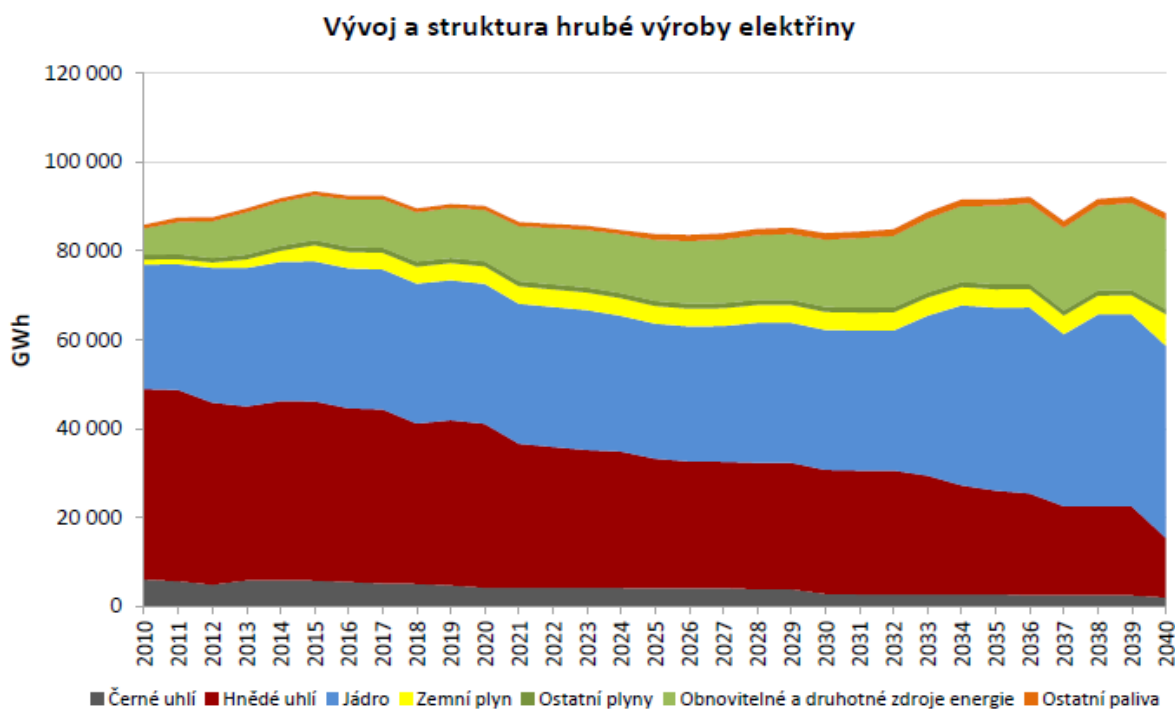
Současný stav energetiky v ČR je kombinací mnoha faktorů. Mezi ty nejdůležitější můžeme řadit historický vývoj energetického mixu na území ČR, politické závazky vůči nadnárodním organizacím, umístění ČR v rámci střední Evropy, či ekonomické výsledky v posledních desetiletích.

V závislosti na těchto faktorech jsou státní energetické koncepce (SEK) jednotlivých států, a to nejen v rámci Evropské unie, značně rozdílné. V poslední verzi SEK, které publikovalo Ministerstvo průmyslu a obchodu v prosinci 2014, je pro českou energetiku a její vyhlídky do budoucna charakteristických několik bodů. [5]

V České republice je spotřeba primárních energetických zdrojů téměř z 50 % pokryta tuzemskými zdroji, což je v rámci EU, kde se průměr pohybuje na úrovni 40 %, velmi silná stránka české energetiky. Dovození energetická závislost, do které se řadí i jaderné palivo, nutně tedy tvoří zbylých 50 %. Česká republika je plně soběstačná při výrobě elektřiny a tepla a v roce 2018 byla 7. největším vývozcem elektrické energie na světě (hodnoceno dle hodnoty exportované elektrické energie). [6] Struktura energetických zdrojů je stabilní (v porovnání např. s Německem, Velkou Británií, ...), což je do jisté míry ovlivněno relativně pomalým nástupem obnovitelných zdrojů (větrných parků, fotovoltaiky či biomasy). Posledním výrazným skokovým ovlivněným energetického mixu bylo připojení jaderné elektrárny Temelín do energetické sítě v roce 2000. [5]

Důvodem vysokého čísla primárních energetických zdrojů je vysoké využití domácího hnědého a černého uhlí, jak znázorňuje Obr. 1. Tyto zdroje základního zatížení dodávají skoro polovinu elektrické energie a velkou část tepla prostřednictvím dálkového vytápění. Ačkoliv je uhelná energie velmi kontroverzní, především z pohledu ekologických aspektů, je v rámci SEK v plné míře nenahraditelná, a to z bezpečnostního i ekonomického hlediska. Z dlouhodobého hlediska je ovšem v rámci SEK znatelný pokles elektřiny vyrobené z tohoto zdroje. Pokles je v daném období relativně plynulý a dá se očekávat, že vzhledem k investicím do uhelných elektráren, budou zbývající uhelné zásoby využity co nejefektivnějším a nejekologičtějším způsobem.

Přechod od uhelných zdrojů k *bezemisní* energetice by mohl dle SEK znamenat nárůst dovozní energetické závislosti až 70 % k roku 2040.

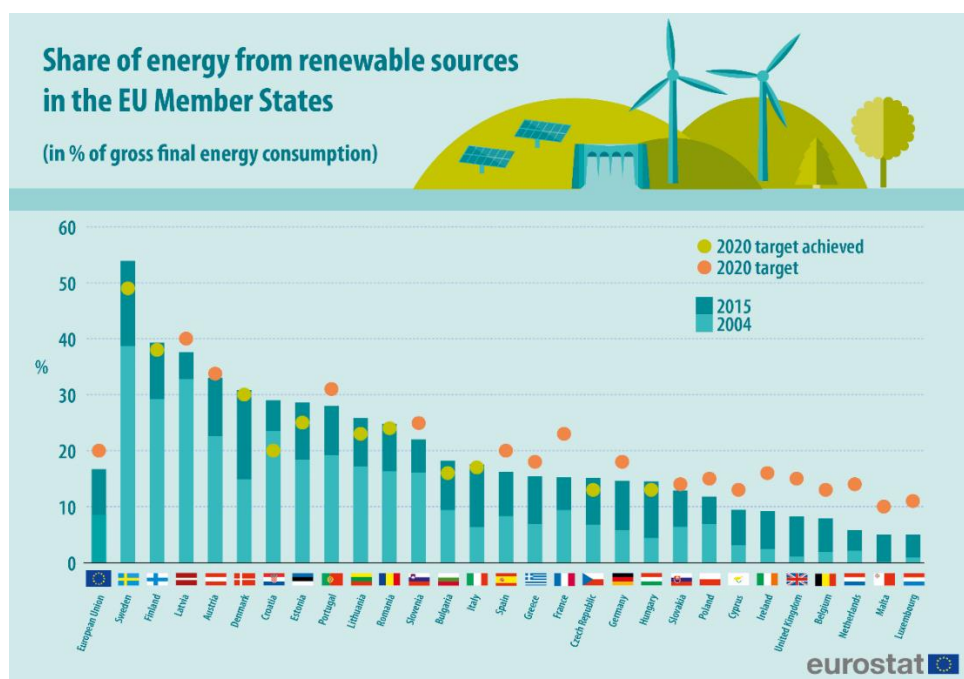


Obr. 1: Predikce struktury hrubé výroby elektřiny v ČR dle SEK

Jaderné zdroje v současné době dodávají přibližně 33 % vyráběné elektřiny. Některé přednosti jaderných elektráren (JE) již byly zmíněny v úvodu. Strategicky důležitou vlastností je vysoká koncentrace paliva, a tedy možnost, na rozdíl od ostatních zdrojů, vytvořit strategické zásoby až na několik let provozu. Volatilita cen paliva se při přepočtu do cen produkované elektrické energie projevuje výrazně méně, než je tomu u fosilních zdrojů, a je tedy lépe předvídatelná. V roce 2020 v České republice fungují dvě jaderné elektrárny v Dukovanech a Temelíně s celkovým instalovaným výkonem 4150 MW. Dle SEK, v závislosti na predikci bilance výroby a spotřeby, bude nutná dostavba dalších jaderných bloků s výrobou přibližně 20 TWh (JE Temelín ve svém rekordním roce 2017 vyrobila 16,5 TWh) do roku 2035 a prodloužení životnosti dukovanských bloků na 50 až 60 let (tzn. prodloužení životnosti do roku 2035, resp. 2045). To by mohlo do budoucna znamenat nárůst podílu jaderné energie na výrobě elektřiny až k hranici 50 % a do jisté míry tak nahradit významnou část uhelných zdrojů. Ke dni odevzdání diplomové práce se dle veřejných informací zdá být nejvíce reálný scénář dostavby jednoho bloku v Dukovanech o instalovaném výkonu 1200 MW. [7], [8]

Mezi další významný energetický zdroj se řadí zemní plyn, který je rovněž velmi využívaným médiem pro vytápění českých domácností, kde jeho podíl dosahuje 27 %. Pro své vlastnosti je plyn výhodný pro vykrývání špiček ve spotřebě, či nestabilitě provozu některých obnovitelných zdrojů. Budoucnost plynu je skloubení výroby elektřiny a tepla v tzv. kogeneračních jednotkách (zařízení pro kombinovanou výrobu tepla a elektrické energie), či mikrokogeneracích. Navýšení podílu plynu se očekává rovněž v dopravě, kde by v budoucnu mohl nahradit část kapalných paliv. Relativně velké množství plynu, které by pokrylo značnou část roční spotřeby, lze díky rozvinutému systému zásobníků na plyn, skladovat přímo na území České republiky. Dominantním dodavatelem plynu je Ruská federace, za kterou následuje Norsko a v poslední době se rovněž zvyšuje podíl ze spotových trhů v rámci EU.

Mezi obnovitelné zdroje energie (OZE) jsou řazeny: energie vody, větru, slunečního záření, pevné biomasy a bioplynu, energie okolního prostředí, geotermální energie a energie kapalných biopaliv. V roce 2010 byl podíl elektřiny z OZE na hrubé spotřebě elektřiny 8,3 %. Do roku 2020 se Česká republika zavázala zvýšit toto číslo na 13 % a tento dle mnohých odborníků ne příliš ambiciózní plán splnila již několik let před oním rokem 2020. I přes tento nárůst však Česká republika zůstává ve využití OZE ve druhé polovině v rámci EU, stejně tak je pod unijním průměrem využití OZE, jak demonstruje Obr. 2. [9]

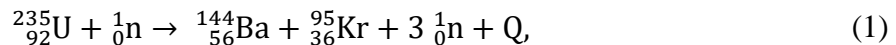


Obr. 2: Podíl OZE pro jednotlivé členské státy EU. [9]

2.2 Jaderné palivo a jeho složení

Složení neozářeného jaderného paliva se primárně odvíjí od typu jaderného reaktoru, pro které je palivo určeno. Složení palivových článků je po uvedení do provozu vlivem jaderných reakcí proměnné v čase, hlavními parametry těchto změn jsou složení neozářené fáze, stupeň ozáření (vyhoření), či výše zmíněný typ jaderného reaktoru. Necht' je modelovým příkladem lehkovodní palivový článek, určený pro lehkovodní reaktory (LWR), který před začátkem palivového cyklu obsahuje majoritní množství ^{238}U , které je obohaceno 3,5 – 5 % ^{235}U . [10]

Ozářené jaderné palivo je termín používaný pro jaderné palivo, ve kterém proběhly jaderné reakce vyvolané interakcí primárně s neutrony v aktivní zóně reaktoru. U nejrozšířenějších LWR je běžně používán tři až pětiletý palivový cyklus, během kterého je většina energie v reaktoru generována záchytem tepelného neutronu jádrem ^{235}U a jeho následným rozštěpením. Tento děj bývá v literatuře nejčastěji interpretován reakcí (1), ačkoliv je to jen jeden z několika reakčních kanálů.



kde Q je uvolněné teplo. [10]

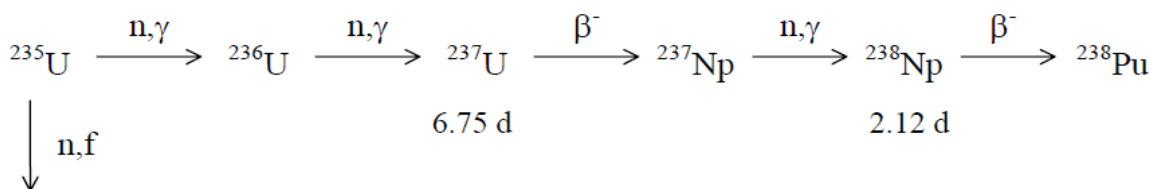
Z radiačně-chemického hlediska, lze radionuklidy, které jsou zodpovědné za radioaktivitu v ozářeném jaderném palivu rozdělit do dvou hlavních skupin: transurany (~ 1,1 hm.%) a produkty štěpení (> 4 hm.%). Detailnější hodnoty jsou zaznamenány v Tab. 1, která sumarizuje chemické složení ozářeného jaderného paliva, vyjmutého z LWR, a to jak pro UOX (Uranium Oxide), tak MOX (Mixed Oxide) palivo. Dále porovnává rozdíly mezi různým obohacením ^{235}U UOX paliva (4,2 %, resp. 3,5 %). Uvedené hodnoty odpovídají složení paliva, které bylo vyjmuté z reaktoru a chlazené po dobu pěti let. Za zmínku rovněž stojí fakt, že ~ 33 GWd/tHM je nejběžnější stupeň ozáření paliv určených pro LWR. [11]

Tab. 1: Přibližné složení ozářeného jaderného paliva [11]

Nuklid	Isotop (kg/GW _e /yr) 50 GWd/tHM	Prvek (kg/GW _e /yr) 50 GWd/tHM	Poločas přeměny (yr)	Isotopové složení v závislosti na ozáření (%)		
				UOX		MOX
Aktinoidy				33 GWd/tHM 3,5% ²³⁵ U	50 GWd/tHM 4,2% ²³⁵ U	43 GWd/tHM 8,2% Pu
²³⁴ U	5,2	20765	2,5×10 ⁵	0,03		
²³⁵ U	173,0		7,0×10 ⁸	0,8		
²³⁶ U	136,0		2,3×10 ⁷	0,7		
²³⁸ U	20424,0		4,5×10 ⁹	98,5		
²³⁷ Np	16,0	16,0	2,1×10 ⁶	100,0		
²³⁸ Pu	8,6	255	87,7	1,7	3,4	4,4
²³⁹ Pu	125,3		2,4×10 ⁴	58,8	49,1	37,4
²⁴⁰ Pu	71,2		6,6×10 ³	22,8	27,9	31,1
²⁴¹ Pu	30,3		14,3	11,7	11,9	14,5
²⁴² Pu	19,8		3,7×10 ⁵	5,0	7,8	12,6
²⁴¹ Am	11,6	16,4	432,7	72,6	66,4	61,2
²⁴³ Am	4,8		7,4×10 ³	27,2	33,6	38,8
²⁴³ Cm	0,01	1,7	29,1	1,3	0,6	1,5
²⁴⁴ Cm	1,5		18,1	92,9	91,5	86,8
²⁴⁵ Cm	0,1		8,5×10 ³	4,9	6,2	10,9
²⁴⁶ Cm	0,03		4,7×10 ³	0,8	1,7	0,7
Štěpné produkty				Aktivita (Bq/GW _e -yr)	Q-value (MeV)	
⁷⁹ Se	0,2	1,4	1,1×10 ⁶	2,4×10 ¹⁰	0,15	
⁹⁰ Sr	15,0	26,0	28,8	8,1×10 ¹⁶	0,55	
⁹³ Zr	23,1	117,8	2,1×10 ⁵	2,4×10 ¹²	0,03	
⁹⁹ Tc	26,6	26,6	1,5×10 ⁶	1,6×10 ¹³	0,29	
¹⁰⁷ Pd	7,5	14,6	6,5×10 ⁶	1,4×10 ¹¹	0,03	
¹²⁶ Sn	0,7	2,4	1,0×10 ⁵	7,4×10 ¹¹	0,38	
¹²⁹ I	5,8	7,1	1,6×10 ⁷	3,9×10 ¹⁰	0,19	
¹³⁵ Cs	12,5	85,7	2,3×10 ⁶	4,6×10 ¹¹	0,27	
¹³⁷ Cs	35,8		30,1	1,2×10 ¹⁷	1,18	

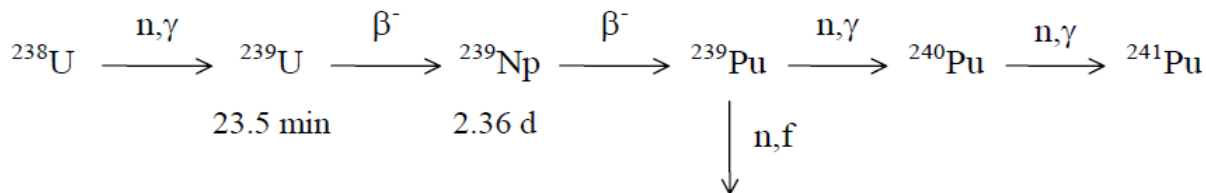
V průběhu palivového cyklu se značně mění koncentrace ^{235}U , která během palivové kampaně klesá až pod hodnotu 1 hm. %. ^{235}U má relativně velký účinný průřez pro štěpení tepelnými neutrony ($\sigma_f = 583$ b). S teplenými neutrony reaguje ve dvou reakčních kanálech, vizte Obr. 3. Vlivem štěpení ^{235}U (a ^{238}U , resp. ^{239}Pu) vzniká v reaktoru široká peleta prvků. Tyto štěpné fragmenty mívají nadbytek neutronů vzhledem k protonům, a proto většina těchto nuklidů vykazuje relativně krátký poločas přeměny, kterou se zpravidla přeměňují na stabilnější jádra. Nicméně existuje řada radionuklidů s relativně dlouhými poločasy přeměny, jako jsou např. ^{99}Tc ($T_{1/2} = 2,1 \cdot 10^5$ y), nebo ^{129}I ($T_{1/2} = 1,6 \cdot 10^7$ y), jejichž výtěžky štěpení ^{235}U se řadí mezi jedny z nejvyšších. [12]

Záchytem neutronů, spojeným s následnou emisí β^- záření, vznikají v reakční směsi transurany, prvky se $Z > 92$, které jsou zodpovědné za většinu dlouhodobé radiotoxicity (společně s dlouhodobými produkty štěpení, vizte Obr. 6). Pro transurany je charakteristické jejich relativně velké zastoupení (> 1 hm. %), dlouhé poločasy přeměny a složité rozpadové řetězce, které jsou blíže přiblíženy na Obr. 3, 4 a 5. [12]



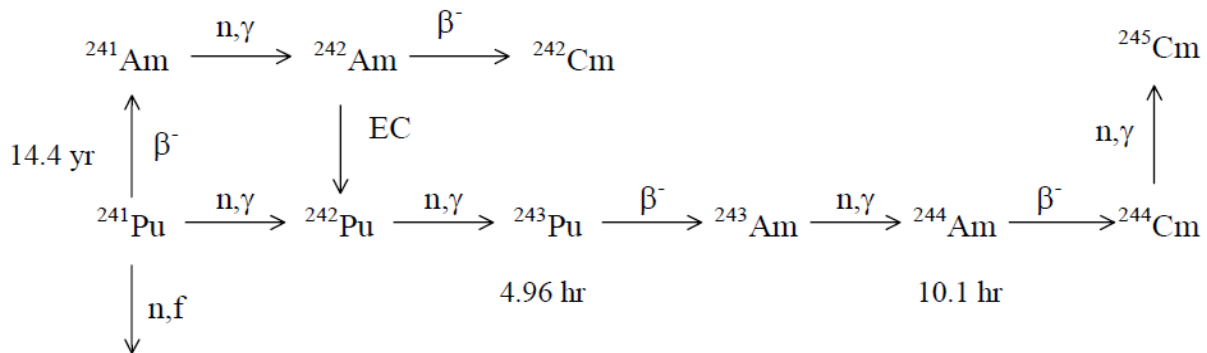
Obr. 3: Schéma jaderných reakcí následujících zachycení neutronu jádrem ^{235}U . [12]

S teplenými neutrony reaguje rovněž jádro ^{238}U , ačkoliv s daleko menším účinným průřezem, než tomu je u ^{235}U . Jaderná reakce probíhá výhradně v jednom reakčním kanálu (n, γ). Nejvýznamnějšími produkty ^{238}U řady jsou ^{239}Pu a ^{241}Pu , vizte Obr. 4. Štěpením ^{239}Pu teplenými neutrony je získávána zhruba jedna třetina celkové produkce energie v LWR. [13]



Obr. 4: Schéma jaderných reakcí následujících zachycení neutronu jádrem ^{238}U . [12]

Dalším, velmi významným zdrojem těžších transuranů, je ^{241}Pu . Transurany vznikají kombinací reakčních kanálů (n, γ), β^- , resp. EC (elektronový záchyt), vizte Obr. 5.

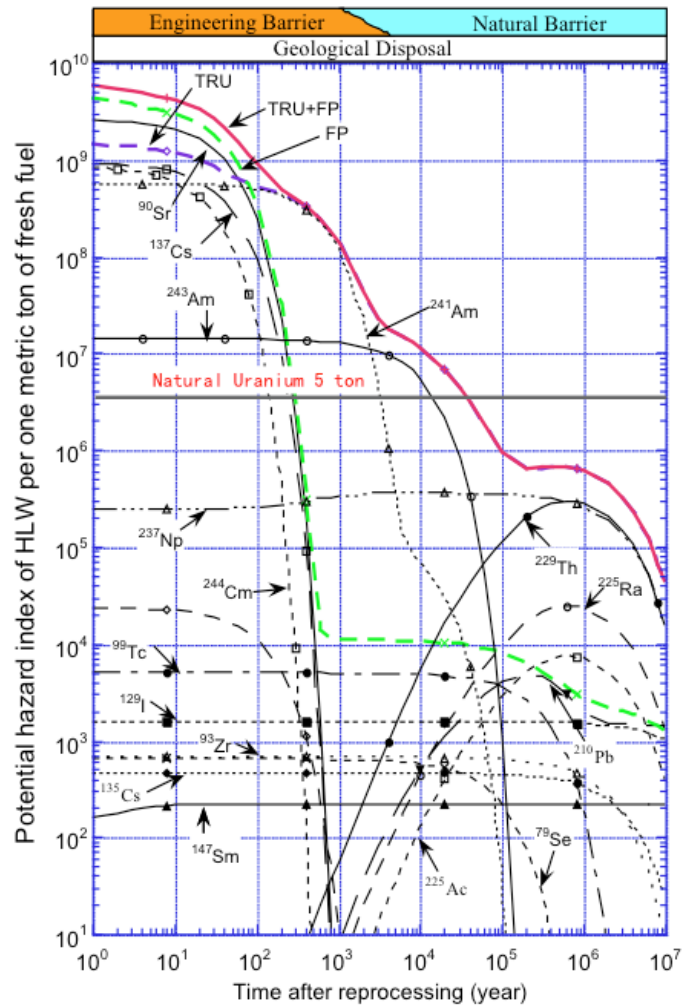


Obr. 5: Schéma jaderných reakcí následujících zachycení neutronu jádrem ^{241}Pu , resp. jeho β^- přeměna. [12]

2.3 Radiotoxicita ozářeného jaderného paliva

Na Obr. 6 je vyznačen příspěvek radionuklidů, které se nejvyšší mírou podílejí na celkové radiotoxicitě ozářeného jaderného paliva. Před bližší analýzou toho modelu je nutné zdůraznit, že se jedná o PUREX rafinát. V tomto případě ozářeného jaderného paliva z PWR (Pressurized Water Reactor – tlakovodní reaktor) s vyhořením 33 GWd/tHM, ze kterého byl odseparován uran a 99,5 % plutonia. Horizontální osa, označená jako *Natural Uranium 5 ton*, značí míru radiotoxicity pěti tun uranové rudy, které je zapotřebí k výrobě daného množství paliva.

Zhruba prvních sto let jsou dominantním zdrojem radiotoxicity produkty štěpení ^{90}Sr a ^{137}Cs . Po této době nastává období, kdy je hlavním zdrojem radiotoxicity Am, zastoupené primárně izotopy ^{241}Am a ^{243}Am . Vzhledem k dlouhému poločasu přeměny ^{237}Np a jeho soustavného vzniku β^- přeměnou jádra ^{241}Am , dochází v čase k značnému zvýšení podílu celkové radiotoxicity produkované jádrem ^{237}Np , které je v době řádově 10^6 let nejvíce radiotoxické společně s radioizotopem ^{229}Th .



Obr. 6: Model radiotoxicity PUREX rafinátu. [14]

2.4 Zpracování ozářeného jaderného paliva

Nakládání s ozářeným jaderným palivem je posledním krokem jaderného palivového cyklu. Základním cílem je oddělení radiotoxického materiálu od biosféry takovým způsobem, aby nemohlo dojít k ohrožení člověka a životního prostředí, tedy zabránění kontaktu paliva s okolním světem. Vzhledem ke komplexnosti problému bylo zdrojem zkoumání několik technik zpracování radioaktivních odpadů (např. ukládání jaderného odpadu pod hladinu oceánů, vypouštění jaderného odpadu do vesmíru, či uložení jaderného odpadu do ledovců, ...), které se vzhledem k ekonomické stránce, či kvůli vysoké míře rizika dále neprosadily. V následujících podkapitolách je blíže přiblížena metoda uložení do hlubinného úložiště, která je v Evropě aplikována ve finském Inkalu, a metoda P&T. [15]

2.4.1 Uskladnění v hlubinném úložišti

Hlubinným úložištěm jsou myšleny podzemní prostory, které jsou vybudovány v hluboko položených geologických formacích, či vytvořeny renovací již neprovozovaných dolů. Důlní prostředí však zpravidla nesplňuje podmínku neporušeného, či minimálně porušeného geologického prostředí. Mezi další důležité parametry hlubinných úložišť patří např. absence ložisek nerostných surovin, vulkanické činnosti, zemětřesení, minimální nebezpečí teoretického zaplavení mořem, či zalednění. [15]

Tento výčet požadavků však není konečný, hornina geologické formace by dále měla splňovat velmi nízké hodnoty koeficientů hydraulické vodivosti, nebo být nad úrovní hladiny podzemní vody. Rovněž by měla být v hloubce 500 až 1000 m pod povrchem a měla by být dlouhodobě stabilní, čímž se rozumí doba v rozmezí minimálně 10^4 až 10^5 let. Závěrem je nutné zmínit, že mezi vhodné kandidáty na hlubinné úložiště patří podloží pouze s omezeným počtem typů hornin, jmenovitě granitoidní horniny, jíly, solné formace, či tuf. [15]

2.4.2 Partitioning and transmutation

Hlavním cílem P&T metody je oddělení radionuklidů s dlouhým poločasem přeměny, které jsou zodpovědné za dlouhodobou radiotoxicitu, stejně tak i za generaci tepla uvnitř paliva, a jejich transmutace buď na jádra stabilní, na jádra s kratším poločasem přeměny, či na jádra méně radiotoxická. Faktem je, že za 99,99 % dlouhodobé radiotoxicity je zodpovědných pouze několik radionuklidů, které tvoří > 1 hm.%. Oddělení těchto radionuklidů by tedy významně usnadnilo proces přepracování, či skladování ozářeného jaderného paliva. [15]

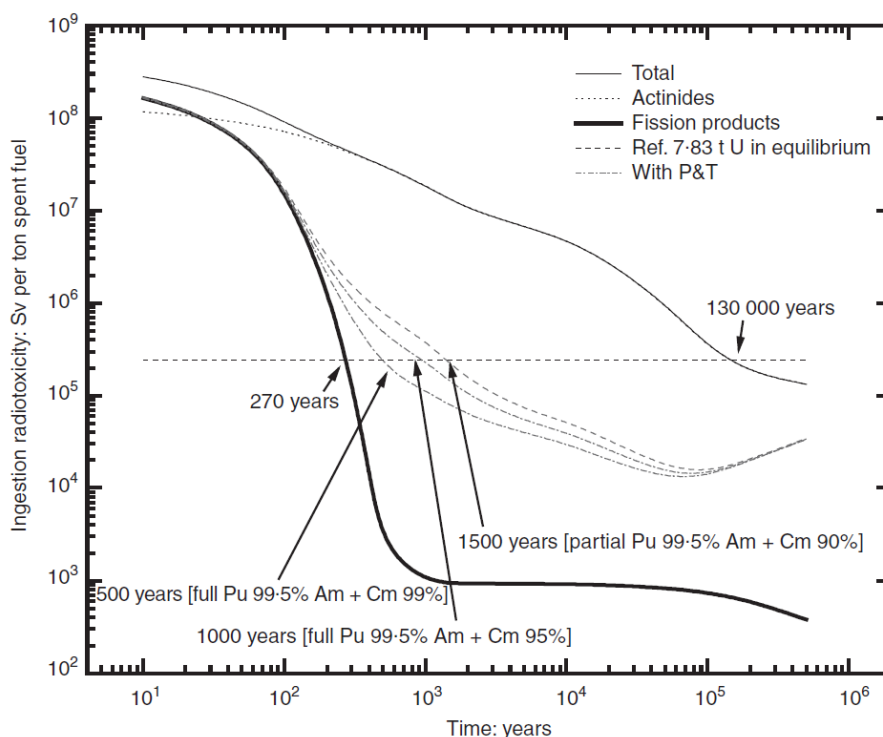
Separaci vysoce radiotoxických radionuklidů, resp. skupin radionuklidů, s podobnými chemickými vlastnostmi, z ozářeného jaderného paliva neboli tzv. Partitioning, se blíže věnuje kapitola 2.5.

Transmutace jader

Pojmem transmutace (jader) se označuje proces, při němž dochází vlivem vnějšího zásahu ke změně ve složení atomového jádra. V kontextu P&T je pod tímto pojmem myšlena transmutace jader, které se v nejvyšší míře podílejí na dlouhodobé radiotoxicitě ozářeného jaderného paliva. Umělé transmutaci jader je zpravidla docíleno jejich vystavením do proudu neutronů, kdy interakcí s neutrony, v závislosti na účinném průřezu, může docházet k přeměně na jádro stabilní skrze jaderné reakce. Nejčastěji se jedná o reakční kanály (n,γ) a $(n, 2n)$. Jádra mohou být rovněž

rozštěpena, čímž obvykle vzniká několik štěpných produktů, obvykle s kratšími poločasy přeměny než jádro mateřské. [11], [15]

Na Obr. 7 je vynesena model úrovně radiotoxicity ozářeného jaderného paliva v čase pro několik scénářů včetně P&T metody. Není-li využita tato metoda, je úroveň radiotoxicity ozářeného jaderného paliva větší po dobu 130 tis. let než radiotoxicita uranové rudy, která byla potřebná na jeho výrobu. V závislosti na stupni oddělení jader transuranů od ozářeného jaderného paliva, dochází k snížení této doby až o několik řádů. Nechť je příkladem scénář, kdy je separováno veškeré Pu, 99,5 % jader Am a 95 % jader Cm. V takovém případě by mělo dojít k rovnosti radiotoxicity uranové rudy a ozářeného jaderného paliva za zhruba 500 let. [16]



Obr. 7: Studium radiotoxicity ozářeného jaderného paliva s použitím, resp. bez použití P&T v závislosti na čase [16]

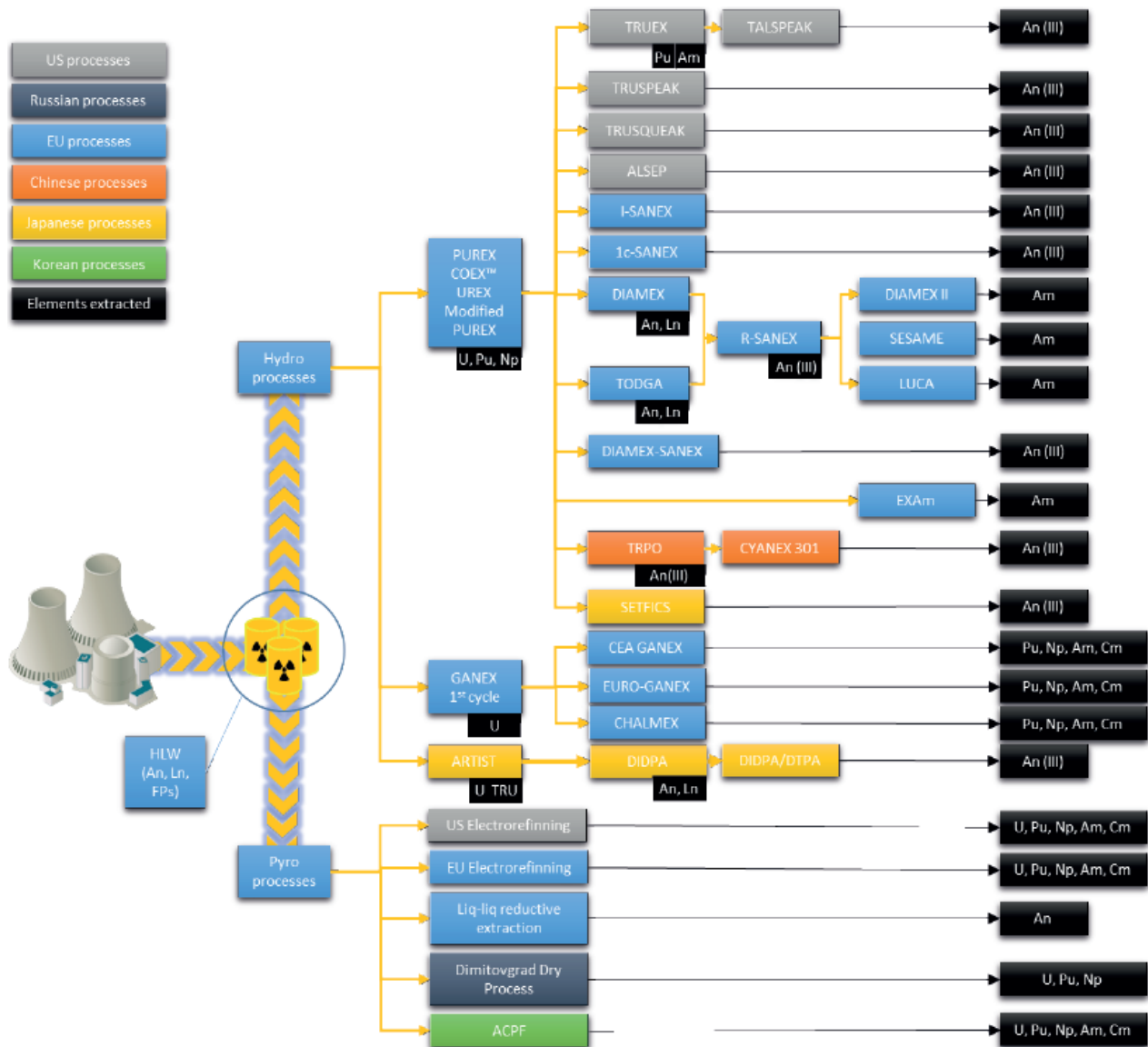
2.5 Principy technologických postupů přepracování ozářeného jaderného paliva

V prvotní fázi výzkumu štěpných reakcí probíhajících v palivu na bázi uranu, ve 40. letech minulého století, bylo ozářené jaderné palivo strategickým materiálem. Přepracování bylo

směřováno pouze na získání plutonia, metodami srážení, resp. spolusrážení a zhruba 99 % z celkové hmotnosti paliva, z čehož většinu tvořil uran, bylo odpadem. [17]

Po konci druhé světové války se pozornost v rámci přepracování ozářeného jaderného paliva obrátila ke kapalinově extrakčním metodám. Na základě laboratorních výzkumů bylo vybráno několik extrakčních činidel, s kterými bylo dosaženo slibných výsledků. Z extrakčních činidel se jednoznačně prosadil tributylfosfát (PUREX-proces, Hanford, USA, 1952). Strukturní vzorec tributylfosfátu (TBP) je uveden na Obr. 9. S postupem času byl PUREX-proces realizován v dalších státech, které se zaměřovaly na vývoj atomové zbraně, či v pozdějších letech uvažovaly o uzavření palivového cyklu jaderných elektráren. V rámci přepracování ozářeného jaderného paliva je PUREX-proces nejrozšířenější separační metodou a jeho detailnější popis je uveden v kapitole 2.5.2. [17]

Schéma zpracování ozářeného jaderného paliva, s názvy jednotlivých separačních procesů a prvků, či skupin prvků, které jsou během těchto procesů separovány, je uvedeno na Obr. 8. Vzhledem ke komplexitě problematiky přepracování ozářeného jaderného paliva jsou kromě krátkého úvodu k nevodným procesům vybrány pouze procesy, které souvisejí s tématem diplomové práce.



Obr. 8: Schematický přehled separačních procesů během zpracování ozářeného jaderného paliva [18]

2.5.1 Nevodné procesy

Motivace k začátku studia nevodných procesů (pyro-procesů) vycházela z očekávaných výhod v porovnání s vodnými procesy. První výsledky byly publikovány v 50. – 80. letech minulého století. Mezi nejvýznamnější výhody nevodných procesů je možné zmínit:

- Existuje menší riziko radičního poškození separačního systému. Ozářené jaderné palivo je tedy možné přepracovávat již krátce po vyjmutí z reaktoru;
- Lze eliminovat operace rozpouštění paliva;
- Celé zařízení bude znatelně kompaktnější a menší;

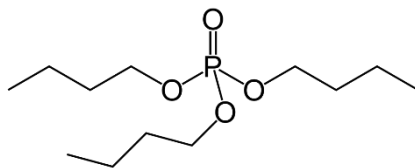
- Vzhledem k absenci látky s moderujícími účinky (např. vody), je možné přepracovat větší hmotnost ozářeného jaderného paliva najednou.

Obecně je nevodné procesy možné rozdělit do tří skupin:

1. Pyrometalurgické procesy
2. Pyrochemické procesy
3. Frakční destilace těkavých fluoridů [15]

2.5.2 PUREX-proces

Jedinou průmyslově využívanou metodou při zpracování ozářeného jaderného paliva je metoda PUREX, která slouží k extrakci U a Pu ve velmi čistých formách. PUREX-proces lze zjednodušeně rozdělit do několika základních fází. Během první fáze je jaderné palivo rozpuštěno v kyselém roztoku kyseliny dusičné, ze kterého jsou Pu^{4+} a U^{6+} pomocí TBP, Obr. 9, kvantitativně extrahovány, ve formě tributylfosfátových komplexů do uhlovodíkové fáze (TBP a uhlovodíkové rozpouštědlo). Následně je Pu selektivně reextrahováno vodným roztokem vhodného redukčního činidla. Pu^{4+} je v roztoku redukováno $[\text{Fe}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2]$ na Pu^{3+} , které chemicky neinteraguje s TBP. Většina Pu je tedy přítomna ve formě $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_3]$ komplexů a přechází zpět do vodné fáze, zatímco U zůstává v oxidačním stavu U^{6+} vázán s TBP. Dále je U převeden z organické fáze do okyselené DEMI vody. Následně jsou získané frakce U a Pu rafinovány, aby mohly být v dalším kroku konvertovány na MOX palivo (UO_2 , UO_3 , PuO_2 , ...), které může být znovu použito v palivové kampani jaderného reaktoru. [15], [19], [20]



Obr. 9: Chemická struktura TBP

Rozšířením této separační metody je tzv. modifikovaný PUREX (Modified PUREX) proces. Jeho hlavní výhodou je možnost kromě Pu a U rovněž extrahovat i Np. [19], [20]

V Tab. 2 jsou uvedeny nejvýznamnější lokace (podle množství) pro zpracování ozářeného jaderného paliva ve světě. V pravé části tabulky je přibližná hmotnost paliva, která je ročně přepracována. V dnešní době využívají všechny komerční zařízení, ve kterých je zpracováváno

ozářené jaderné palivo, metodu PUREX. Pro představu, mezi roky 2010 a 2030 je odhadovaná celosvětová produkce ozářeného jaderného paliva zhruba 400 000 t (z toho 69 000 t v Evropě a 60 000 t v Severní Americe). [21]

Tab. 2: Přehled míst, kde probíhá zpracování ozářeného jaderného paliva a jejich roční kapacita uvedená v tunách. [21]

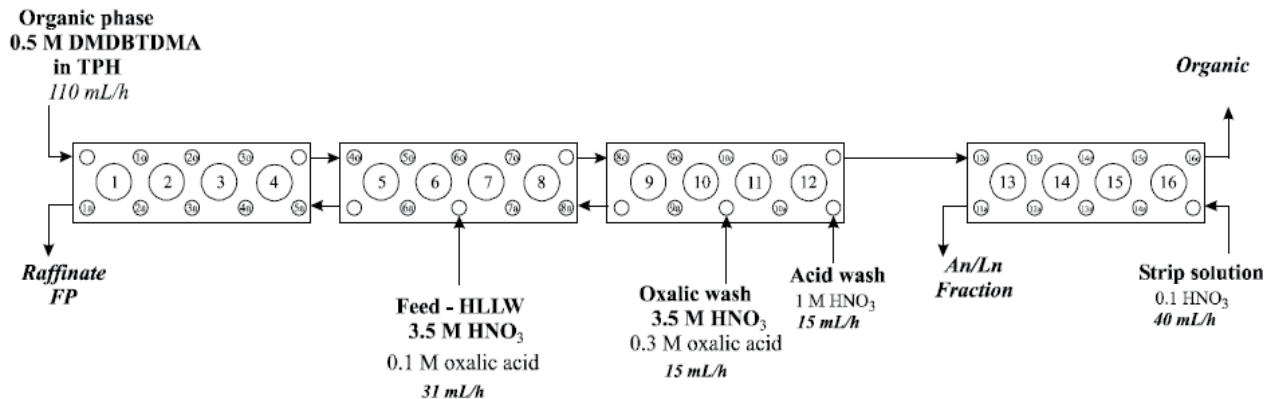
LWR paliva	Francie, La Hague	1700
	UK, Sellafield	600
	Rusko, Mayak	400
	Japonsko, Rokkasho	800*
	Celkem LWR (přibližně)	3500
Ostatní jaderná paliva	UK, Sellafield	1500
	Indie (všechny závody)	330
	Japonsko, Tokai	40
	Celkem ostatní j.p. (přibližně)	1870
Celkem		5370

*Jedná se pouze o odhad, protože závod byl spuštěn v roce 2018.

2.5.3 DIAMEX + r-SANEX (regular-SANEX)

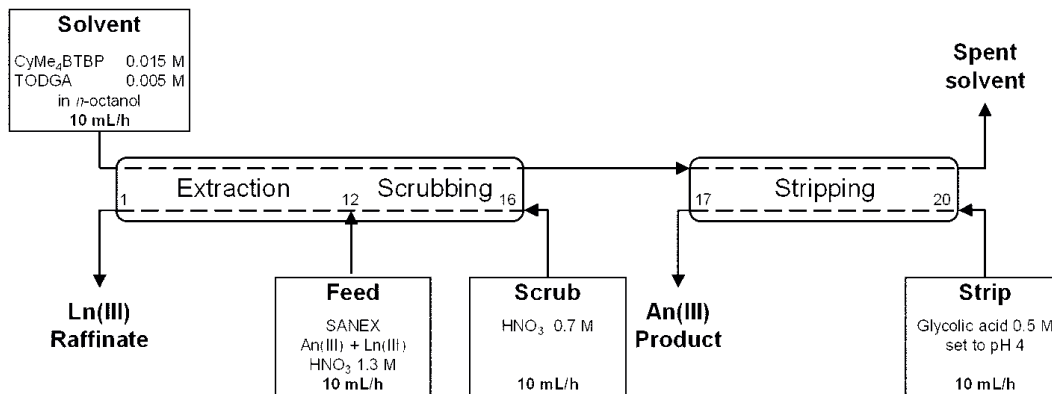
Jak naznačuje schéma na Obr. 8, je DIAMEX proces nutným mezikrokem před r-SANEX procesem. Oba procesy jsou detailněji zobrazeny na Obr. 10 a 11.

Výsledkem DIAMEX procesu je extrakce trivalentních aktinoidů společně s lanthanoidy z kyselého PUREX rafinátu. Extrakčním činidlem je dimethyldibutyltetradecylmalonamid (DMBDTDMA). Jedná se o 16 krokový proces, který je rozdělen do čtyř hlavních fází. Po extrakci z vodné fáze a dvou promytích, by se v organické fázi měly nacházet pouze An(III) společně s Ln(III), které jsou v kroku 13 až 16 vytřepány do roztoku 0,1M HNO₃. [15], [18], [22]



Obr. 10: Schéma DIAMEX procesu [18]

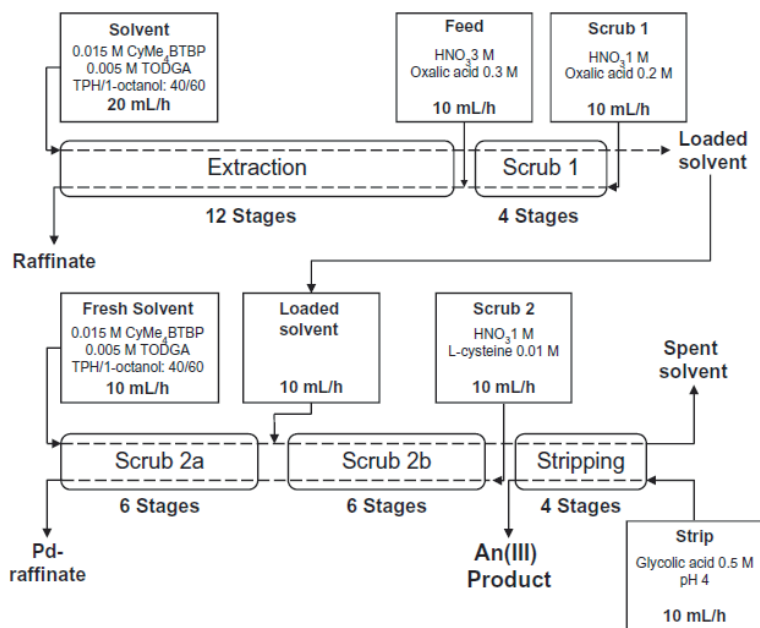
Jak již napovídá název této kapitoly, navazuje na DIAMEX proces r-SANEX proces, jehož cílem je z DIAMEX rafinátu odseparovat An(III). Samotný r-SANEX proces lze rozdělit do třech hlavních skupin: extrakce z DIAMEX rafinátu do organické fáze, ve které se nachází extrakční činidlo, např. $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$, společně s TODGA (N,N,N',N' -tetra- n -oktyl diglykolamid), promytí a následné vytřepání organické fáze. Jedná se o 20 krokový proces. Separace aktinoidů do vodné fáze, která je výsledkem třepání během kroku 17 až 20 dosahuje > 99% účinnosti. [18]



Obr. 11: Schéma r-SANEX procesu [18]

2.5.4 1c-SANEX (1cycle-SANEX)

1c-SANEX je extrakčním procesem, zaměřeným na extrakci An(III) z PUREX rafinátu, bez nutnosti použití dalšího procesu (jak tomu bylo u r-SANEX procesu). Toho je docíleného procesem o 32 krocích, který lze rozdělit do pěti hlavních fází, jak je zaznamenáno na Obr. 12. [18]



Obr. 12: Schéma 1c-SANEX procesu [18]

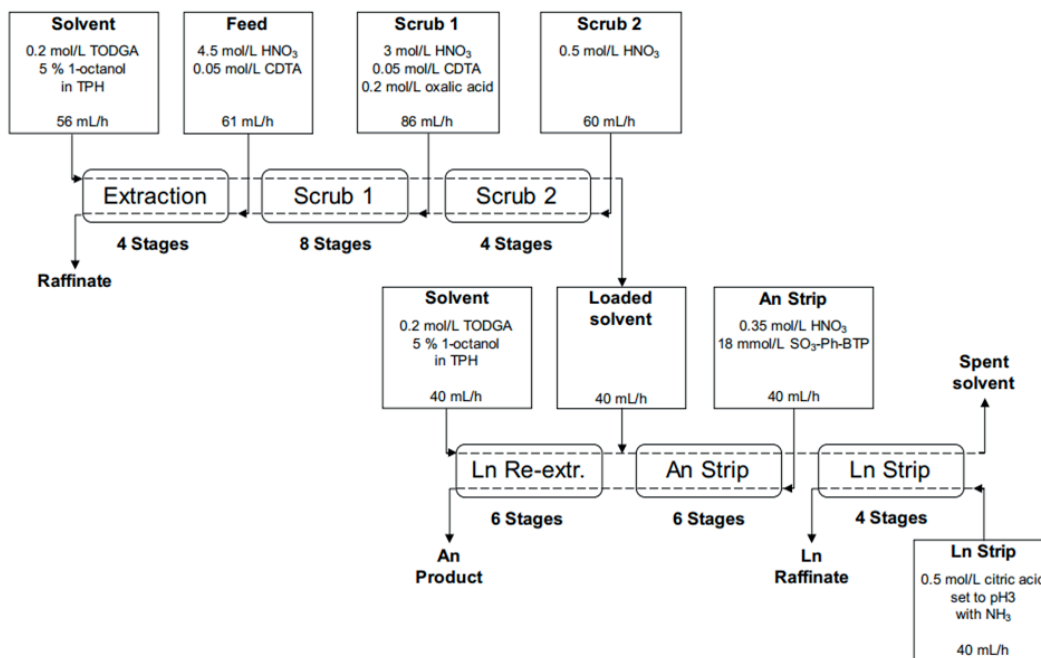
V první fázi dochází ve dvanácti krocích k extrakci radioaktivního inventáře z vodné do organické fáze, ve které je rozpuštěno extrakční činidlo $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$, společně s TODGA, ve stejných koncentracích, jako tomu bylo u kombinace r-SANEX + DIAMEX. Při prvním promytí jsou v rafinátu obsaženy téměř všechny produkty štěpení a aktivační produkty. Vzhledem k faktu, že Pb zůstává společně s An(III) a Ln(III) vázané v organické fázi, nastává ještě jedno promytí. V poslední fázi jsou během 4 kroků An(III) převedeny do vodného roztoku 0,5M kyseliny glykolové s hodnotou $\text{pH} = 4$. [18]

2.5.5 i-SANEX (innovative-SANEX)

Poslední SANEX variantou je i-SANEX. Tomuto procesu je věnována zvláštní pozornost, neboť veškeré experimenty, které jsou součástí této diplomové práce, se zabývají vlastnostmi systémů, které jsou součástí fáze „An Strip“, vizte Obr. 13. [18]

Stejně jako tomu je v 1c-SANEX metodě, je i zde vynechán DIAMEX proces. Extrakčním činidlem je TODGA, která je rozpuštěna v organickém rozpouštědle. Během první extrakce, obsahující 4 kroky, je do organické fáze extrahován téměř veškerý radioaktivní inventář z modifikovaného PUREX rafinátu. Vzhledem k tomu, že je ve vodné fázi přítomno 0,05 M CDTA (kyseliny trans-1,2-diaminocyklohexan-*N,N,N',N'*-tetraoctové), zůstávají ve vodném roztoku Zr

společně s Pd. Následují dvě fáze promytí, nejprve roztokem 3M HNO₃, společně s 0,05 M CDTA a 0,2 M kyseliny šťavelové a poté pouze 0,5M roztokem HNO₃. [18]



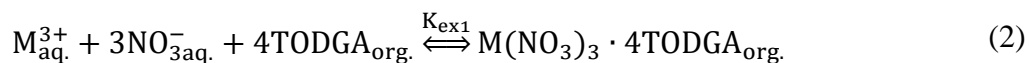
Obr. 13: Schéma i-SANEX procesu [18]

Po dvou promývacích fázích přichází na řadu separace Ln(III) a An(III), během které je organická fáze, ve které jsou nyní přítomny primárně Ln(III) společně s An(III), smíchána s čerstvou organickou fází, která je identická s tou, která na začátku vstupovala do procesu. Poté následuje první třepání, během kterého jsou An(III) převedeny do vodné fáze. Referenční složení vodné fáze je 0,35M HNO₃, ve které je rozpuštěno 0,018 M maskovacího činidla SO₃-Ph-BTP. Právě přítomnost maskovacího činidla způsobuje selektivní přechod An(III) zpět do vodné fáze. Ln(III) jsou v poslední fázi vytřepány do vodné fáze, složené z 0,5M kyseliny citrónové, ve které je udržováno pH = 3, čehož je docíleno pomocí amoniakálního pufru. [18]

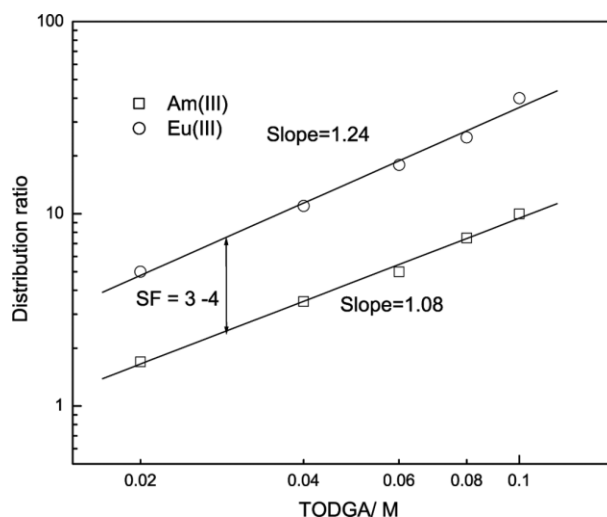
Organická fáze

Jak již bylo zmíněno, je organická fáze tvořena inertním rozpouštědlem, obvykle se volí dodekan, nebo kerosen, ve směsi s 5 v/v% oktán-1-olem, který je přítomný primárně z důvodu prevence vzniku třetí fáze během extrakčního procesu. Referenčním extrakčním činidlem je TODGA, o koncentraci 0,2 M. Struktura TODGA a jejího derivátu - TEHDGA je uvedena na Obr. 22. TODGA extrahuje An(III) a Ln(III) (společně s dalšími radionuklidy, které se

nacházejí v kyselém rafinátu ozářeného jaderného paliva) výhradně ve stechiometrickém poměru 4:1, jak v prostředí HNO_3 blíže naznačuje následující rovnice:



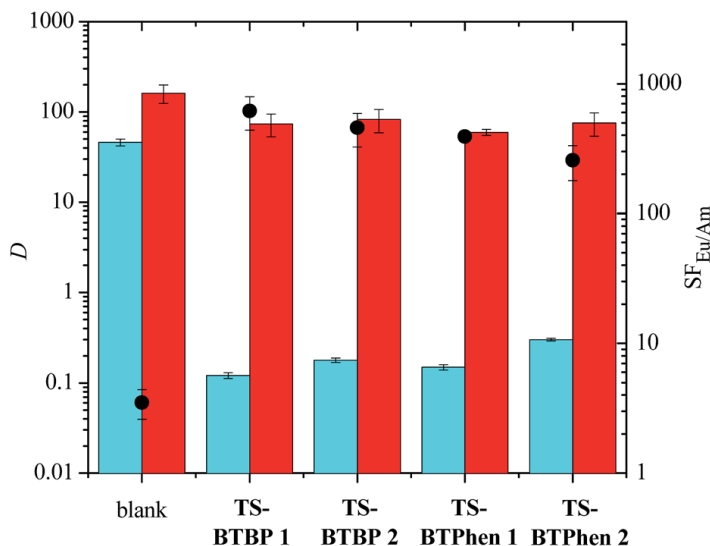
Separace An(III) od Ln(III) je dosaženo vytřepáním An(III) do vhodně zvolené vodné fáze. TODGA však do jisté míry, která není pro průmyslové využití dostatečná, vykazuje selekci k Ln(III) nad An(III), jak naznačuje závislost na Obr. 14. Organická fáze při tomto experimentu byla tvořena 0,04M HDEHP (di-(2-ethylhexyl)fosforečná kyselina) v dodekanu, ve kterém byla rozpuštěna TODGA o různé koncentraci. Vodnou fází byla 0,5M HNO_3 , ve které byly přítomny stopové množství Am^{3+} a Eu^{3+} . [18], [23], [24], [25], [26]



Obr. 14: Závislost rozdělovacích poměrů Am^{3+} a Eu^{3+} v systémech, kde byla vodná fáze tvořena 0,5M HNO_3 a organická fáze 0,04 M HDEHP v dodekanu ve směsi s různou koncentrací TODGA. [23]

Vodná fáze

Referenční vodnou fází je 0,35M roztok HNO_3 společně s 0,018 M hydrofilního maskovacího činidla $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ (více o *N*-donorových činidlech se dočtete v podkapitole 2.6). Přítomnost tetrasulfonovaných maskovacích činidel, nebo jejich derivátů, je základní podmínkou, chceme-li kvantitativně oddělit An(III) od Ln(III) během i-SANEX procesu, jak blíže ilustruje Obr. 15. [18], [27]



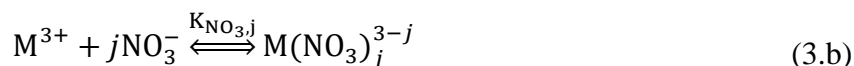
Obr. 15: Extrakce Am^{3+} a Eu^{3+} z 0,5M HNO_3 organickou fází – 0,2 M TODGA/5% oktan-1-ol v kerosenu v přítomnosti, či absenci (blank) TS-BTBP1, TS-BTBP2, TS-BTPhen1 a BTPhen2 maskovacích činidel (0,01 M ve vodné fázi). D = rozdělovací poměr, SF = separační faktor, modrý obdélník = D_{Am} , červený obdélník = D_{Eu} , ● = $SF_{Eu/Am}$, doba kontaktování: 360 min, teplota: $22\text{ }^\circ\text{C} \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$. [27]

Z Obr. 15 vyplývá, že přítomnost maskovacího činidla vede ke snížení rozdělovacího poměru Am^{3+} o tři řády, oproti systému, ve kterých tetrasulfonované maskovací činidlo chybí. Hodnoty rozdělovacích poměrů Eu^{3+} jsou naopak pro všechny systémy řádově stejné a neklesají pod hodnotu 50. Eu^{3+} je tedy extrahováno TODGA z vodné do organické fáze, zatímco většina Am^{3+} zůstává ve formě sloučeniny s maskovacím činidlem ve vodné fázi.

Výše popsané jevy se projevují na hodnotách separačních faktorů. Zatímco se $SF_{Eu/Am}$ pro systémy s tetrasulfonovanými maskovacími činidly pohybují (v tomto měření) v rozmezí 256 – 616, není-li maskovací činidlo ve vodné fázi přítomno, dosahuje $SF_{Eu/Am}$ řádově $10^2 \times$ menších hodnot. [27]

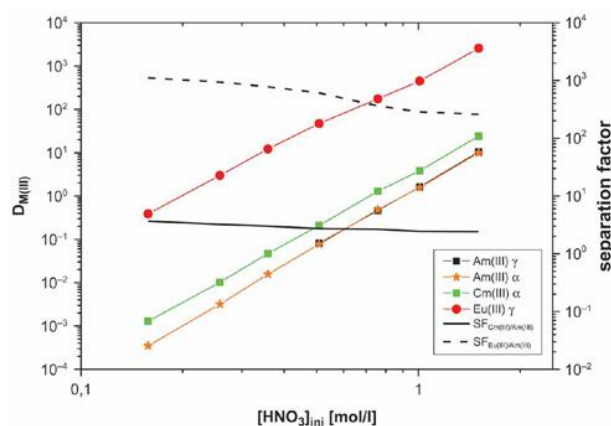
Rovnice (2) popisuje extrakci Eu^{3+} z vodného prostředí do organické fáze ligandem TODGA. Nicméně řada reakcí, které mají vliv na výsledky separace probíhá i ve vodné fázi. Mezi ty nejdůležitější je možné zařadit:



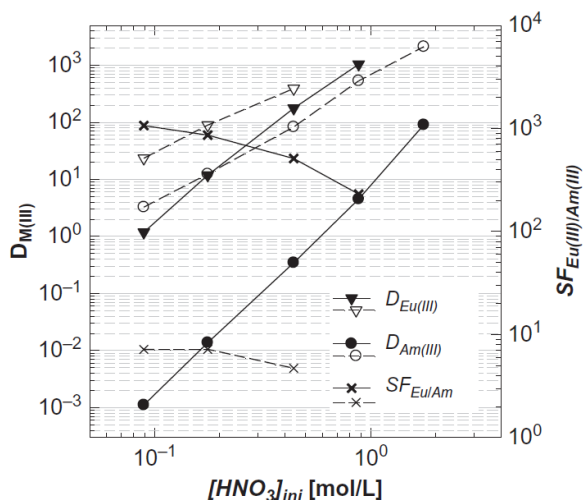


kde L^{4-} symbolizuje disociovanou formu maskovacího činidla, tedy např. TS-BTP $^{4-}$.

Závislost koncentrace kyseliny dusičné na hodnotách D_{Am} a D_{Eu} (pro TS-BTBP i D_{Cm}) jsou za přítomnosti TS-BTP (TS-BTBP), vyneseny na Obr. 16 (Obr. 17). U obou systémů je patrný růst rozdělovacích poměrů kovů s rostoucí koncentrací kyseliny. U separačních faktorů je v závislosti na systému spatřován pokles hodnot s rostoucí koncentrací HNO_3 . [28], [29]



Obr. 16: Závislost extrakce Am^{3+} , Cm^{3+} a Eu^{3+} z kyseliny dusičné organickou fází – 0,2 M TODGA/5% oktan-1-ol v Exxsol D80 v přítomnosti TS-BTBP (20 mM ve vodné fázi) jako funkce koncentrace kyseliny dusičné, teplota: $20\text{ }^\circ\text{C} \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$. [28]

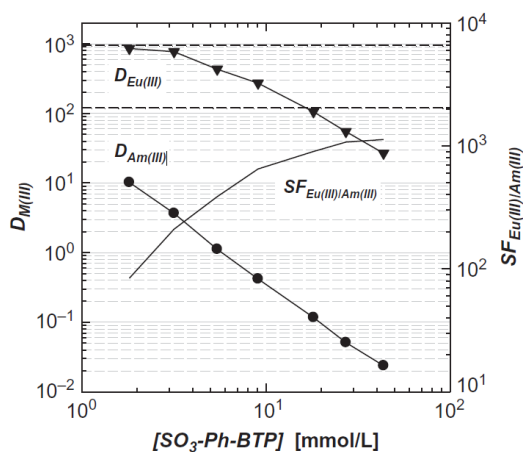


Obr. 17: Závislost extrakce Am^{3+} a Eu^{3+} z kyseliny dusičné organickou fází – 0,2 M TODGA/5% oktan-1-ol v TPH v přítomnosti TS-BTP (9 mM ve vodné fázi) jako funkce koncentrace kyseliny dusičné, teplota: $20\text{ }^\circ\text{C} \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$. [29]

V publikaci [26] autoři rovněž zkoumají chemickou stabilitu TS-BTP v závislosti na koncentraci HNO_3 . Dle jejich zjištění nebyla naměřena změna koncentrace maskovacího činidla v prostředí 3M HNO_3 ani po 120 dnech.

Dalším faktorem, který významně ovlivňuje separační výsledky, je koncentrace maskovacího činidla ve vodné fázi. Jak je možné vidět na Obr. 18, s rostoucí koncentrací maskovacího činidla TS-BTP klesají rozdělovací poměry jak pro Am^{3+} , tak pro Eu^{3+} , důsledkem

nárůstu retence těchto kovů ve vodné fázi. Pokles rozdělovacích poměrů se promítne do nárůstu $SF_{Eu/Am}$, který při koncentraci TS-BTP 45 mM přesahuje hodnoty 10^3 .

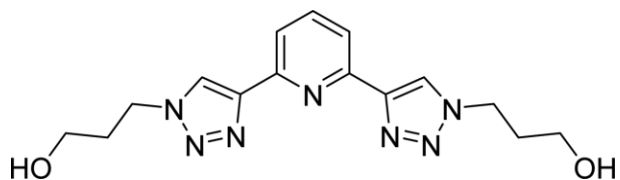


Obr. 18: Závislost extrakce Am^{3+} a Eu^{3+} z 0,5M HNO_3 organickou fází – 0,2 M TODGA/5% oktan-1-ol v TPH v přítomnosti **TS-BTP** jako funkce koncentrace maskovacího činidla, teplota: $20\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$. [29]

Za zmínku stojí rovněž fakt, že dle A. Geist et al. se v referenční vodné fázi (0,35M roztok HNO_3 společně s 0,018 M hydrofilního maskovacího činidla SO_3 -Ph-BTP) nachází 0,004 M aniontů SO_4^{2-} , což je ~ 5,5 % všech sulfonových skupin, přítomných v roztoku navázaných na maskovací činidlo. Zároveň autor dodává, že při dávce 170 kGy koncentrace narostla na hodnotu 0,007 M. [30] Bližší studie, která by se věnovala vzniku vazby mezi Ln(III), resp. An(III) se zbytky tetrasulfonovaných maskovacích činidel, které vznikly důsledkem radiolýzy, bohužel chybí.

O kinetice přechodu An(III) z organické do vodné fáze najdeme pro i-SANEX systémy zmínku např. v [28] a [29], kde autoři uvádějí studie pro dvě rozdílné vodné fáze; 20 mM SO_3 -Ph-BTBP v 0,29 M HNO_3 a 18 mM SO_3 -Ph-BTP v 0,29 M HNO_3 . Oba experimenty probíhaly při teplotě $T = 20\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ a organická fáze byla identická s těmi, které byly použity pro dané maskovací činidla v experimentech zobrazených na Obr. 16, resp. Obr. 17. Autoři uvádějí, že pro TS-BTBP bylo při třepání 300 RPM docíleno rovnovážného stavu za 15 minut, zatímco při 2400 RPM nastal rovnovážný stav již za 7 minut. Pro TS-BTP bylo docíleno rovnovážného stavu za 10 minut, rovněž při frekvenci třepání 300 RPM, nicméně je v publikaci dále uvedeno, že hodnoty blízké rovnovážnému stavu byly naměřeny již po 3 minutách.

Na závěr této podkapitoly je třeba zmínit, že v posledních několika letech jsou pro i-SANEX proces rovněž ve fázi výzkumu maskovací činidla, které svou strukturou mohou připomínat BTP skupinu ligandů. Hlavní motivací pro výzkum těchto činidel je posílení stability vůči radiačnímu záření. Rovněž i u těchto ligandů je základem vazby s kovy N_3 chelatační skupina. U těchto „nových“ *N*-donorových činidel, se namísto dvou 1,2,4-triazin-3-ylových skupin, které jsou navázány k pyridinu skrze uhlíky 2,6, nachází 1*H*-1,2,3-triazol-4-ylly, které mohou být na pozici dusíku 1 dále rozvětveny, strukturální vzorec je uveden na Obr. 19 (chemická struktura BTP je uvedena na Obr. 24). [27], [31]



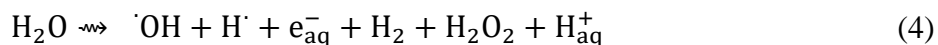
Obr. 19: Chemická struktura PTD (2,6-bis[1-(propan-1-ol)-1,2,3-triazol-4-yl]pyridinu) [31]

Autoři uvádějí, že v závislosti na podmínkách mohou tato extrakční činidla dosahovat velmi dobrých separačních výsledků. Zároveň byla naměřena větší odolnost vůči radiačnímu záření. Za zmínku rovněž stojí fakt, že tato činidla jsou hydrofilní, aniž by byla potřeba jejich sulfonace a vyhovují tak CHON principu, narozdíl např. od referenčního SO_3 -Ph-BTP. [27], [31]

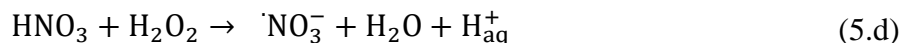
Změny systému vyvolané absorpcí ionizujícího záření

Změny vyvolané absorpcí ionizujícího záření značně ovlivňují vlastnosti systému a mají vliv na separační výsledky. Mezi faktory, které se na ovlivnění separačních vlastností podílejí nejvíce se obvykle řadí: radiační degradace extrakčního, resp. maskovacího činidla (předpokládaný dávkový příkon se pohybuje v rozmezí 0,1 až 0,5 kGy/h, předpokládaná celková dávka je pak odhadována na 100 kGy až 1 MGy), ovlivnění mechanismu separace tvorbou radiačních produktů vzniklých radiolýzou chemických vazeb, změna fyzikálních vlastností (tvorba třetí fáze, změna viskozity) ... [26], [32], [33], [34]

Důležitým faktorem, který značně ovlivňuje degradaci maskovacích činidel ve vodných fázích v i-SANEX systému je radiační chemie vody, resp. vodných roztoků HNO_3 . Radiolýzou molekul H_2O vznikají s významným radiačním výtěžkem následující produkty:



Interakcí těchto produktů radiolýzy vody s maskovacími činidly přítomnými ve vodné fázi dochází k degradaci maskovacích činidel, a tudíž ke snížení účinnosti komplexace minoritních aktinoidů ve vodné fázi. Ve vodných roztocích HNO₃, ve kterých jsou maskovací činidla rozpuštěna, dochází k interakci produktů radiolýzy H₂O a molekul HNO₃ mj. následujícím způsobem [35]:



V publikaci [26] autor ozařoval vodnou fázi, která je tvořena 10 mM TS-BTP v 0,5M roztoku HNO₃ dávkami 50 kGy až 1000 kGy. Takto ozářenou vodnou fázi autor kontaktoval s čerstvě připravenou organickou fází (0,2 M TODGA/5% oktan-1-ol v kerosenu) a v závislosti na změnách hodnot rozdělovacích poměrů Am³⁺ došel k závěru, že při dávce 250 kGy zůstává ve vodné fázi zhruba 10 % původního maskovacího činidla TS-BTP (při dávce 60 kGy je dle autora přítomno zhruba 50 %). Autor rovněž dodává, že ve vodné fázi byly s rostoucí dávkou detekovány zbytky sulfonových skupin, jak bylo již uvedeno dříve.

Jinou metodikou ozařování se řídili autoři v publikaci [30], ve které se autoři chtěli blíže přiblížit reálným podmínkám a ozařování tak probíhalo za stálého kontaktu organické a vodné fáze. Míra degradace maskovacích činidel byla opět odvozena ze získaných rozdělovacích poměrů. Výsledek je však značně rozdílný oproti tomu, který byl publikován v [26]. Autoři tvrdí, že až do dávky 175 kGy nebyla téměř znatelná změna rozdělovacích poměrů.

Důvody, proč tomu tak může být jsou shrnuty např. v [35], kde autor poukazuje na potenciální rozdíly:

- V ozařovaném dvoufázovém systému pravděpodobně dochází k ovlivnění výsledků vznikem degradačních produktů rovněž v organické fázi, které se mohou zapojit do přechodu hmoty mezi fázemi a způsobit vychytávání (anglicky scavenging) především $\text{}^\cdot\text{OH}$ a $\text{}^\cdot\text{NO}_3$ volných radikálů a potlačit tak degradaci maskovacích činidel, která probíhá ve vodné fázi.

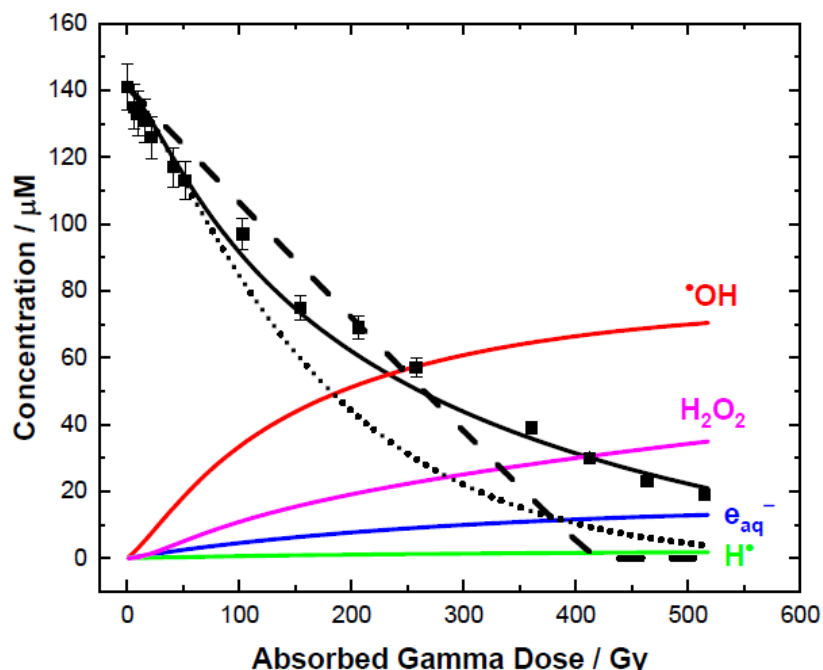
- Dalším faktorem je provzdušenost vzorku, tedy přítomnost kyslíku ve vodné fázi. Ta je důležitá pro potlačení radiolytické degradace maskovacích činidel, neboť dochází k odčerpání hydratovaného elektronu, resp. radikálu vodíku ze systému, jak blíže popisují následující dvě rovnice:



Autor se v této publikaci dále detailněji zabývá reakcemi, které vedou k degradaci maskovacích činidel TS-BTP a TS-BTBP přítomných v koncentraci 145 μM ve vodném roztoku, který byl ozářován gama zářičem maximální dávkou 1 kGy. Z modelů, které byly vytvořené z naměřených dat vyplývá, že v takovémto roztoku je degradace maskovacích činidel řízena především reakcí s oxidačním činidlem $\cdot\text{OH}$, v menší míře i H_2O_2 . Vzhledem k tomu, že autor pracoval s provzdušněnými vzorky, reakce s redukčními produkty radiolýzy byly dále potlačeny, vizte reakce 6.a, resp. 6.b.

Zhruba 90 % degradace TS-BTP ve vodné fázi bylo způsobeno reakcí s $\cdot\text{OH}$, s velkým odstupem následuje degradace reakcí s e_{aq}^- (7 %) a H^\cdot (2 %). Je důležité dodat, že míra degradace reakcí s hydroxylovým radikálem je značně inhibována degradačními produkty TS-BTP. [35]

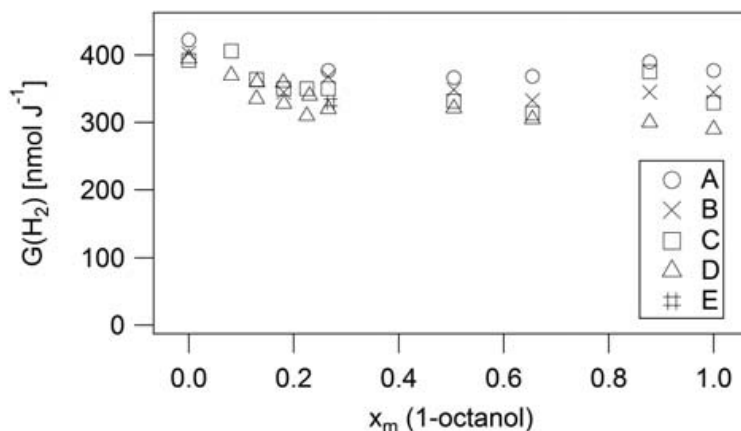
Chemismus degradace TS-BTBP je značně odlišný. Především nabývá na významu reakce s H_2O_2 , která je zodpovědná za 29 % degradace tohoto maskovacího činidla. Vzhledem k poklesu H_2O_2 v roztoku, které ochotně reaguje s e_{aq}^- , roste mírně příspěvek degradace hydratovanými elektrony až k 11 %. Nejvyšší měrou se na degradaci podílí $\cdot\text{OH}$, nyní z 58 %. Příspěvek degradace reakcí s H^\cdot se opět pohybuje kolem dvou procent, závislost je graficky znázorněna na Obr. 20. [35]



Obr. 20: Radiolýza TS-BTBP jako funkce absorbované dávky ■. Křivky jsou vypočítané modely změny koncentrace TS-BTBP: bez zohlednění reakcí sekundárních degradačních produktů (čárkovaná křivka); reakcí s H_2O_2 (tečkovaná křivka) a reakcí s H_2O_2 , společně s reakcí degradačních produktů s $\cdot\text{OH}$ a H_2O_2 (plná křivka). Barevné křivky pak udávají míru koncentrace reakce s $\cdot\text{OH}$, e_{aq}^- , H^+ a H_2O_2 [35]

Porovnáním závěrů [26], [30] a [35] je důležité zjištění, že TS-BTP, resp. TS-BTBP maskovací činidlo ve vodném roztoku degraduje z 90 % již při dávce 1 kGy. Nachází-li se TS-BTP maskovací činidlo v roztoku 0,5M HNO_3 , dochází k degradaci z 90 % při dávce zhruba 250 kGy. Je-li ozařována vodná fáze, která je v kontaktu s organickou fází, tak vzhledem k výše popsaným mechanismům je degradace maskovacího činidla až do dávky 175 kGy zanedbatelná.

Mezi další důležité jevy se řadí tvorba plyných produktů v ozařovaných systémech. Jedná se především o molekulární vodík, či plynné uhlovodíky, které vznikají důsledkem absorpce ionizujícího záření v těchto systémech. Ačkoliv tyto plynné produkty nemají značný vliv na extrakční vlastnosti, tak vzhledem k tomu, že se jedná o vysoce hořlavé a třaskavé látky, kladou vyšší nárok na už takto velmi přísné bezpečnostní podmínky přepracování ozářeného jaderného paliva. V publikaci [33] se autor detailněji zabývá plynými produkty, které vznikají během ozařování i-SANEX a r-SANEX systémů. Důležitá část výsledků je vynesena na Obr. 21, ve kterém autor vyjádřil závislost radiačně chemického výtěžku plynného vodíku pro různé systémy, v závislosti na koncentraci oktan-1-olu v kerosenu. [33]



Obr. 21: Závislost $G(\text{H}_2)$ na koncentraci oktan-1-olu v kerosenu pro:

- A – směs oktan-1-ol/kerosen saturovaná Ar; B – oktan-1-ol/kerosen saturovaná vzduchem;
- C – oktan-1-ol/kerosen saturovaná vzduchem kontaktována s vodou A/O = 1;
- D – oktan-1-ol/kerosen saturovaná vzduchem kontaktována s 1M HNO_3 A/O = 1;
- E – CyMe_4BTBP (5,1 mM) ve směsi oktan-1-ol/kerosen (27/73 hm.%) kontaktována s roztokem 5 mM Eu^{3+} v 1M HNO_3 [33]

Problematiku vzniku plynných látek v r-SANEX a i-SANEX ozařovaných systémech, lze zjednodušeně shrnout pomocí následujících tvrzení, plynoucích z [33] a [34]:

- Nejvyšší $G(\text{H}_2) = 420 \text{ nmol} \cdot \text{J}^{-1}$ byl naměřen pro systém oktan-1-ol/kerosen saturovaný Ar, což je hodnota, při které by mohlo dojít ke vzplanutí vodíku,
- Přítomnost 18 mM $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$, ani jeho komplexu s přítomným Eu^{3+} (1 mM), při kontaktu organické a vodné fáze, neměly závažný vliv na hodnotu $G(\text{H}_2)$,
- Je-li před ozařováním kontaktována organická fáze s vodnou, ve které se nachází HNO_3 , dochází k potlačení $G(\text{H}_2)$ reakcemi:

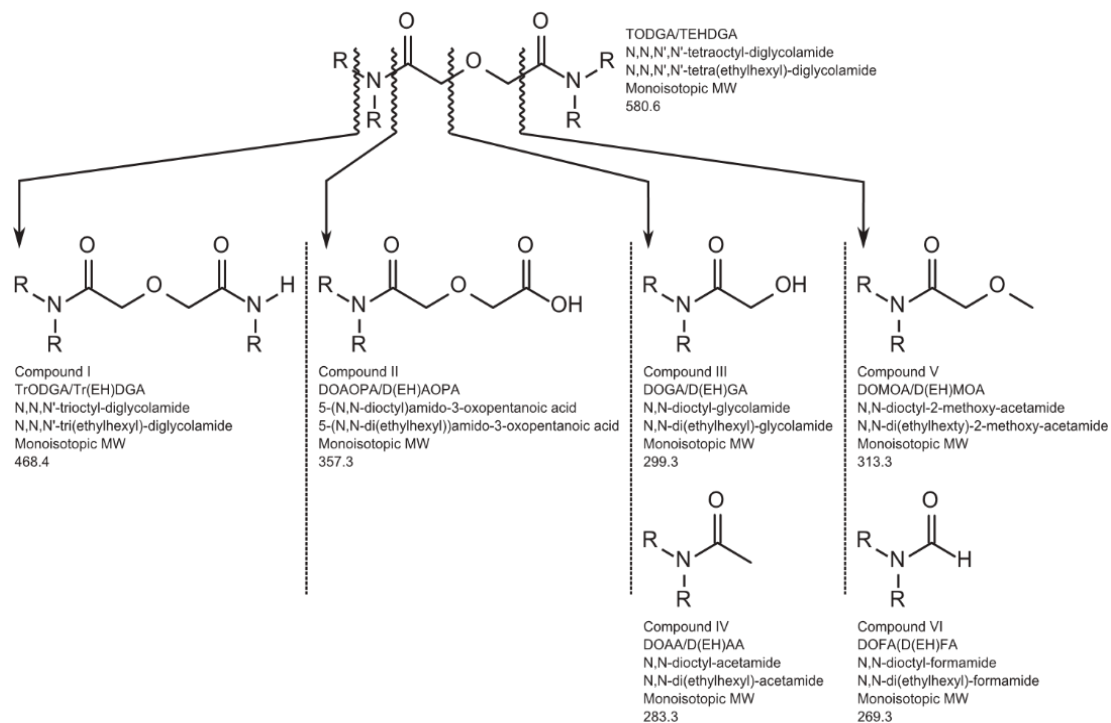


- Nejvyšší $G(\text{CH}_4) = 22 \text{ nmol} \cdot \text{J}^{-1}$ byl naměřen pro systém oktan-1-ol/kerosen saturovaný Ar. Tato hodnota je naopak dostatečně nízká a nemůže tak dojít k samovznícení,
- Ve vodné fázi, která byla před ozářením kontaktována se směsí oktan-1-ol/kerosen, v různém poměru (A/O = 1), byl naměřen nejvyšší $G(\text{H}_2) = 85 \text{ nmol} \cdot \text{J}^{-1}$, což je pořád

relativně nebezpečná hodnota. Hodnota $G(\text{CH}_4)$ byla ve vodné fázi pod detekčním limitem,

- Všechna ozáření byla provedena pomocí pulzního svazku elektronů, autor dodává, že pokud by byly pro ozařování použity α částice, dosahovaly by pravděpodobně primární radiační výtěžky hodnot, které jsou přibližně $2\times$ větší. [33], [34]

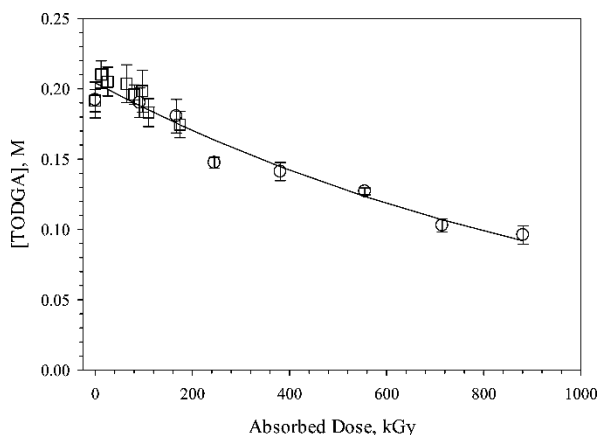
Pro bližší studii radiolýzy TODGA může být výchozím materiálem publikace [25]. Rozpouštědlem při těchto experimentech byl *n*-dodekan. Autor tvrdí, že v takovém případě jsou produkty radiolýzy nezávislé na aciditě vodné fáze, kterou tvořil vodný roztok HNO_3 , ba dokonce na její přítomnosti. Jak je možné vidět na Obr. 22, podléhají radiolytickému štěpení vazby, které jsou součástí diglykol-amidové funkční skupiny. Z intenzit při měření radiolytických zbytků, které se nacházely v rozpouštědle, autor udává, že nejvíce podléhají štěpení vazby v následujícím pořadí $\text{C-O}_{\text{ether}}$, $\text{N-C}_{\text{karbonyl}}$, $\text{N-C}_{\text{postraní}}$ řetězec.



Obr. 22: Pravděpodobné chemické struktury produktů radiolýzy detekovaných pomocí ESI-MS. R je v případě TODGA -oktyl, v případě TEHDGA se jedná o -ethylhexyl. [25]

Pouhá závislost koncentrace TODGA na absorbované dávce je vynesena na Obr. 23. Závislost poklesu koncentrace TODGA byla u studovaných systémů 0,2 M TODGA/5% Oktan-1-

ol/Dodekan + HNO₃ (kruh), 0,2 M TODGA/5% Oktan-1-ol/Dodekan + SO₃-Ph-BTP/HNO₃ (čtverec) naměřena téměř identická. Při dávce 900 kGy klesla koncentrace TODGA zhruba na polovinu počáteční koncentrace. Z měření podle autorů dále vyplynulo, že radiální degradace TODGA byla v použité organické fázi při nízkých dávkách pouze 25 %, porovnáme-li hodnoty degradace TODGA v systému TODGA/dodekan (bez přídatku oktan-1-olu). Vysvětlením je přítomnost oktan-1-olu, jako inhibitoru radiolytické degradace TODGA. [30]



Obr. 23: Závislost koncentrace TODGA na absorbované dávce. 0,2 M TODGA/5% Oktan-1-ol/Dodekan + 0,35M HNO₃ (kruh), 0,2 M TODGA/5% Oktan-1-ol/Dodekan + 0,018M SO₃-Ph-BTP/0,35M HNO₃ (čtverec) [30]

2.5.6 Porovnání SANEX procesů

Vzhledem k diverzitě SANEX procesů, zmíněných v předchozích kapitolách a významu, které tyto procesy do budoucna mohou v oblasti zpracování ozářeného jaderného paliva nabývat, je vhodné uvést alespoň základní parametry všech těchto procesů na jednom místě, jak uvádí např. Modolo et al. v [36].

Tab. 3: Základní parametry jednotlivých SANEX procesů [36]

	r-SANEX	1c-SANEX	i-SANEX
Počet fází	32 + 16	32	32
Průtok radioaktivního roztoku, Q_{feed} [mL/h]	60 (DIAMEX) 10 (SANEX)	10	60 (vodná fáze) 40 (organická fáze)
Am ³⁺ v rafinátu	< 0,02 % ^a	0,04 % ^b	< 0,1 % ^c
Eu ³⁺ v produktu	0,08 % ^d	0,40 %	0,09 %
CHON	Ano	Ne (cystein)	Ne (SO ₃ -Ph-BTP)

^aSuma Am³⁺ v DIAMEX a SANEX rafinátu

^bSuma Am³⁺ a Pd²⁺ v konečném rafinátu

^cSuma Am³⁺ v konečném rafinátu a v Ln(III) rafinátu

^dEu³⁺ v konečném produktu

Při porovnání počtu fází jednotlivých modifikací SANEX procesů, je nutné brát v úvahu, že každá modifikace má specifický průtok roztoku, ve kterém jsou přítomné radionuklidy, které mají být v následujících krocích odděleny. Porovnání počtu fází systémů naznačuje složitost těchto operací. Samotná rychlost, s jakou dojde k oddělení specifických radionuklidů, je závislá na průtoku a na vlastnostech jednotlivých fází. Důležitým kritériem, určujícím rychlost průtoku aktivního roztoku je kinetika extrakce. Dle Modolo et al. se i-SANEX proces jeví v tomto směru jako nejvíce kompaktní varianta. [36]

Ve všech případech je kontaminace lanthanoidy, reprezentovaných Eu³⁺, významně nižší než 1 %. Velmi čisté roztoky aktinoidů jsou tedy výsledkem separace. Zároveň je jen zlomek aktinoidů přítomných v rafinátu.

Tabulka rovněž udává, zda se v procesu separace objevují pouze CHON molekuly. Ačkoliv z tohoto srovnání vychází r-SANEX proces jako “vítěz”, je nutné uvést, že v rámci tohoto procesu je třeba použití dvou různých rozpouštědel, což vede k tomu, že s každou organickou fází je třeba nakládat zvlášť a v důsledku tak vzniká více odpadu.

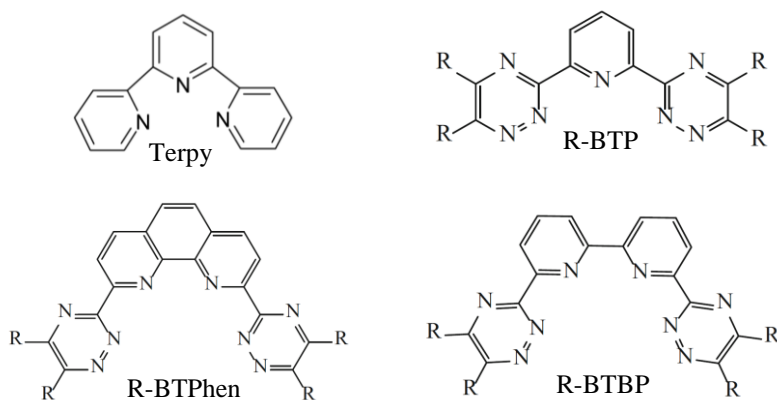
2.6 N-donorové ligandy užívané v SANEX procesech

Začátky výzkumu v oblasti vhodných extrakčních činidel pro separaci An(III)/Ln(III) jsou spojeny s uměle syntetizovanými Terpy (2,2':6',2''-terpyridin), Obr. 24, extrakčními činidly, představenými koncem 70. let 20. století. Významný posun byl učiněn v letech 1998, resp. 1999, kdy výsledky separace značně zlepšily aromatizované sloučeniny síry vycházející z dithiofosforečné kyseliny, resp. dusíku, v podobě alkylovaných bistriazinylpyridinových sloučenin. Přičemž významné odlišnosti obou molekul jsou následující:

- Rozdílné donorové atomy, které zprostředkovávají kovalentní vazbu s kationtem kovu, konkrétně síra, resp. dusík;
- BTP molekuly, na rozdíl od dithiofosforečné kyseliny, splňují CHON princip;

- BTP jsou neutrální (nebo solvatační) extrakční činidla, zatímco dithiofosforečné kyseliny mají povahu kyselých extrakčních činidel. [37], [38]

N-donorové ligandy, užívané při separaci minoritních aktinoidů, jsou rozděleny do několika hlavních skupin, odvozených z chemické struktury. První skupinou jsou sloučeniny na bázi 2,6-bis(1,2,4-triazin-3-yl)pyridinu, zkráceně označované jako **BTP**, které zprvu vykazovaly nízkou stabilitu vůči kyselému prostředí a radiaci. Z BTP sloučenin byly vyvinuty sloučeniny na bázi 6,6'-bis(1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridinu, zkráceně označovány jako **BTBP**. Posledním rozšířením skupiny ligandů jsou **BTPhen** sloučeniny, ve kterých byla 2,2'-bipyridinová skupina nahrazena 1,10-fenantrolínem. Strukturní vzorec BTP, BTBP a BTPhen ligandů je spolu s Terpy zobrazen na Obr. 24. [39]

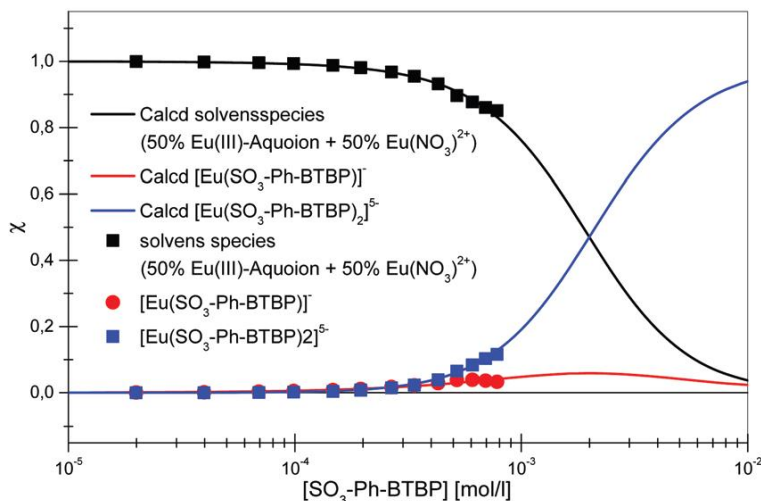


Obr. 24: Chemická struktura ligandů pro separaci An(III)/Ln(III), kde R = H, alkyl, SO₃H.

Vzhledem k heterocyklickému uspořádání ligandů, užívaných k separaci minoritních aktinoidů, hraje významnou roli při tvorbě vazby s trojmocnými kationty zvýšená elektronová hustota kolem jader *N*. Tímto vlivem dochází v ligandech ke snížení afinity k protonům, a naopak nárůstu afinity k měkkým kationtům, a to v důsledku překryvu nekoordináčních volných elektronových párů dusíků triazinového jádra s volným koordinačním párem akceptoru. Tím se zvyšuje podíl kovalence dané vazby, což hraje významnou roli při selekci mezi vazbou s Ln(III), resp. An(III). [40]

Stechiometrie těchto *N*-donorových ligandů při vazbě s kovy není jednotná. Obecně se dá říci, že BTBP a BTPhen mají tendenci tvořit sloučeniny se stechiometrií 1:2 (kov:ligand), nacházejí-li se maskovací činidla v nadbytku ve vodné fázi tvořené roztokem HNO₃.

Stechiometrická závislost vzniku komplexu s Eu^{3+} na koncentraci $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ je vynesena na Obr. 25. [41], [42] Naopak, komplexy, ve kterých je ligandem derivát BTP sloučeniny, tvoří v nadbytku ve vodné fázi tvořené roztokem HNO_3 primárně komplexy se stechiometrií 1:3. [43]



Obr. 25: Závislost speciace Eu^{3+} na koncentraci $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ v prostředí 0,5M HNO_3 [41]

Při výběru vhodného ligandu je potřeba vzít v úvahu řadu vlastností, které jednotlivé ligandy musí splňovat. Základní aspekty jsou; chemická stálost, radiační stabilita, rozpustnost či schopnost tvořit komplexy pouze s cíleným ionem, či ionty. Stejně tak by ligand v roztoku neměl tvořit další fázi. [30]

U těchto ligandů je rovněž snaha se řídit tzv. CHON pravidlem; molekuly jsou složeny pouze z atomů uhlíku, vodíku, kyslíku a dusíku. Výhodou takového složení je možnost úplného spálení na plynné produkty, bez produkce popela, obsahující sekundární odpadní látky. [23]

Kvůli modifikaci fyzikálních vlastností (např. rozpustnost u *N*-donorových ligandů) však některá činidla obsahují ještě další prvky kromě výše zmíněné čtveřice CHON. Kvůli obsahu těchto prvků, je při spalování potřeba speciálních podmínek, neboť rovněž vznikají nežádoucí toxické odpadní látky. [44]

Kromě produkce toxických plynů při spalování, je další významná nevýhoda snížitelná možnost vitifikace sloučenin obsahující síru. Borosilikátové sklo je vzhledem k svým chemickým, radiačně-chemickým a teplotním vlastnostem rozšířeným médiem pro ukládání vysoce radioaktivního odpadu, který ve vysoké míře vzniká při přepracování ozařeného jaderného paliva. V borosilikátovém skle je možné rozpustit sloučeniny síry až do mezní hodnoty 0,4 až 0,5 wt%

(platí pro sírany). Příměsí sloučenin síry nad touto hodnotou způsobí saturaci a vznik nežádoucí, oddělené žluté fáze, která bývá z větší části tvořena síranem sodným. Nežádoucími vlastnostmi těchto žlutých fází je jejich rozpustnost ve vodě, či zvýšená schopnost extrahovat některé radionuklidy (např. Cs a Sr). [45]

2.7 Minoritní aktinoidy

Mezi minoritní aktinoidy se řadí Np, Am a Cm. Ty jsou společně s izotopy Pu největším dlouhodobým zdrojem radiotoxicity ozářeného palivového článku. Minoritní aktinoidy, označovány zkráceně An se nejběžněji vyskytují v oxidačním stavu +III. Kationty aktinoidů jsou ve všech oxidačních stavech označovány jako tzv. tvrdé kyseliny, které běžně interagují s měkkými donorovými bázemi (obsahující atomy S, P, O, N). [30]

Ačkoliv se lanthanoidy i aktinoidy řadí mezi f-prvky, je mezi nimi jeden významný rozdíl, díky kterému je do jisté míry možné tyto skupiny prvků od sebe oddělit. 4f orbitály v lanthanoidech jsou situovány za 5d orbitály, zatímco 5f orbitály aktinoidů přesahují 6d orbitály. Takže navzdory podobným chemickým vlastnostem jsou interakce ligandu s lanthanoidy více iontové, zatímco interakce aktinoidů s ligandem jsou spíše kovalentní. Měkčí ligandy tedy ochotněji a účinněji tvoří vazbu s aktinoidy. [46]

2.8 Kapalinová extrakce

Kapalinová extrakce je dle publikace [47] definována následovně:

„Extrakce z kapaliny do kapaliny je zvláštní případ rozdělování v soustavě kapalina-kapalina (...) Jako extrakce z kapaliny do kapaliny se označuje pouze takový přechod rozpuštěné látky z jedné fáze do druhé, kdy příčinou tohoto přechodu je různá rozpustnost dělené složky v obou fázích. Jednou fází je obvykle vodný roztok, druhou fází organické rozpouštědlo; v některých případech se používá jako rozpouštědlo roztavená pevná látka a extrakce se provádí při zvýšené teplotě.“

2.8.1 Fyzikální veličiny vhodné k vyhodnocení kapalinové extrakce

Významnou separační funkcí je rozdělovací poměr D_M , definovaný vztahem:

$$D_M = \frac{c_{M,org}}{c_{M,aq}} \approx \frac{I_{M,org}}{I_{M,aq}}, \quad (8)$$

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

Neméně významnou funkcí je separační faktor $SF_{M1/M2}$ daný vztahem:

$$SF_{M1/M2} = \frac{D_{M1}}{D_{M2}}, \quad (9)$$

kde D_{M1} a D_{M2} jsou rozdělovací poměry dvou rozdílných kovů přítomných v extrakčním systému. [47]

2.9 Kinetické modely, aktivační energie a termodynamické veličiny

Pro popis sorpce/extrakce, která probíhá ve dvoufázovém systému, bylo navrženo a běžně se používá několik kinetických modelů. Jména těchto modelů jsou zpravidla odvozena od názvu řídicího děje. Každý z těchto modelů je popsán specifickou kinetickou rovnicí. Tak například, mezi nejčastěji používané modely se řadí:

- mass transfer (MD) – dvoufilmový model,
- film diffusion (FD) – model filmové difúze,
- diffusion in inert layer (ID) – model difúze v inertní vrstvě,
- diffusion in reacted layer (RLD) – model difúze zreagovanou vrstvou,
- chemical reaction (CR) – model chemické reakce,
- gel diffusion (GD) – model gelové difúze.

Pro zjištění vhodnosti každého modelu pro popis extrakce Eu^{3+} z vodné do organické fáze ligandem TODGA bylo použito fitovací kritérium $WSOS/DF$ (Weighted Sum Of Squares divided by the Degrees of Freedom); shoda (jakost fitování) je přijatelná, když platí $0,1 \leq WSOS/DF \leq 20$. Analýzou výsledků se jako nejvíce pravděpodobný zdály býti dvoufilmový model (MD) společně s modelem chemické reakce (CR), vizte Tab. 13. [48]

V kapitole 4.3 je rovněž uvedena diskuze k získaným výsledkům.

Dvoufilmový model

Pro popis modelu přenosu hmoty je možné vycházet z následujícího obecného popisu vyjádřeného diferenciální rovnicí:

$$\frac{dq}{dt} = k_{DM} \cdot (q^* - q), \quad (10)$$

kde k_{DM} je celkový koeficient přenosu hmoty, q je koncentrace v organické fázi v čase t a q^* je rovnovážná koncentrace těžší látky v organické fázi, v čase t .

Během transportu hmoty dochází v našem studovaném systému k výměně Eu^{3+} z vodné do organické fáze:

$$(c_{aq})_{Eu} \leftrightarrow (c_{org})_{Eu}, \quad (11)$$

kde $(c_{aq})_{Eu}$ je koncentrace Eu^{3+} ve vodné fázi v čase t , $(c_{org})_{Eu}$ je koncentrace Eu^{3+} v organické fázi v čase t . Rychlostní rovnici pro tento děj lze zapsat ve tvaru:

$$r_{Eu} = -\frac{d(c_{aq})_{Eu}}{dt} = \frac{(k_{DM})_{Eu}}{Rv} \cdot \left((c_{org})_{Eu}^* - (c_{org})_{Eu} \right), \quad (12)$$

kde $(c_{org})_{Eu}^*$ je rovnovážná koncentrace Eu^{3+} v organické fázi a Rv je poměr organické a vodné fáze. Rovnovážnou rovnici, resp. bilanční rovnici je možné vyjádřit následujícím způsobem:

$$(c_{org})_{Eu}^* = (c_{aq})_{Eu} \cdot D_{Eu}, \quad (13)$$

$$(c_{org})_{Eu} = Rv \cdot \left((c_{0,aq})_{Eu} - (c_{aq})_{Eu} \right) + (c_{0,org})_{Eu}, \quad (14)$$

kde D_{Eu} je rozdělovací poměr Eu^{3+} , $(c_{0,aq})_{Eu}$ a $(c_{0,org})_{Eu}$ jsou počáteční koncentrace v jednotlivých fázích (tedy v čase $t = 0$). Upravením rovnice (12), vložení rovnic (13) a (14), je získána rovnice (15) – upravená rychlostní rovnice, která byla použita pro získání hodnot celkového koeficientu přenosu hmoty, které jsou společně s hodnotami $WSOS/DF$ uvedeny v Tab. 13. [48]

$$-\frac{d(c_{aq})_{Eu}}{dt} = \frac{(k_{DM})_{Eu}}{Rv} \cdot \left((c_{aq})_{Eu} \cdot D_{Eu} - Rv \cdot \left((c_{0,aq})_{Eu} - (c_{aq})_{Eu} \right) + (c_{0,org})_{Eu} \right), \quad (15)$$

Model chemické reakce

Popis modelu chemické reakce vychází z následujícího obecného popisu vyjádřeného diferenciální rovnicí:

$$\frac{dq}{dt} = K_{CR} \cdot r_{CR} \cdot [1 - (q/q^*)]^{2/3}, \quad (16)$$

kde popis jednotlivých proměnných je totožný s reakcí (10), r_{CR} je řád chemické reakce a K_{CR} je celkový kinetický koeficient, který je definován následovně:

$$K_{CR} = 3/(R \cdot h_S), \quad (17)$$

kde R je střední poloměr kapky organické fáze a h_S je specifická hmotnost organické fáze. Řád chemické reakce, r_{CR} je definován následovně:

$$r_{CR} = k_{CR} \cdot (c - c^*), \quad (18)$$

kde k_{CR} je celkový koeficient chemické reakce, c je koncentrace ve vodné fázi v čase t a c^* je rovnovážná koncentrace těžší látky ve vodné fázi, v čase t . [48]

Vliv teploty na reakční rychlost

Vztah mezi rychlostní konstantou reakce a reakční teplotou poprvé odvodil Arrhenius. Arrheniova myšlenka je spojením van't Hoffovy rovnice pro závislost rovnovážné konstanty K na teplotě T :

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (19)$$

Společně se vztahem mezi rovnovážnou konstantou a podílem rychlostních konstant, který vyplývá z Guldberg-Waagova zákona:

$$K = \frac{\vec{k}}{\underset{\leftarrow}{k}} \quad (20)$$

Změnu rychlostní konstanty s teplotou je spojením rovnic (19) a (20) a následnou úpravou možné vyjádřit:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (21)$$

Kde veličina E_a se nazývá aktivační energie. Integrací a úpravou rovnice (21) je možné vyjádřit nejčastější podobu Arrheniovy rovnice pro rychlostní konstantu:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (22)$$

Ve které integrační konstanta A vystupuje jako frekvenční, nebo též preexponenciální faktor.

Závislost teploty na kinetickém koeficientu přenosu hmoty, k_{DM} , resp. na kinetickém koeficientu chemické reakce, k_{CR} , je za pomoci rovnice (22) definována následujícím způsobem:

$$k_{DM} \equiv k = A \cdot e^{-E_a/RT}, \text{ resp. } k_{CR} \equiv k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (23)$$

Aktivační energii reakce lze vyjádřit směrnici přímky $\ln k = f(1/T)$. Úsek, který tato přímka protne na ose souřadnic je roven $\ln A$, jak přibližuje následující rovnice [49]:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} \cdot \frac{1}{T} + \ln A \quad (24)$$

Termodynamické veličiny

Z rovnovážných hodnot D_{Am} a D_{Eu} naměřených při různých teplotách je možné získat termodynamická data, způsobem, který blíže popisují následující odstavce.

Změnu entalpie (ΔH) a změnu entropie (ΔS) reakce v extrakčním systému lze získat ze závislosti přirozeného logaritmu rozdělovacího poměru daného kovu, $\ln D_M$, na převrácené hodnotě teploty v kelvinech, $1/T$, jak je blíže naznačeno dále.

Změna Gibbsovy funkce (též nazývána volná entalpie) je definována vztahy:

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K \quad (25)$$

a

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S, \quad (26)$$

kde R je univerzální plynová konstanta ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), T je teplota vyjádřená v kelvinech, K je rovnovážná konstanta a ΔH společně s ΔS již byly definovány. Vzhledem k extrakčním podmínkám v systémech, kde probíhaly dané experimenty, lze rovnici (25) rovněž vyjádřit ve tvaru:

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln D. \quad (27)$$

Úpravou rovnic (26) a (27) lze získat:

$$\Delta H - T \cdot \Delta S = -R \cdot T \cdot \ln D. \quad (28)$$

Upravíme-li rovnici (28) do následující podoby:

$$\ln D = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} - \frac{\Delta S}{R} \quad (29)$$

lze z tohoto tvaru sestavit logaritmickou závislost rozdělovacích poměrů studovaných kovů na převrácené hodnotě teploty v kelvinech. První člen je směrnice přímky, kde $1/T$ je proměnou, druhý člen je tzv. úsek. [49]

3 Experimentální část

3.1 Zařízení a aparatura

- Analytické váhy Scientech® - SA 210D
- γ -ray spectrometer EG&G Ortec MCB 919 multichannel analyzer with a PGT PIG-C-22 HPGe detector (all USA)
- α spektrometr Baltic Scientific Instruments, Alpha Spectrometer amber-8
- Orbitální míchačka GFL, 3005, Germany
- Centrifuga Hettich, EBA 20, Germany
- Vysokofrekvenční lineární urychlovač LINAC 4-1200

3.2 Použité chemikálie

- Kyselina dusičná 65%, Sigma-Aldrich
- Kerosen, Sigma-Aldrich
- Oktan-1-ol, Sigma-Aldrich, čistota $\geq 99.0\%$
- TODGA, University of Twente, čistota $\geq 98\%$
- Maskovací činidlo TS-BTP a TS-BTBP, Technocomm Ltd., čistota $\geq 98\%$

3.3 Pracovní postup

3.3.1 Příprava pro měření kinetických, extrakčních a termodynamických vlastností systému s maskovacím činidlem TS-BTP při různých teplotách

Na analytických vahách bylo odváženo 0,7912 g maskovacího činidla TS-BTP. Následně bylo toto činidlo přidáno do odměrné baňky společně s 50,5 ml 0,35M HNO₃. Do tohoto roztoku bylo rovněž přidáno 200 μ l ze zásobního roztoku ¹⁵²Eu, 200 μ l ze zásobního roztoku ²⁴¹Am a 200 μ l ze zásobního roztoku ²⁴⁴Cm.

Organická fáze byla připravena rozpuštěním 5,916 g TODGA v 48,450 ml kerosenu. Kerosen byl před rozpuštěním TODGA smíchán s 2,550 ml oktan-1-olu, aby výsledný poměr objemů obou rozpouštědel byl 95:5.

Extrakční systém v objemovém poměru 1:1 byl připraven do nových plastových ampulí přidáním 1 ml vodné fáze a 1 ml organické fáze z předem připravených roztoků. Následně byly tyto extrakční systémy umístěny na orbitální míchačku Heidolph Multi Reax Shaker, kde byly kontaktovány postupně po dobu 2, 4, 6, 10, 30 a 60 minut při teplotě (15, 25, 35 a 45) ± 1 °C a frekvenci 250 RPM. Pro každý systém byly takto připraveny dva vzorky.

Po skončení třepání byla plastová ampule každého extrakčního systému umístěna na centrifugu Hettich, EBA 20 po dobu dvou minut při 6000 RPM. Posléze bylo z každé fáze odpipetováno $2 \times 200 \mu\text{l}$ do nových plastových ampulí pro měření gama. V závislosti, zda se jednalo o organickou, nebo vodnou fázi, byly ampule doplněny 1,000 ml destilované vody, nebo kerosenu.

Měření a vyhodnocení měření gama je popsáno v kapitole 3.3.9. Měření a vyhodnocení měření alfa je popsáno v kapitole 3.3.10.

3.3.2 Příprava pro měření kinetických, extrakčních a termodynamických vlastností systému s maskovacím činidlem TS-BTBP při různých teplotách

Postup je totožný s 3.3.1 s tím rozdílem, že v první fázi bylo na analytických vahách odváženo 0,8619 g maskovacího činidla TS-BTBP. Kontaktování obou fází po dobu 2, 4, 6, 10, 30 a 60 minut probíhalo pouze při teplotě $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, u zbytku teplot ($15, 35$ a 45) $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ bylo provedeno kontaktování fází pouze po dobu 60 minut.

3.3.3 Příprava vodné fáze s TS-BTP, vodné fáze s TS-BTBP a organické fáze s TODGA před ozařováním

Na analytických vahách bylo odváženo 0,8067 g maskovacího činidla TS-BTP. Následně bylo toto činidlo přidáno do odměrné baňky společně s 52,0 ml 0,35M HNO_3 .

Dále bylo na analytických vahách odváženo 0,8788 g maskovacího činidla TS-BTBP, které bylo přidáno do odměrné baňky společně s 52,0 ml 0,35 M HNO_3 .

Následně bylo připraveno čtyřicet vzorků, odpipetováním 1,25 ml roztoku TS-BTP do zatavovacích ampulí. Identickým způsobem bylo poté připraveno čtyřicet vzorků TS-BTBP.

Organická fáze byla připravena rozpuštěním 5,916 g TODGA v 48,450 ml kerosenu. Kerosen byl před rozpuštěním TODGA smíchán s 2,550 ml oktan-1olu, aby výsledný poměr objemů obou rozpouštědel byl 95:5.

Organická fáze byla přidána k polovině připravených vodných roztoků TS-BTP a TS-BTBP ve stejném objemu (1,25 ml) tak, aby byl poměrem obou fází roven 1. Obě maskovací činidla tak měla stejný počet vzorků: 20 vzorků pouze s vodnou fází a 20 vzorků, ve kterých byla vodná i organická fáze.

3.3.4 Ozařování extrakčních systémů

Vzorky byly umístěny do termostatované lože na ampule. Schematické uspořádání aparatury, ve které proběhlo ozařování je zobrazeno na Obr. 26. Během každého ozařovacího cyklu pro konkrétní teplotu bylo ozářeno 20 vzorků, které byly termostatovány na 15, 25, 35, nebo 45 °C. Aby bylo během ozařování docíleno stálého míchání vzorků, byla při ozařování zapnuta třepačka VD Lověna Praha Typ 22. Vzorkům byly uděleny dávky 50, 100, 150, 200 a 300 kGy. Dávkový příkon byl zvolen na ~ 200 kGy/hod.

3.3.5 Příprava ozářených vzorků pro analytická měření

Z ozářených vodných vzorků bylo odebráno 0,3 ml do PP (polypropylenových) ampulí. Celkem bylo takto připraveno 40 vzorků. Z ozářených vzorků, ve kterých byla přítomna organická a vodná fáze, bylo z vodné fáze odpipetováno 0,3 ml do PP ampulí. Celkem bylo takto připraveno 40 vzorků s TS-BTP a 40 vzorků s TS-BTBP.

3.3.6 Příprava ozářených vzorků pro studium extrakčních vlastností systémů s maskovacím činidlem TS-BTP, resp. TS-BTBP

Extrakční systémy v objemovém poměru 1:1 byly připraveny do nových plastových ampulí pipetováním 0,8 ml ozářené vodné fáze a 0,8 ml čerstvé organické fáze, připravené v 3.3.3. Do každé vodné fáze bylo přidáno stopové množství roztoku Eu^{3+} (2,00 μl) a Am^{3+} (1,50 μl). Následně byly tyto extrakční systémy umístěny na orbitální míchačku Heidolph Multi Reax Shaker, kde byly kontaktovány po dobu 60 minut při teplotách (15, 25, 35 a 45) ± 1 °C a frekvenci 250 RPM. Teploty třepání byly voleny tak, aby byly stejné, jako teploty, na které byly jednotlivé vzorky termostatovány během ozařování.

Centrifugace a příprava vzorků pro měření gama je téměř identická s postupem uvedeným v 3.3.1. Rozdílem je postup pro přípravu vzorků pro měření gama, nyní bylo odebráno pouze 150 μl do nových plastových ampulí.

3.3.7 Příprava vzorků pro měření na hmotnostním spektrometru

Měření na hmotnostním spektrometru proběhlo na Ústavu anorganické chemie AV ČR, v. v. i, ve spolupráci s Mgr. Dmytro Bavolem, Ph.D., a RNDr. Bohumírem Grünerem, CSc. V první fázi byly změřeny hmotnostní spektra TS-BTP a TS-BTBP třemi metodami:

- 1 Electrospray ionization (ESI)

2 Negative Atmospheric pressure chemical ionization (APCI)

3 Positive Atmospheric pressure chemical ionization (APCI)

Měření byla provedena na detektoru Thermo Scientific LCQ Fleet Ion Trap MS. Vodné vzorky ligandů (10 mM) byly rozpuštěny v acetonitrilu, tak, aby výsledná koncentrace ligandu byla ~100 ng/ml a do hmotnostního spektrometru byly přivedeny pomocí mikrostríkačky Hamilton. Objem infúze byl $5 \mu\text{L min}^{-1}$.

3.3.8 Příprava vzorků pro HPLC měření

Vzorky byly analyzovány na zařízení Thermo Finnigan Surveyor HPLC, vybaveném Photo Diode Array (PDA) detektorem, chromatografickou kolonou Gemini-NX C18 110 Å (3 μm , 150 x 2.00 mm *I.D.*), rovněž v Ústavu anorganické chemie AV ČR, v. v. i. HPLC zařízení bylo připojeno k hmotnostnímu spektrometru zmíněném v postupu 3.3.7.

Během měření standardu bylo 25 μL roztoku maskovacího činidla smícháno s acetonitrilem, tak, aby byl výsledný objem 1 ml. Do kolony bylo následně přivedeno 5 μL takto připraveného roztoku. Rozsah vlnové délky měření na PDA detektoru byl 190 až 800 nm.

Vzorky se standardem byly následně zředěny destilovanou vodou a po změření těchto vzorků bylo možné vynést kalibrační křivku, díky které byla stanovena zbytková koncentrace maskovacích činidel v ozářených vodných vzorkách. Ozářené vodné vzorky byly zpracovány a změřeny stejným postupem jako standard.

3.3.9 Měření a vyhodnocení gama aktivity

Měření aktivit γ ^{241}Am a ^{152}Eu bylo provedeno na γ -spektrometru EG&G Ortec s PGT PIG-C-22 HPGe detektorem. Ve spektru byly vyhodnoceny γ -linky ^{241}Am s energií 59,5 keV a γ -linky ^{152}Eu s energií 121,8 keV. Každý vzorek byl měřen po dobu 1000 s. Vzorky, u kterých byla detekována nízká aktivita, byly měřeny po dobu 3600 s.

Z naměřených četností impulzů byl následně pomocí vzorce (8) určen rozdělovací poměr pro jednotlivé radionuklidy, ze kterých byl následně dopočten separační faktor dle vzorce (9).

Detekční mez pro rozdělovací poměry, D_{min} , byla vypočtena dle vztahu:

$$D_{\min} = \frac{2,71 \cdot t_{vz} + 2,326 \cdot \sqrt{(M - 2) \cdot \frac{T}{t_{vz} \cdot t_{bg}}}}{I_{st}}, \quad (18)$$

kde I_{st} je intenzita standardu, M je počet kanálů v píku, který byl vyhodnocován. T je plocha pod píkem, který byl vyhodnocován, při měření spektra pozadí po dobu t_{bg} . t_{vz} je doba měření vzorku.

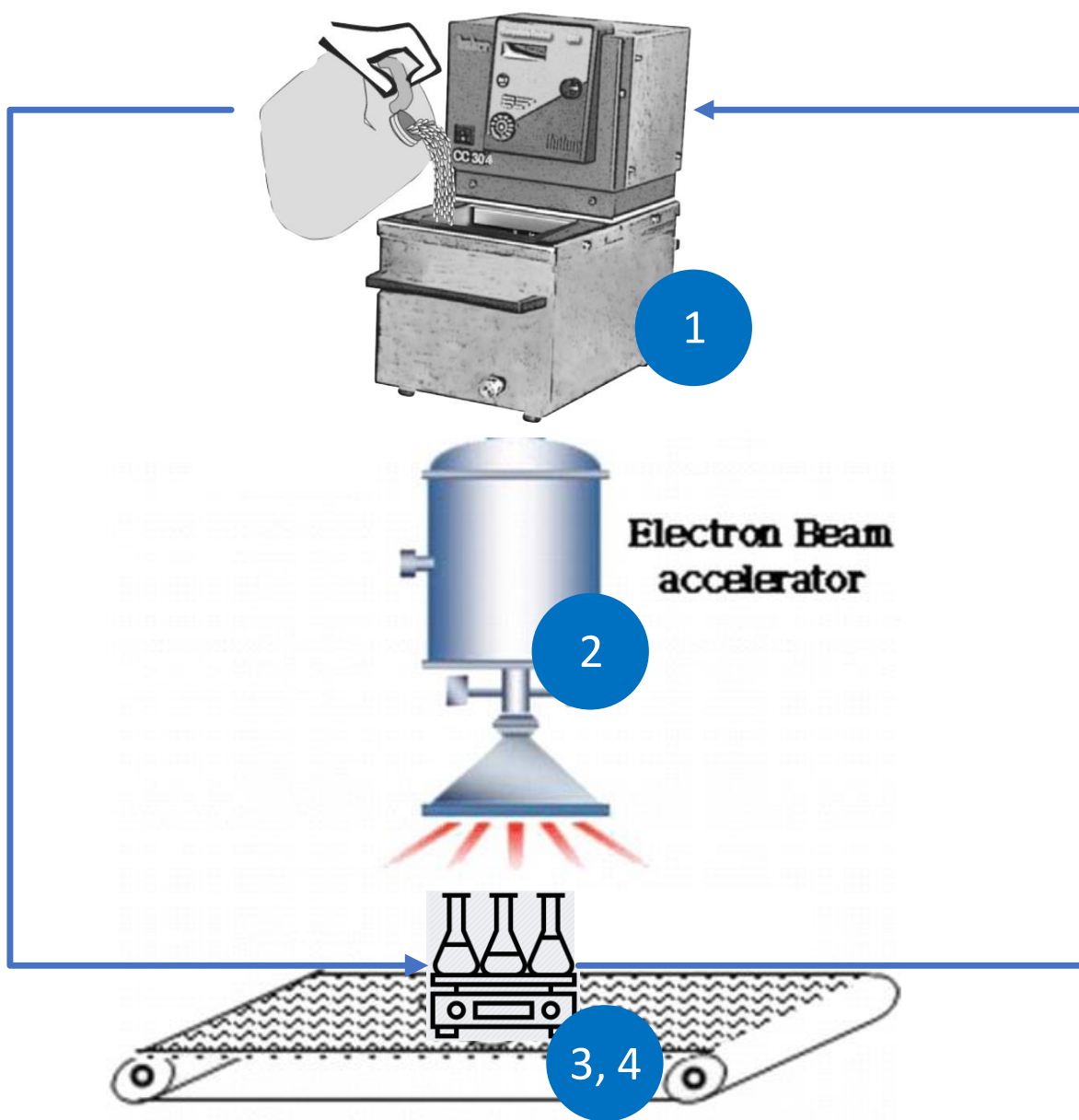
3.3.10 Měření a vyhodnocení alfa aktivity

Měření aktivit α ^{241}Am a ^{244}Cm bylo provedeno na α -spektrometru Baltic Scientific Instruments, Alpha Spectrometer amber-8. Ve spektru byly zpracovány data píku ^{241}Am o energii 5,47 MeV a data píku ^{244}Cm o energii 5,76 MeV. Každý vzorek byl měřen po dobu 600 s. Vzorky, u kterých byla detekována nízká aktivita, byly měřeny po dobu 3600 s.

Rozdělovací poměry kovů a jejich separační faktory byly vypočítány stejným postupem jako v 3.3.9.

3.4 Příprava aparatury pro ozáření extrakčních systémů

Schéma sestavy, na které byly vzorky ozářeny urychlenými elektrony, je zobrazeno na Obr. 26. Technické parametry jednotlivých komponent blíže popisuje kapitola 3.4.1.



Obr. 26: Schéma ozařovacího systému, který se skládá z: 1 – Termostat Laboplay DT-210NO, 2 – Vysokofrekvenční lineární urychlovač LINAC 4-1200, 3 – termostatovaný podstavec pro ampule, kterým protéká kapalina, 4 – třepačka VD Lověna Praha Typ 22

3.4.1 Základní parametry ozařovacího systému

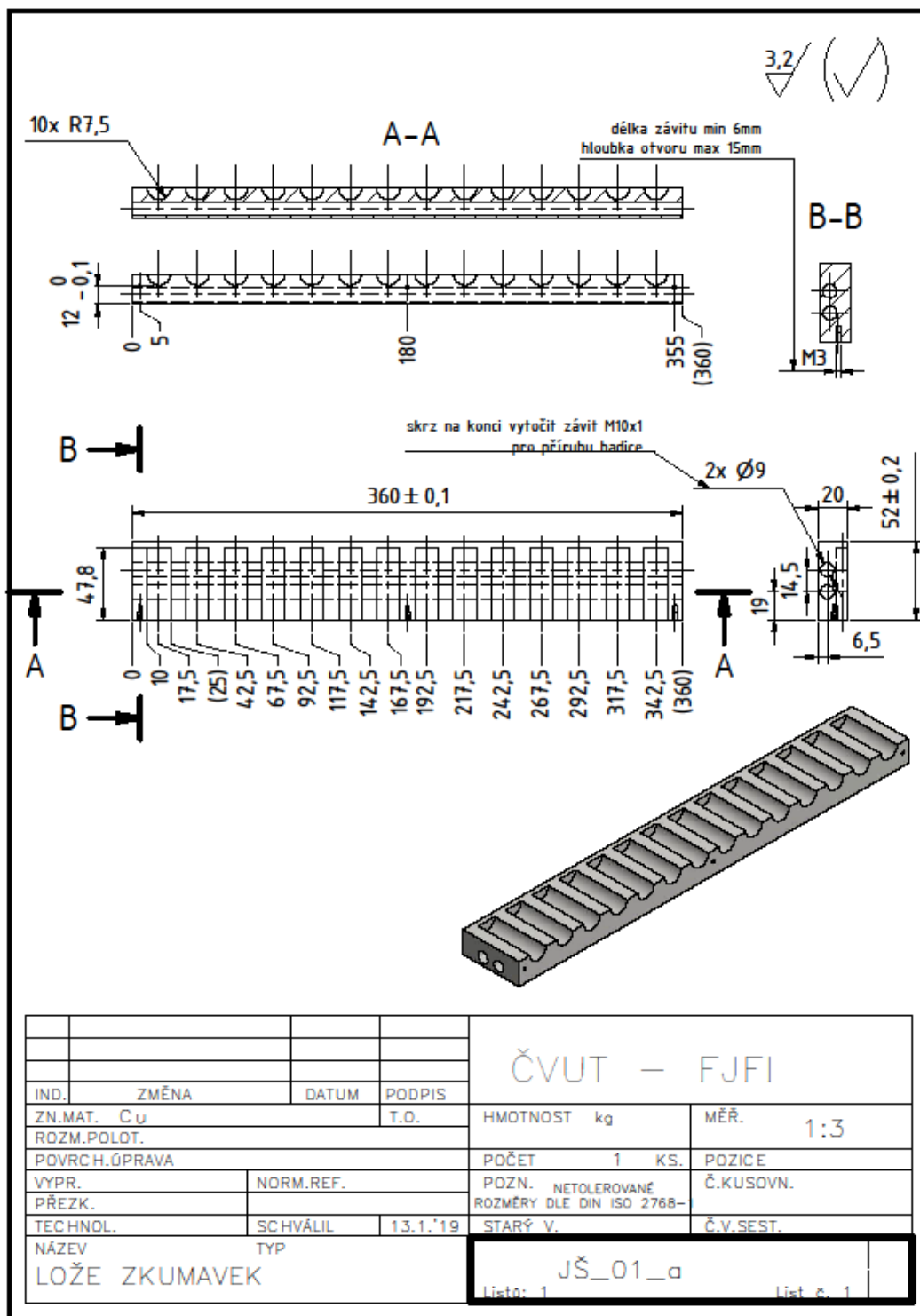
Vzhledem k tomu, že všechny blokové termostaty, ať už přítomné na Katedře jaderné chemie, nebo průmyslově vyráběné, mají v sobě zabudovanou elektroniku (min. pro regulaci teploty), bylo nutné najít řešení, při kterém nebude problém takový termostat vystavit ionizujícímu záření a dávce řádově stovek kGy. Dalším důležitým parametrem, který bylo třeba vzít v úvahu, je pronikavost urychlených elektronů. Vysokofrekvenční lineární urychlovač LINAC 4-1200 (2) na Obr. 26 produkuje urychlené elektrony o energii 3 až 5 MeV. Dosah takto urychlených elektronů ve vodném roztoku je zhruba 2,5 cm. Úkolem tedy bylo připravit takový termostat na ampule, kde termoregulace bude řízena pomocí média z externího zdroje, v našem případě pomocí kapaliny a zároveň bude plocha ozařovaného extrakčního systému (roztok vodná/organická fáze) co nejvyšší, s tím, že hloubka tohoto roztoku se bude blížit 2,5 cm.

Výsledkem těchto požadavků byl model, který byl pro dané účely vyvinut ve spolupráci se studentem Fakulty strojní ČVUT – Bc. Janem Fikejzlem, a který je možné vidět na Obr. 27. Model byl vytvořen pomocí aplikace Autodesk Inventor. Společně s tímto podstavcem byla ještě vyrobena lišta, namodelovaná v témže programu, která chrání jednotlivé ampule před tím, aby vypadly z lože důsledkem třepání, a která byla během měření přišroubována k přední části podstavce. Kompletní zakázku dodala společnost CNC Steel s.r.o. Obě součásti byly vyhotoveny z mědi. Dalším materiálem, který připadal v úvahu byl hliník, který by byl po ekonomické stránce přijatelnější. Hlavním důvodem, proč byla vybrána měď, je její tepelná vodivost ($\lambda_{Cu} = 393 \text{ W/mK}$ vs. $\lambda_{Al} = 221 \text{ W/mK}$). [50] Rozměr jednotlivých vyhloubení byl totožný s průměrem použitých ampulí (tj. $\sim 15 \text{ mm}$), aby přenos tepla mezi stěnami podstavce a extrakčním systémem byl maximální.

Spojení mezi termostatem a čerpadlem bylo zajištěno PVC (polyvinylchloridovými) hadičkami (s průměrem 9 mm), jejichž celková délka byla zhruba osm metrů. Všechny hadicové trny byly rovněž vyhotovené z mědi. U podstavce byly použity trny se závitem M9.

Podstavec s ampulemi byl umístěn na třepačku VD Lověna Praha Typ 22. Důvod použití této třepačky plyne z faktu, že třepačka obsahuje minimum elektronických součástí a v minulosti se ukázala odolná vůči ionizujícímu záření při obdobném ozařování. Na základě studia výkonu této třepačky v porovnání s výkonem třepačky GFL, model 3005, bylo stanoveno, že hodnota RPM pro danou třepačku byla 300 RPM.

Pro kontrolu teplot roztoků byl použit infračervený laserový teploměr Genborx IRT-380, který je schopen určit teplotu s chybou max. 2 % během jednotek vteřin.



Obr. 27: Technický výkres pro výrobu bloku, ve kterém byly umístěny ampule během ozařování.

4 Výsledky a diskuze

4.1 Kinetická měření

4.1.1 Kinetika extrakce Am^{3+} a Eu^{3+} v i-SANEX systému při použití TS-BTP maskovacího činidla

Měření kinetické závislosti bylo nutným krokem pro zjištění doby, která uplyne od první reakce v systému, až do doby, kdy můžeme v systému pozorovat rovnováhu. Vzhledem k tomu, že ve většině publikací byly experimenty provedeny při teplotách 20 až 25 °C, bylo cílem se přiblížit teplotním podmínkám během přepracování ozářeného jaderného paliva, které se vzhledem k vysoké radioaktivitě radionuklidů v roztoku pohybují okolo 40 až 50 °C.

Ze získaných výsledků, uvedených v Tab. 4, je na první pohled patrných několik trendů, které je možné pozorovat napříč teplotním spektrem. Hodnoty D_{Am} mají u teplot 15 °C a 25 °C mírně rostoucí charakter, tedy u systémů, kde došlo k ustálení rovnováhy výrazně pomaleji než u systémů, které byly temperovány na vyšší teplotu. U těch bylo pro Am^{3+} dosaženo rovnovážného stavu již po dvou minutách.

Podobně je tomu i u růstu hodnot D_{Eu} . Pro tyto hodnoty je zřejmý nárůst hodnot D_{Eu} i při teplotě 35 °C, tento trend však již nelze spatřit v systému, který byl udržován při teplotě 45 °C, neboť hodnoty rozdělovacích poměrů byly velmi blízké rovnovážnému stavu již po prvním měření, tedy po 2 minutách třepání při 250 RPM. Celkově došlo u Am^{3+} ve všech případech rychleji k dosažení rovnovážného stavu, než tomu bylo u Eu^{3+} . Všechny tyto výsledky jsou graficky zaznamenány na Obr. 28.

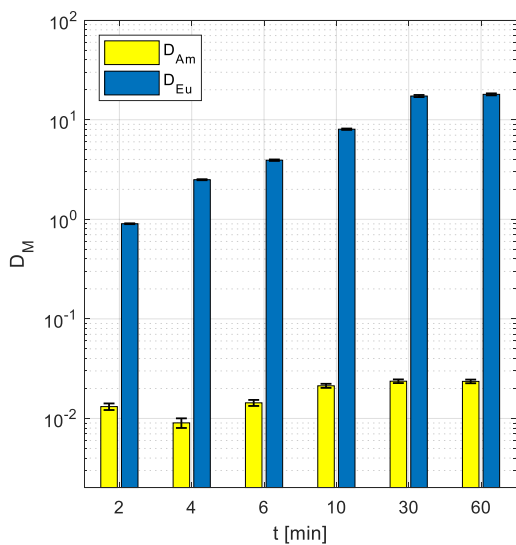
Obecně byl pozorován pokles rozdělovacích poměrů s rostoucí teplotou. Např. nejvyšší D_{Am} a D_{Eu} , naměřené při 15 °C po době 60 minut (rovnováha ustanovena mezi 10 a 30 minutou) $0,024 \pm 0,001$, resp. $18,0 \pm 0,4$ byly násobně větší než rozdělovací poměry naměřené při 45 °C, kdy $D_{\text{Am}} < 0,003$ a $D_{\text{Eu}} = 0,46 \pm 0,01$, při kontaktu obou fází po dobu 60 minut. Hodnoty separačních faktorů jsou pro toto měření diskutovány v 4.2.1

Ustanovení rovnováhy D_{Eu} je v intervalu 10. až 30. minuta rovněž i u teplot 25 a 35 °C. Důležité je ovšem zmínit, že relativní rozdíl mezi hodnotou při 10 minutách a hodnotou při 30 minutách se s rostoucí teplotou výrazně zmenšuje, a především u systému temperovaném na 35 °C je vidět, že hodnoty blízké rovnováze je možné pozorovat již po šesti minutách.

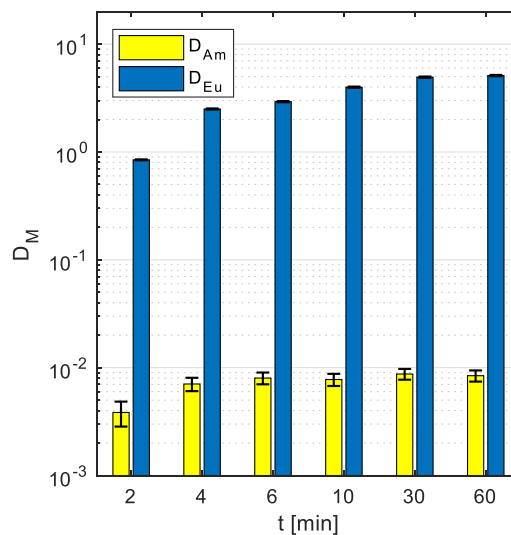
V publikaci [29] autor použil jako rozpouštědlo TPH a zvolil odlišné koncentrace maskovacího činidla a HNO_3 , a došel k závěru, že termodynamická rovnováha je při 25 °C ustanovena za 10 minut. Ačkoliv se tento systém, nejvíce z dostupných publikací, blíží svým složením námi studovanému systému, je nutné brát při porovnání dat v úvahu, že výše zmíněné odlišnosti mohou způsobit výraznou změnu kinetických vlastností extrakčních systémů. Komparace s TS-BTBP je v uvedena v kapitole 4.1.2.

Tab. 4: Naměřené D_{Am} , D_{Eu} a $SF_{\text{Eu/Am}}$ v závislosti na teplotě v extrakčním systému tvořeném 0,35 M HNO_3 a organickou fází – 0,2 M TODGA/5% oktan-1-ol v kerosenu v přítomnosti TS-BTP (0,018 M ve vodné fázi). Doba třepání: dle měření / 250 RPM při teplotách: (15, 25, 35, 45) °C \pm 1 °C.

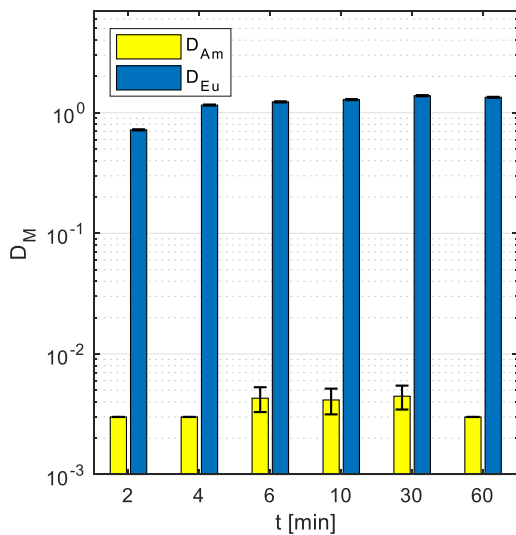
t [min]	D_{Am}	D_{Eu}	$SF_{\text{Eu/Am}}$	D_{Am}	D_{Eu}	$SF_{\text{Eu/Am}}$
	$T = 15\text{ °C}$			$T = 25\text{ °C}$		
2	0,013 \pm 0,001	0,90 \pm 0,01	68,7 \pm 5,7	0,005 \pm 0,001	0,76 \pm 0,01	168 \pm 28
4	0,009 \pm 0,001	2,50 \pm 0,03	277 \pm 22	0,007 \pm 0,001	2,51 \pm 0,03	355 \pm 50
6	0,014 \pm 0,001	3,93 \pm 0,07	274 \pm 16	0,008 \pm 0,001	2,93 \pm 0,04	366 \pm 52
10	0,021 \pm 0,001	8,04 \pm 0,13	378 \pm 26	0,008 \pm 0,001	3,99 \pm 0,05	514 \pm 80
30	0,024 \pm 0,001	17,3 \pm 0,4	732 \pm 41	0,009 \pm 0,001	4,94 \pm 0,06	566 \pm 63
60	0,024 \pm 0,001	18,0 \pm 0,4	764 \pm 42	0,008 \pm 0,001	5,11 \pm 0,07	607 \pm 78
	$T = 35\text{ °C}$			$T = 45\text{ °C}$		
2	0,003 \pm 0,001	0,72 \pm 0,01	216 \pm 67	< 0,003	0,47 \pm 0,01	> 144
4	0,004 \pm 0,001	1,16 \pm 0,01	286 \pm 55	< 0,003	0,43 \pm 0,01	> 137
6	0,004 \pm 0,001	1,23 \pm 0,01	287 \pm 62	< 0,003	0,42 \pm 0,01	> 142
10	0,004 \pm 0,001	1,29 \pm 0,01	310 \pm 85	< 0,003	0,47 \pm 0,01	> 155
30	0,004 \pm 0,001	1,38 \pm 0,02	311 \pm 77	< 0,003	0,51 \pm 0,01	> 170
60	0,004 \pm 0,001	1,34 \pm 0,01	372 \pm 110	< 0,003	0,45 \pm 0,01	> 193



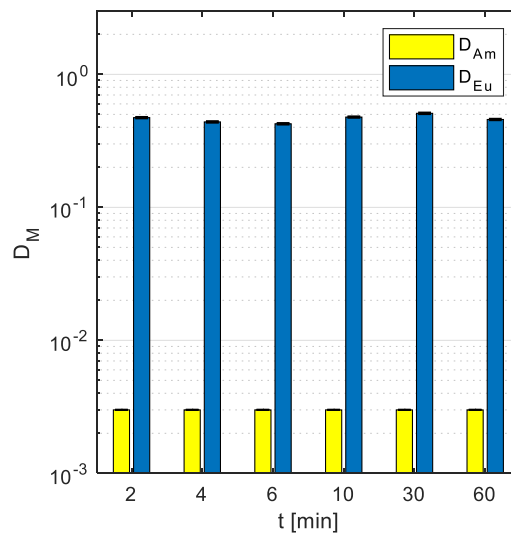
(1)



(2)



(3)



(4)

Obr. 28: Závislost D_{Am} a D_{Eu} na teplotě v extrakčním systému tvořeném 0,35 M HNO_3 a organickou fází – 0,2 M TODGA/5% oktan-1-ol v kerosenu v přítomnosti TS-BTP (0,018 M ve vodné fázi).
 Doba třepání: dle měření / 250 RPM při teplotách: (15 (1), 25 (2), 35 (3), 45 (4)) °C ± 1 °C.

4.1.2 Kinetika extrakce Am^{3+} a Eu^{3+} v i-SANEX systému při použití TS-BTBP maskovacího činidla

Vzhledem k omezenému množství ligandu bylo rozhodnuto se nejprve zaměřit na kinetiku při 25 °C. Na základě studia výsledků, a dále porovnáním s výsledky 4.1.1 a literaturou, bylo odhadnuto, že kinetické zákonitosti (obou) maskovacích činidel nebudou příliš rozdílné. Pro další postup bylo tedy usouzeno, že pravděpodobně neexistuje důvod předpokládat, že extrakční systém, obsahující TS-BTBP jako maskovací činidlo, by neměl být v termodynamické rovnováze při studovaných teplotách po uplynutí 60 minut třepání.

Porovnáním naměřených hodnot obou maskovacích činidel, je na rozdíl od měření 4.1.1 patrná lehká oscilace hodnot rozdělovacích poměrů Am^{3+} , která se ustálila až po 30 minutách na hodnotě $D_{\text{Am}} = 0,009 \pm 0,001$. Naopak v souladu s měřením 4.1.1 je pozorován růst D_{Eu} , nicméně je patrná pomalejší kinetika, neboť rovnovážné hodnoty systém dosáhne až v intervalu 30. až 60. minuty, kdy rozdělovací poměr Eu^{3+} narostl na $D_{\text{Eu}} = 4,91 \pm 0,07$ z původních $D_{\text{Eu}} = 1,25 \pm 0,02$. Všechny tyto hodnoty jsou zaznamenány v Tab. 5, grafická závislost je znázorněna na Obr. 29.

Na základě získaných výsledků vyplývá, že hodnoty separačních faktorů systémů s různými maskovacími činidly jsou po 60 minutách velmi podobné, uvažujeme-li u výsledných hodnot rovněž chybu měření ($SF_{\text{Eu/Am}}(\text{TS-BTBP}) = 560 \pm 97$, $SF_{\text{Eu/Am}}(\text{TS-BTP}) = 607 \pm 78$).

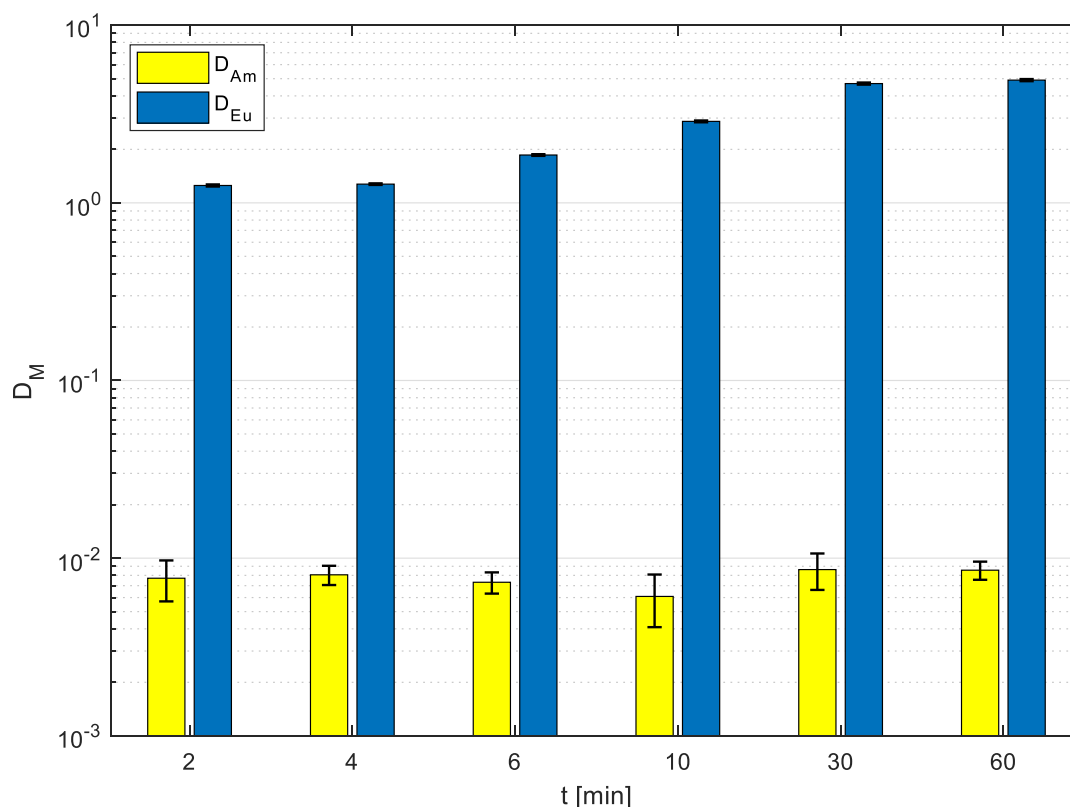
Materiálem k porovnání kinetiky může být publikace [28], kde autor při 20 mM koncentraci maskovacího činidla TS-BTBP v 0,29M HNO_3 zvolil jako rozpouštědlo Exxsol D80 (běžně používané rozpouštědlo, které je směsí dearomatizovaných alifatických uhlovodíků) a dle získaných výsledků byla rovnováha při 25 °C ustanovena za 15 minut, nicméně autor volil intenzitu třepání 2400 RPM. Bohužel konkrétní studie, která by se věnovala ovlivněním extrakce při aplikaci běžně používaných rozpouštědel pro i-SANEX systémy chybí.

Při detailním studiu v [51], ve kterém se autoři zaměřují (nejen) na studium vlivu různých organických rozpouštědel na kinetiku r-SANEX systémů, je možné zjistit, že doba ustanovení rovnováhy se může pohybovat v intervalu desítky minut až jednotky hodin v závislosti na rozpouštědle při 25 °C a ekvivalentních 250 RPM pro každý vzorek. Vzhledem k podstatně delší době ustálení rovnováhy v těchto r-SANEX systémech jsou rovněž k dispozici články, ve kterých byly studovány různé fázové přenašeče pro zrychlení kinetiky v těchto systémech. Příkladem může být např. článek [52], kde autoři uvádějí, že při použití 5,6-dimethyl-3-pyridin-2-yl-1,2,4-triazin,

resp. 5,5',6,6'-tetraethyl-3,3'-bis-1,2,4-triazin fázových přenašečů došlo k výraznému zrychlení kinetiky v systému bez významnějších změn rozdělovacích poměrů.

Tab. 5: Naměřené D_{Am} , D_{Eu} a $SF_{Eu/Am}$ v závislosti na teplotě v extrakčním systému tvořeném 0,35 M HNO_3 a organickou fází – 0,2 M TODGA/5% oktan-1-ol v kerosenu v přítomnosti TS-BTBP (0,018 M ve vodné fázi). Doba třepání: dle měření / 250 RPM při teplotě 25 ± 1 °C.

t [min]	D_{Am}	D_{Eu}	$SF_{Eu/Am}$
2	$0,008 \pm 0,002$	$1,25 \pm 0,02$	162 ± 34
4	$0,008 \pm 0,001$	$1,27 \pm 0,01$	158 ± 36
6	$0,007 \pm 0,001$	$1,86 \pm 0,02$	254 ± 61
10	$0,006 \pm 0,002$	$2,87 \pm 0,03$	472 ± 130
30	$0,009 \pm 0,002$	$4,69 \pm 0,06$	544 ± 119
60	$0,009 \pm 0,001$	$4,93 \pm 0,07$	560 ± 97



Obř. 29: Závislost D_{Am} a D_{Eu} na teplotě v extrakčním systému tvořeném 0,35 M HNO_3 a organickou fází – 0,2 M TODGA/5% oktan-1-ol v kerosenu v přítomnosti TS-BTBP (0,018 M ve vodné fázi). Doba třepání: dle měření / 250 RPM při teplotě 25 °C \pm 1 °C.

4.1.3 Kinetika extrakce Am^{3+} a Cm^{3+} v i-SANEX systému při použití TS-BTBP maskovacího činidla

Závislost rozdělovacích poměrů studovaných aktinoidů pro druhé z maskovacích činidel je vynesena na Obr. 30. Zde je narozdíl od měření v kapitole 4.1.2, patrné, že hodnoty rozdělovacích poměrů blízké rovnovážnému stavu byly v systému ustanoveny již na začátku měření, kdy bylo naměřeno $D_{\text{Am}} = 0,003 \pm 0,001$ a $D_{\text{Cm}} = 0,013 \pm 0,001$. Při těchto hodnotách dosahuje separační faktor $SF_{\text{Cm/Am}} = 4,5 \pm 1,6$, jak je uvedeno v Tab. 6. Odchylka hodnot separačních faktorů a jejich vysoká chyba, naměřených při čase 2 minuty a 60 minut, je způsobena počtem impulsů radionuklidu ^{241}Am v organické fázi, který se blížil hodnotám pozadí.

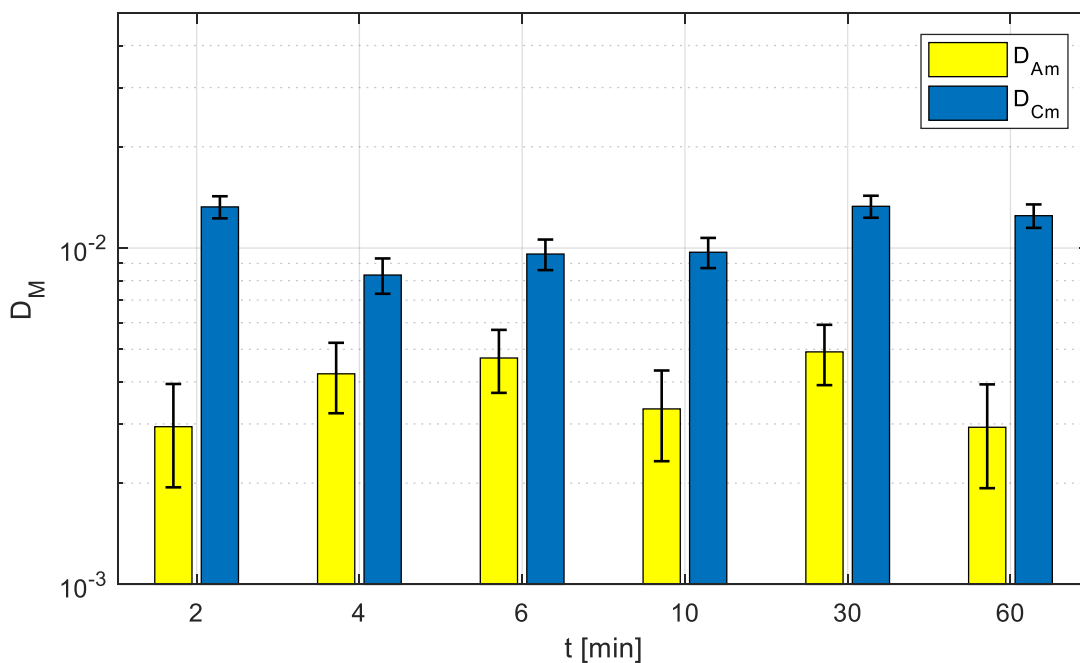
Dosažené výsledky, uvedené v Tab. 6, jsou v souladu s publikací [28], kde se autoři mimo jiné zabývají extrakcí lanthanoidů a aktinoidů do organické fáze v systému tvořeném 0,2 M TODGA/5% oktan-1-ol v Exsol D80, při odlišných koncentracích HNO_3 , ve které je přítomno 20 mM TS-BTBP při konstantní teplotě 20 °C. V publikaci [28] je uvedeno, že výsledná hodnota separačního faktoru je výsledkem rozdílné selektivity maskovacího činidla TS-BTBP ($SF_{\text{Cm/Am}} \approx 1,6$) a současně selektivity extrakčního činidla TODGA ($SF_{\text{Am/Cm}} \approx 1,6$). Ačkoliv autor explicitně nevyčísľuje hodnoty $SF_{\text{Cm/Am}}$ jednotlivých měření, uvádí, že jimi naměřené hodnoty leží v rozmezí $SF_{\text{Cm/Am}} = 2$ až 3 (u výsledků při 2. a 60. minutě lze tak předpokládat v rámci chyby měření uvedených u hodnot separačních faktorů).

Obdobná selektivita platí pro systémy, kde je maskovacím činidlem TS-BTPhen. Pro ty je rovněž charakteristické, že hodnota $SF_{\text{Cm/Am}} > 1$, jak je uvedeno např. v [53], či ve Výzkumném úkolu [54], jehož je autor diplomové práce tvůrce.

Naopak u systémů, kde je ve vodné fázi přítomno maskovací činidlo TS-BTP byly naměřeny téměř identické rozdělovací poměry Am^{3+} a Cm^{3+} , rezultující v hodnoty $SF_{\text{Cm/Am}}$ blízkých jedné. [29]

Tab. 6: Naměřené D_{Am} , D_{Cm} a $SF_{Cm/Am}$ v závislosti na teplotě v extrakčním systému tvořeném 0,35 M HNO_3 a organickou fází – 0,2 M TODGA/5% oktan-1-ol v kerosenu v přítomnosti TS-BTBP (0,018 M ve vodné fázi). Doba třepání: dle měření / 250 RPM při teplotě 25 ± 1 °C.

t [min]	D_{Am}	D_{Cm}	$SF_{Cm/Am}$
2	$0,003 \pm 0,001$	$0,013 \pm 0,001$	$4,5 \pm 1,6$
4	$0,004 \pm 0,001$	$0,008 \pm 0,001$	$2,0 \pm 0,5$
6	$0,005 \pm 0,001$	$0,010 \pm 0,001$	$2,0 \pm 0,5$
10	$0,003 \pm 0,001$	$0,010 \pm 0,001$	$2,9 \pm 0,9$
30	$0,005 \pm 0,001$	$0,013 \pm 0,001$	$2,7 \pm 0,6$
60	$0,003 \pm 0,001$	$0,012 \pm 0,001$	$4,3 \pm 1,5$



Obr. 30: Závislost D_{Am} a D_{Cm} na teplotě v extrakčním systému tvořeném 0,35 M HNO_3 a organickou fází – 0,2 M TODGA/5% oktan-1-ol v kerosenu v přítomnosti TS-BTBP (0,018 M ve vodné fázi). Doba třepání: dle měření / 250 RPM při teplotě 25 °C \pm 1 °C.

4.2 Termodynamická měření

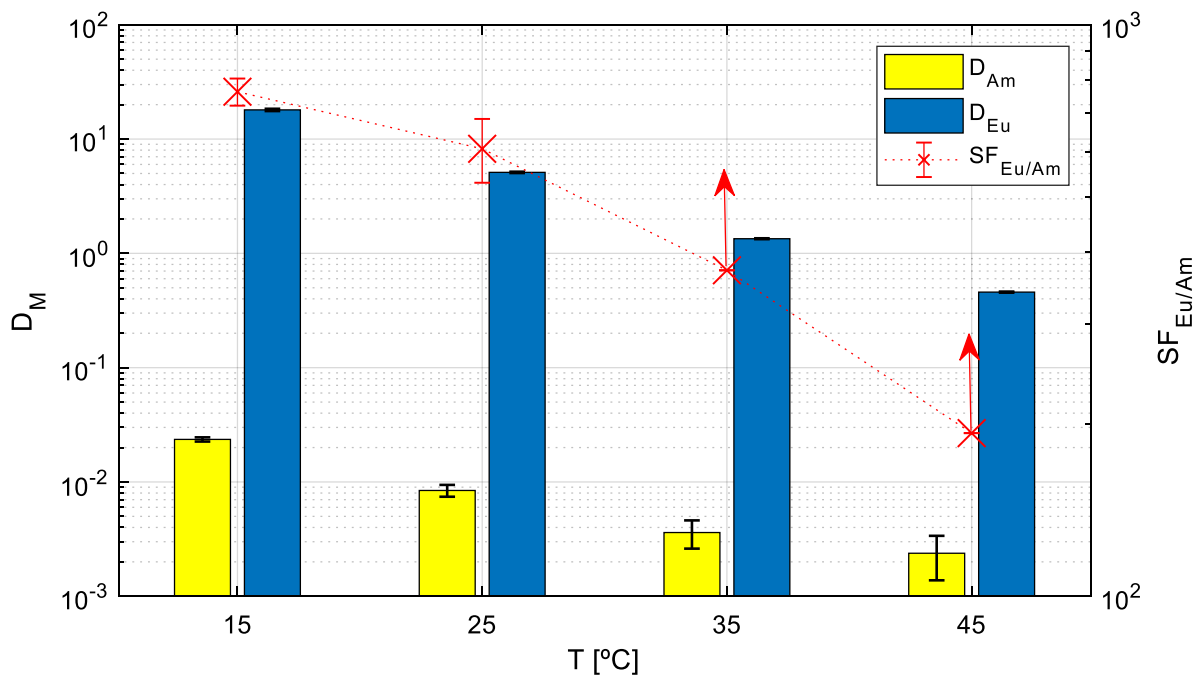
4.2.1 Termodynamika extrakce Am^{3+} a Eu^{3+} v i-SANEX systému při použití TS-BTP maskovacího činidla

Nejdříve byly provedeny experimenty, které byly zaměřeny na získání rovnovážných hodnot D_{Am} , D_{Eu} a $SF_{\text{Eu/Am}}$ při zvolených teplotách (15, 25, 35 a 45 °C). Během těchto měření bylo zjištěno, že s rostoucí teplotou klesají hodnoty D_{Am} , D_{Eu} , a to od počátečních $0,024 \pm 0,001$, resp. $18,0 \pm 0,4$, naměřených při 15 °C až na $< 0,003$, resp. $0,45 \pm 0,01$, naměřených při 45 °C. Změna rozdělovacích poměrů obou kovů se rovněž promítla do hodnot $SF_{\text{Eu/Am}}$, kde byl rovněž zaznamenán pokles, konkrétně z hodnoty 764 ± 41 při 15 °C až na hodnotu větší než 193 při 45 °C. Výše zmíněná data jsou uvedena v Tab. 7, grafická závislost je vynesena na Obr. 31.

Tab. 7: Naměřené D_{Am} , D_{Eu} a $SF_{\text{Eu/Am}}$ v závislosti na teplotě v extrakčním systému tvořeném 0,35 M HNO_3 a organickou fází – 0,2 M TODGA/5% oktan-1-ol v kerosenu v přítomnosti TS-BTP (0,018 M ve vodné fázi). Doba třepání: 60 min / 250 RPM při teplotách: (15, 25, 35, 45) °C ± 1 °C.

T [°C]	D_{Am}	D_{Eu}	$SF_{\text{Eu/Am}}$
15	$0,024 \pm 0,001$	$18,0 \pm 0,4$	764 ± 42
25	$0,008 \pm 0,001$	$5,11 \pm 0,06$	607 ± 77
35	$0,0036^*$	$1,34 \pm 0,01$	> 372
45	$0,0024^*$	$0,46 \pm 0,01$	> 193

*Takto označené hodnoty je třeba brát s rezervou vzhledem k blízkosti k detekčnímu limitu měřicího zařízení.



Obr. 31: Závislost rovnovážných hodnot D_{Am} , D_{Eu} a $SF_{Eu/Am}$ na teplotě v extrakčním systému tvořeném 0,35 M HNO_3 a organickou fází – 0,2 M TODGA/5% oktan-1-ol v kerosenu v přítomnosti TS-BTP (0,018 M ve vodné fázi). Doba třepání: 60 min / 250 RPM při teplotách: (15, 25, 35, 45) °C ± 1 °C.

4.2.2 Výpočet termodynamických hodnot Am^{3+} a Eu^{3+} v i-SANEX systému při použití TS-BTP maskovacího činidla

Hodnoty obou členů lze získat proložení naměřených bodů, uvedených v Tab. 8, přímkou. Grafická závislost, společně s hodnotami obou členů směrnice přímkou je vynesena na Obr. 32 – 33. Dypočtené termodynamické hodnoty jsou pro Am^{3+} a Eu^{3+} zaznamenány v Tab. 9.

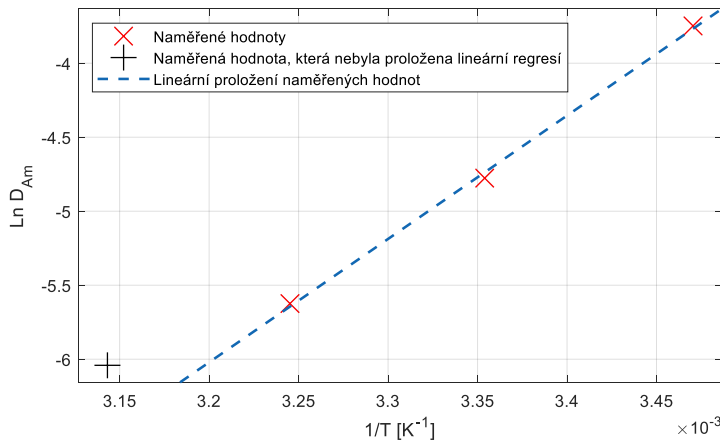
Tab. 8: Logaritmičké hodnoty D_{Am} a D_{Eu} v závislosti na teplotě v extrakčním systému tvořeném 0,35 M HNO_3 a organickou fází – 0,2 M TODGA/5% oktan-1-ol v kerosenu v přítomnosti TS-BTP (0,018 M ve vodné fázi). Doba třepání: 60 min / 250 RPM při teplotách: (15, 25, 35, 45) °C ± 1 °C.

T [°C]	$1/T \cdot 10^{-3}$ [K ⁻¹]	$\text{Ln } D_{\text{Am}}$	$\text{Ln } D_{\text{Eu}}$
45	3,14	- 6,04*	- 0,78
35	3,25	- 5,62*	- 0,29
25	3,35	- 4,78	1,63
15	3,47	- 3,75	2,89

Tab. 9: Naměřené termodynamické parametry ΔS , ΔH a ΔG (při $T = 25$ °C) v extrakčním systému tvořeném 0,35 M HNO_3 a organickou fází – 0,2 M TODGA/5% oktan-1-ol v kerosenu v přítomnosti TS-BTP (0,018 M ve vodné fázi). Doba třepání: 60 min / 250 RPM při teplotách: (15, 25, 35, 45) °C ± 1 °C.

Ion	ΔS [J/mol.K]	ΔH [kJ/mol]	ΔG [kJ/mol]
Am^{3+}	-272 ± 8	-69,3 ± 2,5	11,8 ± 1,0
Eu^{3+}	-303 ± 6	-94,2 ± 1,9	-3,9 ± 0,2

Vzhledem k odlehlosti logaritmičkových hodnot rozdělovacích poměrů Am^{3+} měřeném při 45 °C, způsobenou detekčním limitem měřícího zařízení bylo rozhodnuto nebrat tyto body v úvahu při proložení naměřených dat lineární regresí. Výsledkem bylo značné zvýšení R^2 hodnoty a snížení chyby naměřených termodynamických parametrů.



Linear model Poly1:

$$f(x) = p1 \cdot x + p2$$

Coefficients (with 95% confidence bounds):

$$p1 = 8335 (4488, 1.218e+04)$$

$$p2 = -32.69 (-45.61, -19.78)$$

Goodness of fit:

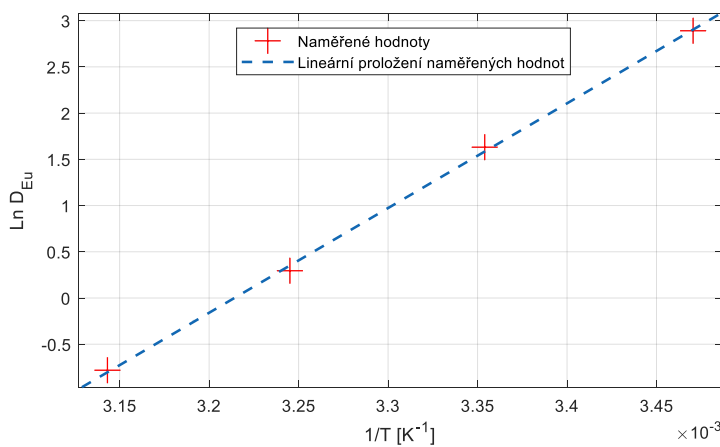
SSE: 0.002327

R-square: 0.9987

Adjusted R-square: 0.9974

RMSE: 0.04824

Obr. 32: Závislost $\text{Ln } D_{\text{Am}}$ na převrácené hodnotě teploty v extrakčním systému tvořeném 0,35 M HNO_3 a organickou fází – 0,2 M TODGA/5% oktan-1-ol v kerosenu v přítomnosti TS-BTP (0,018 M ve vodné fázi). Doba třepání: 60 min / 250 RPM při teplotách: (15, 25, 35, 45) °C ± 1 °C.



Linear model Poly1:

$$f(x) = p1 \cdot x + p2$$

Coefficients (with 95% confidence bounds):

$$p1 = 1.133e+04 (1.035e+04, 1.23e+04)$$

$$p2 = -36.4 (-39.63, -33.17)$$

Goodness of fit:

SSE: 0.006136

R-square: 0.9992

Adjusted R-square: 0.9988

RMSE: 0.05539

Obr. 33: Závislost $\text{Ln } D_{\text{Eu}}$ na převrácené hodnotě teploty v extrakčním systému tvořeném 0,35 M HNO_3 a organickou fází – 0,2 M TODGA/5% oktan-1-ol v kerosenu v přítomnosti TS-BTP (0,018 M ve vodné fázi). Doba třepání: 60 min / 250 RPM při teplotách: (15, 25, 35, 45) °C ± 1 °C.

Záporná hodnota ΔG , naměřená u Eu^{3+} , naznačuje, že pro daný systém, při teplotě 25 °C, dojde k ustálení rovnováhy spontánně a v rovnováze budou převažovat produkty chemické reakce, tedy sloučeniny Eu^{3+} a TODGA v organické fázi, vizte rovnici (2). To samé se ovšem nedá tvrdit o Am^{3+} , kde hodnota ΔG , za stejných podmínek, nabývá kladných hodnot a většina Am^{3+} tedy zůstane ve vodném roztoku ve formě reaktantů.

Zároveň hodnoty změny entalpie, ΔH , naznačují, že reakce obou iontů s extrakčním činidlem jsou exotermní. Absolutní hodnota reakčního tepla uvolněného při reakci Eu^{3+} ($\Delta H = -94,2 \pm 1,9 \text{ kJ/mol}$) je vyšší, než je tomu u Am^{3+} ($\Delta H = -69,3 \pm 2,5 \text{ kJ/mol}$).

Ve všech případech extrakce byla rovněž naměřena záporná změna entropie, což vede k závěru, že extrakce těchto dvou iontů kovů vede ke snížení *míry neuspořádanosti* studovaného systému, konkrétně $\Delta S (\text{Eu}^{3+}) = -303 \pm 6 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ a $\Delta S (\text{Am}^{3+}) = -272 \pm 8 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$. Obecnější diskuze k termodynamickým výsledkům je uvedena na v kapitole 4.2.4.

4.2.3 Termodynamika extrakce Am^{3+} a Eu^{3+} v i-SANEX systému při použití TS-BTBP maskovacího činidla

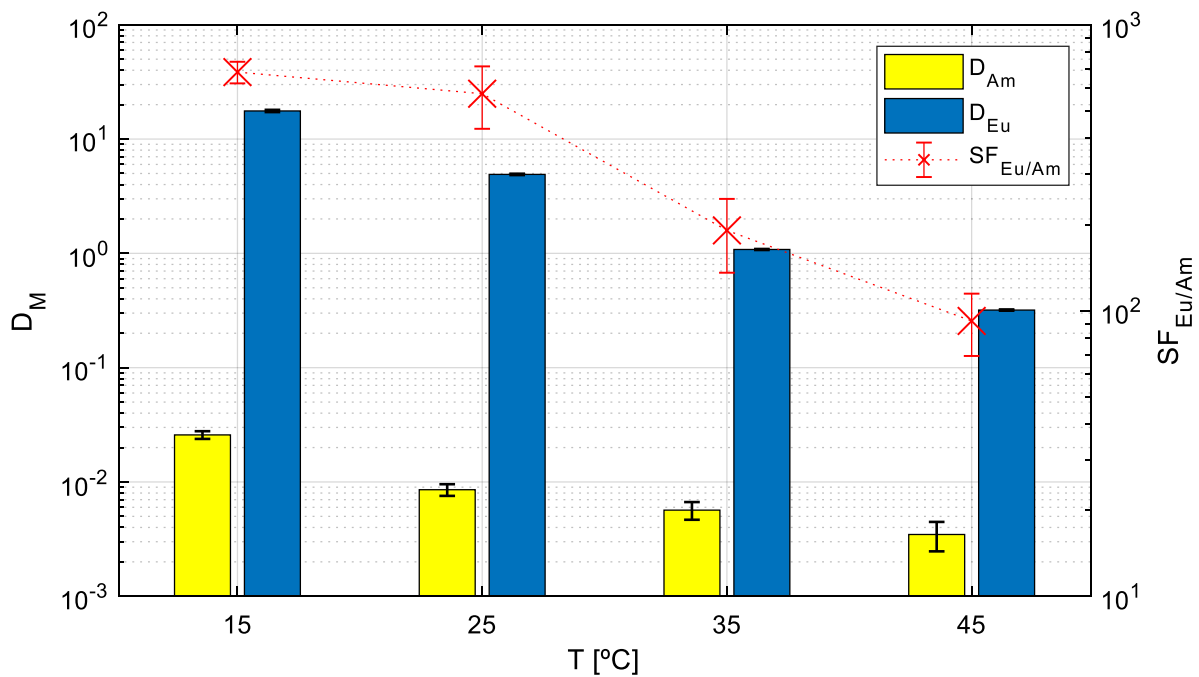
Stejně jako tomu bylo u měření 4.2.1, je i zde pozorován pokles rozdělovacích poměrů obou iontů kovů s rostoucí teplotou. Porovnáním hodnot D_{Am} v Tab. 7 a Tab. 10 je patrné, že jsou si tyto hodnoty velmi blízké, ačkoliv na rozdíl od výsledků TS-BTP není D_{Am} v systému s TS-BTBP pod hranicí detekčního limitu ani při zvýšených teplotách, konkrétně D_{Am} klesá z $0,026 \pm 0,002$ naměřených při 15 °C na hraniční (vzhledem k limitu detekce) hodnotu 0,003 při 45 °C.

Naopak u D_{Eu} lze pozorovat, že hodnoty naměřené v rámci teplotního spektra jsou nižší u TS-BTBP než u TS-BTP maskovacího činidla. U systémů s TS-BTBP byl naměřen pokles z $17,6 \pm 0,4$ při nejnižší teplotě až na $0,34 \pm 0,01$ při 45 °C.

Výše popsané faktory mají za následek, že $SF_{\text{Eu/Am}}$ jsou při všech teplotách nižší pro systém s TS-BTBP, konkrétně se jedná o pokles z 683 ± 59 na 111 ± 36 při 45 °C. Všechna naměřená data jsou uvedena v Tab. 10, jejich grafické znázornění je možné ověřit na Obr. 34.

Tab. 10: Naměřené D_{Am} , D_{Eu} a $SF_{\text{Eu/Am}}$ v závislosti na teplotě v extrakčním systému tvořeném 0,35 M HNO_3 a organickou fází – 0,2 M TODGA/5% oktan-1-ol v kerosenu v přítomnosti TS-BTBP (0,018 M ve vodné fázi). Doba třepání: 60 min / 250 RPM při teplotách: (15, 25, 35, 45) °C ± 1 °C.

T [°C]	D_{Am}	D_{Eu}	$SF_{\text{Eu/Am}}$
15	$0,026 \pm 0,002$	$17,6 \pm 0,4$	683 ± 59
25	$0,009 \pm 0,001$	$4,93 \pm 0,07$	560 ± 97
35	$0,004 \pm 0,001$	$1,11 \pm 0,01$	265 ± 46
45	$0,003 \pm 0,001$	$0,34 \pm 0,01$	111 ± 36



Obr. 34: Závislost rovnovážných hodnot D_{Am} , D_{Eu} a $SF_{Eu/Am}$ na teplotě v extrakčním systému tvořeném 0,35 M HNO_3 a organickou fází – 0,2 M TODGA/5% oktan-1-ol v kerosenu v přítomnosti TS-BTBP (0,018 M ve vodné fázi). Doba třepání: 60 min / 250 RPM při teplotách: (15, 25, 35, 45) °C ± 1 °C.

4.2.4 Výpočet termodynamických hodnot Am^{3+} a Eu^{3+} v i-SANEX systému při použití TS-BTBP maskovacího činidla

V Tab. 11 jsou uvedeny hodnoty, dle kterých byly vyneseny závislosti na Obr. 35 a 36.

Tab. 11: Logaritmické hodnoty D_{Am} a D_{Eu} v závislosti na teplotě v extrakčním systému tvořeném 0,35 M HNO_3 a organickou fází – 0,2 M TODGA/5% oktan-1-ol v kerosenu v přítomnosti TS-BTBP (0,018 M ve vodné fázi). Doba třepání: 60 min / 250 RPM při teplotách: (15, 25, 35, 45) °C \pm 1 °C.

T [°C]	$1/T \cdot 10^{-3}$ [K ⁻¹]	Ln D_{Am}	Ln D_{Eu}
45	3,14	- 5,79	- 1,08
35	3,25	- 5,48	0,10
25	3,35	- 4,76	1,59
15	3,47	- 3,66	2,87

Vypočtené hodnoty, které jsou uvedené v Tab. 12, věrně kopírují trendy uvedené v Tab. 9, v kapitole 4.2.2. Platí pro ně tedy stejné závěry, které jsou rovněž ve zmíněné kapitole uvedeny. Porovnáme-li hodnoty ΔS , ΔH a ΔG obou systémů, zjistíme, že hodnoty jsou si značně blízké, což dokazuje, jak jsou si oba extrakční systémy podobné.

Při porovnání naměřených výsledků s dostupnou literaturou je nejvíce patrný rozdíl u hodnot Am^{3+} . Ve většině publikací je jako vodná fáze volena kyselina dusičná, obvykle o koncentraci max. jednotek mol \cdot l⁻¹. Tím, že publikace jsou primárně zaměřené na termodynamické vlastnosti ligandu TODGA, chybí ve vodné fázi maskovací činidlo. Většina z těchto publikací je zaměřena pouze na studium termodynamických vlastností Eu^{3+} a Am^{3+} , neboť se očekává chemická podobnost kationtů Cm^{3+} a Am^{3+} . Z analýzy dostupných výsledků lze říci, že změna entalpie je téměř vždy záporná, nicméně samotné hodnoty změny entalpie se při různém složení organické a vodné fáze (volba rozpouštědla, extrakčního činidla, aj.) mohou značně lišit. [55] To v případě [56] vede k extrakci Am^{3+} z 1 M HNO_3 do organické fáze tvořené 0,1 M TODGA v *n*-dodekanu. Extrakce je podložena hodnotou $\Delta G = - 53,6 \pm 0,2$ kJ/mol (v našem případě jsou naměřeny u obou systémů kladné hodnoty), která napovídá, že při dosažení termodynamické rovnováhy, bude rovnováha značně na straně produktů, to vše při ($\Delta H = - 87,6 \pm 8,8$ kJ/mol a $\Delta S = - 114,1 \pm 5,5$ J/mol \cdot K). Autor rovněž dodává, že záporná změna Gibbsovi energie ($-\Delta G$) je v pořadí $\text{Am}^{3+} > \text{Pu}^{4+} > \text{U}^{6+}$, což nasvědčuje, že komplex s Am^{3+} je

termodynamicky preferovaný v porovnání s ostatními ionty kovů. [56] V publikaci [24], zaměřené mj. na problematiku extrakce Am^{3+} a Eu^{3+} z 3M HNO_3 do kerosenu pomocí 0,1M TODGA, dospěli autoři k následujícím výsledku pro Am^{3+} : $\Delta G = - 26,3 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H = - 97,8 \text{ kJ/mol}$ a $\Delta S = - 240 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$, což dokládá, jak významnou roli může způsobit změna koncentrace roztoku HNO_3 (použita 3M) a záměna rozpouštědla (použit kerosen).

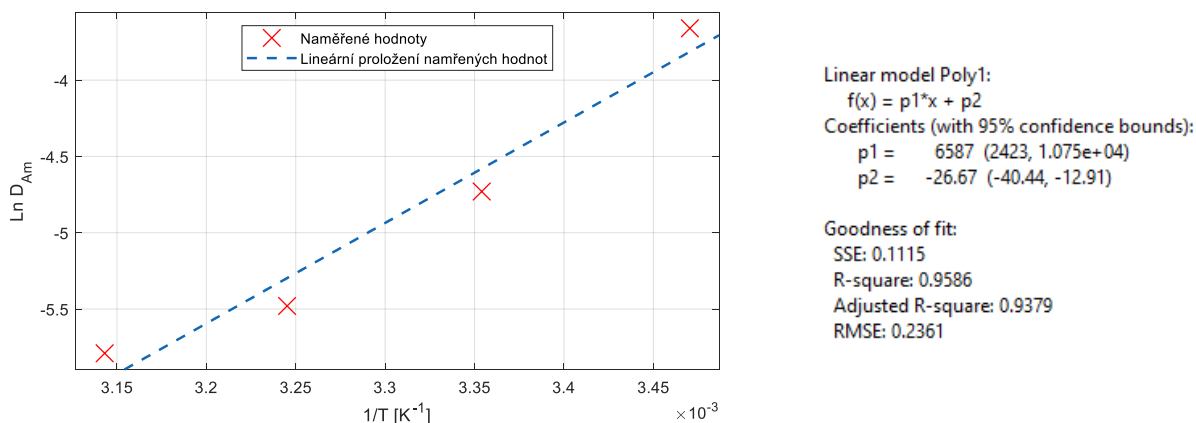
Porovnáním získaných hodnot rovněž z [24] pro Eu^{3+} : $\Delta G = - 30,2 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H = - 104 \text{ kJ/mol}$ a $\Delta S = - 248 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$, je možné zjistit, že hodnoty změny entalpie jsou si velmi blízké s námi získanými výsledky. U hodnot ΔG a ΔS jsou však znatelné rozdíly, které jsou pravděpodobně způsobené především přítomností maskovacích činidel ve vodné fázi při našem měření. Rovněž je nutné dodat, že určitý vliv na výsledek mohou mít rovněž rozdílné koncentrace látek v extrakčním systému. Vodná fáze byla tvořena 3M HNO_3 a organická fáze 0,1M TODGA v kerosenu.

Porovnání naměřených termodynamických hodnot s ostatními SANEX systémy může být zavádějící, neboť způsob extrakce Am^{3+} a Eu^{3+} v r-SANEX a 1c-SANEX systémech je značně rozdílný. Studií výsledků pro r-SANEX systémy se zabývali autoři např. v publikaci [49], ve které se autoři zaměřili na termodynamické vlastnosti $\text{CyMe}_4\text{-BTPhen}$ a v publikaci [51], kde autor stanovuje stejná data pro systém, ve kterém byl v organické fázi rozpuštěn $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$. U obou systémů, stejně jako při našem měření, byla zjištěna záporná hodnota změny entalpie, která naznačuje exotermickou povahu extrakce Am^{3+} a Eu^{3+} .

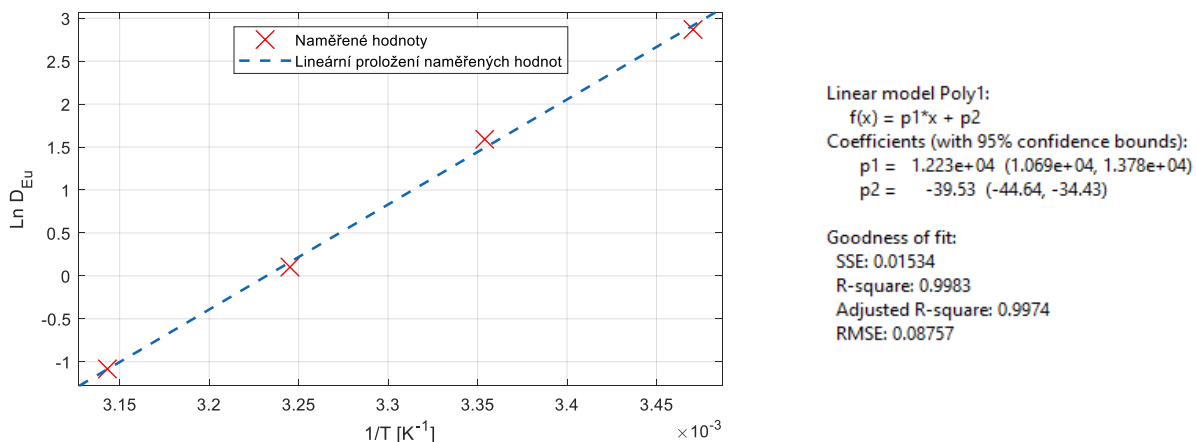
Hodnoty změny entropie vyšly v měření 4.2.2 a 4.2.4 vždy záporné, v rozmezí $\Delta S = - 222 \pm 27 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ až $\Delta S = - 329 \pm 10 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$. U ostatních SANEX systémů autoři došli k značně nižším absolutním hodnotám změny entropie, tak např. pro systém s $\text{CyMe}_4\text{-BTPhen}$ získali výsledek $\Delta S = - 57 \pm 7 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ pro Am^{3+} a $\Delta S = - 56 \pm 15 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ pro Eu^{3+} . [55], [57]

Tab. 12: Naměřené termodynamické parametry ΔS , ΔH a ΔG (při $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$) v extrakčním systému tvořeném 0,35 M HNO_3 a organickou fází – 0,2 M TODGA/5% oktan-1-ol v kerosenu v přítomnosti TS-BTBP (0,018 M ve vodné fázi). Doba třepání: 60 min / 250 RPM při teplotách: (15, 25, 35, 45) $^\circ\text{C} \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$.

Ion	ΔS [J/mol,K]	ΔH [kJ/mol]	ΔG [kJ/mol]
Am^{3+}	-222 ± 27	$-54,9 \pm 8,0$	$11,3 \pm 3,2$
Eu^{3+}	-329 ± 10	-102 ± 3	$-3,9 \pm 0,3$



Obr. 35: Závislost $\text{Ln } D_{\text{Am}}$ na převrácené hodnotě teploty v extrakčním systému tvořeném 0,35 M HNO_3 a organickou fází – 0,2 M TODGA/5% oktan-1-ol v kerosenu v přítomnosti TS-BTBP (0,018 M ve vodné fázi). Doba třepání: 60 min / 250 RPM při teplotách: (15, 25, 35, 45) $^\circ\text{C} \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$.



Obr. 36: Závislost $\text{Ln } D_{\text{Eu}}$ na převrácené hodnotě teploty v extrakčním systému tvořeném 0,35 M HNO_3 a organickou fází – 0,2 M TODGA/5% oktan-1-ol v kerosenu v přítomnosti TS-BTBP (0,018 M ve vodné fázi). Doba třepání: 60 min / 250 RPM při teplotách: (15, 25, 35, 45) $^\circ\text{C} \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$.

4.3 Určení kinetického modelu řídicí reakce extrakce Eu^{3+}

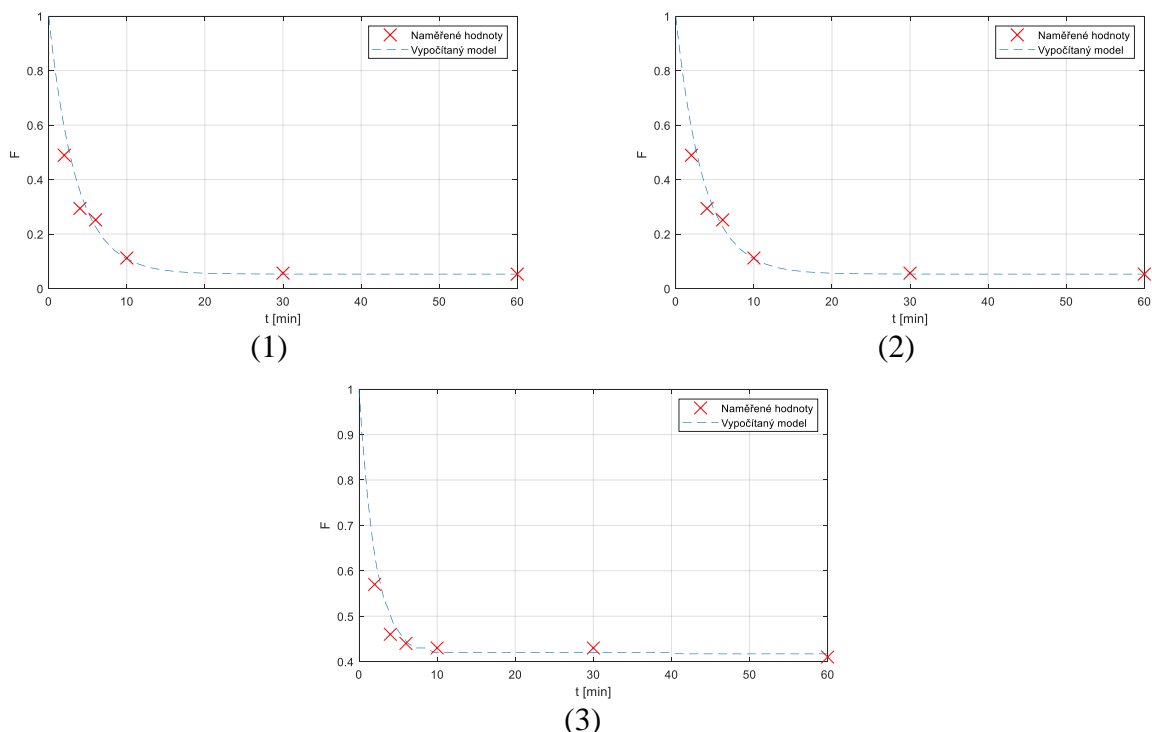
V Tab. 13 jsou uvedeny hodnoty $WSOS/DF$ a k (celkového koeficientu přenosu hmoty) pro jednotlivé kinetické modely, které byly dopočteny pro extrakční systémy blíže popsanych v minulých kapitolách. Vzhledem k faktu, že termodynamická rovnováha v systému s TS-BTP maskovacím činidlem temperovaném na 45 °C byla ustanovena již při prvním měření (tedy po dvou minutách), nemělo by proložení dat pro tento systém vypovídající hodnotu pro určení kinetického modelu.

Tab. 13: Výsledky $WSOS/DF$ a k jednotlivých systémů pro různé kinetické modely extrakce Eu^{3+} . U všech modelů bylo předpokládáno, že se jedná o reakci prvního řádu.

Model	15 °C (TBP)		25 °C (TBP)		35 °C (TBP)		25 °C (BTBP)	
	k [1/min]	$WSOS/DF$	k [1/min]	$WSOS/DF$	k [1/min]	$WSOS/DF$	k [1/min]	$WSOS/DF$
DM	0,02	1,71	0,06	2,26	0,20	0,07	0,05	1,76
FD	0,26	1,73	0,25	1,89	0,28	0,07	0,27	3,71
ID	0,12	39,1	0,04	2,22	0,11	0,33	0,10	13,5
CR	1,24	39,2	0,40	0,46	0,55	0,07	0,78	12,3
GD	0,00	9,61	0,01	1,24	0,06	0,17	0,01	0,67
RLD	0,07	47,2	0,01	2,22	0,07	0,32	0,02	13,5

Experimentální data v Tab. 13 byla získána proložení závislosti relativní koncentrace Eu^{3+} ve vodné fázi (vzhledem k jeho počáteční koncentraci v téže fázi) v závislosti na čase, rovnicemi, které jsou charakteristické pro jednotlivé modely. Příkladem je Obr. 37, na kterém jsou zobrazeny DM modely extrakce Eu^{3+} pro systém 0,2 M TODGA/5% oktan-1-ol v kerosenu v přítomnosti TS-BTP (0,018 M ve vodné fázi) při různých teplotách. Tento model je vzhledem k hodnotám $WSOS/DF$ jedním ze dvou blíže zkoumaných.

Vzhledem ke kinetice extrakce, resp. maskování Am^{3+} ve vodné fázi při zvolených časových intervalech není možné z proložení kinetické křivky experimentálními body s jistotou určit, o jaký kinetický model se jedná.



Obr. 37: Závislost F (relativní koncentrace Eu^{3+} ve vodné fázi) na čase v extrakčním systému tvořeném 0,35 M HNO_3 a organickou fází – 0,2 M TODGA/5% oktan-1-ol v kerosenu v přítomnosti TS-BTP (0,018 M ve vodné fázi). Doba třepání: 60 min / 250 RPM při teplotách: (15 (1), 25 (2) a 35 (3)) °C \pm 1 °C.

Analýzou hodnot $WSOS/DF$ a aplikováním pravidel blíže popsanych v kapitole 2.9 bylo rozhodnuto se podrobně zaměřit na dvoufilmový model (DM) a model chemické reakce (CR). Hodnoty rychlostních konstant obou modelů jsou uvedeny v Tab. 14.

Tab. 14: Vypočtené hodnoty k_{DM} a k_{CR} v extrakčním systému tvořeném 0,35 M HNO_3 a organickou fází – 0,2 M TODGA/5% oktan-1-ol v kerosenu v přítomnosti TS-BTP (0,018 M ve vodné fázi). Doba třepání: 60 min / 250 RPM při teplotách: (15, 25 a 35) °C \pm 1 °C.

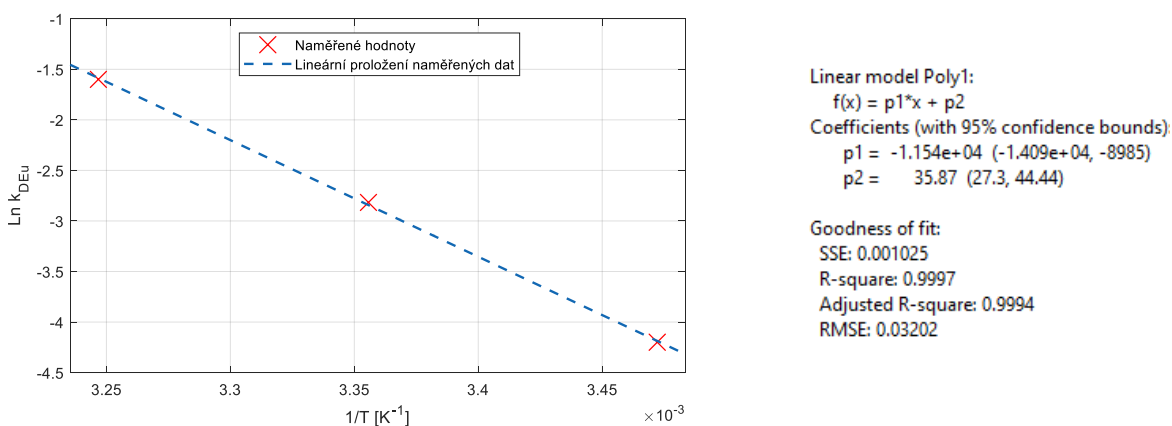
T [°C]	$1/T \cdot 10^{-3}$ [K ⁻¹]	k_{DM} [min ⁻¹]	$\ln k_{DM}$	k_{CR} [min ⁻¹]	$\ln k_{CR}$
15	3,47	0,015	- 4,19	0,34	-1,07
25	3,35	0,060	- 2,81	0,40	-0,91
35	3,25	0,202	- 1,60	0,55	-0,59

Grafické znázornění dat z Tab. 14 je uvedeno na Obr. 38, resp. Obr. 39. Naměřená data byla proložena přímkou a dle rovnice (24) byly vyjádřeny hodnoty aktivační energie, E_a , a frekvenčního faktoru, A , jejichž hodnoty jsou uvedeny v Tab. 15.

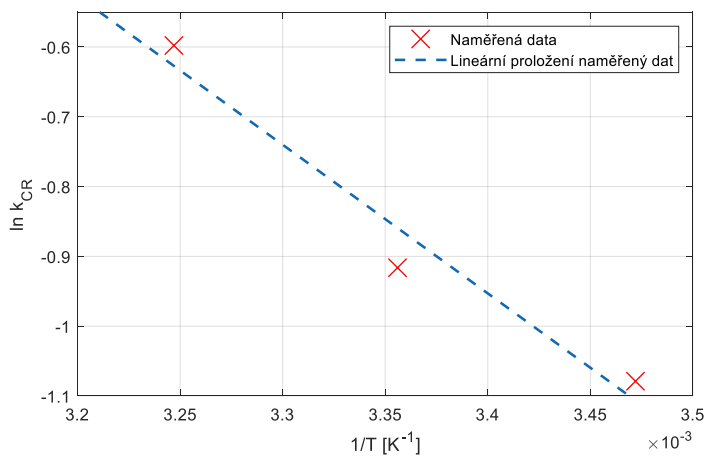
Tab. 15: Naměřené hodnoty E_a , a A extrakce Eu^{3+} pomocí DM a CR kinetického modelu v extrakčním systému tvořeném 0,35 M HNO_3 a organickou fází – 0,2 M TODGA/5% oktan-1-ol v kerosenu v přítomnosti TS-BTP (0,018 M ve vodné fázi). Doba třepání: 60 min / 250 RPM při teplotách: (15, 25 a 35) °C ± 1 °C.

Model	E_a [kJ·mol ⁻¹]	A [min ⁻¹]	R^2 [-]
DM	95,9	$3,78 \cdot 10^{15}$	0,99
CR	0,06	$7,76 \cdot 10^{-19}$	0,96

Data, která jsou uvedena v Tab. 15, byla dále porovnána s daty v literatuře za účelem si potvrdit, který z obou modelů je více pravděpodobný. Hodnoty E_a a A vypočítané CR modelem a jejich porovnání s hodnotami v literatuře napovídají, že řídicí děj je využitý v modelu DM. Důvodem tohoto tvrzení je hodnota E_a , která je pro CR model velmi nízká (0,06 kJ/mol). Ačkoliv jsou známi reakce, ve kterých je hodnota E_a rovněž blízká 0, většina hodnot aktivačních energií uvedených v [49] se pohybuje v rozmezí 10^0 až $2 \cdot 10^2$ kJ·mol⁻¹. Vzhledem k tomu, že hodnoty aktivačních energií při extrakci studovaných kovů TODGA do organické fáze nebylo možné dohledat, jsou zde uvedeny alespoň tři hodnoty E_a pro extrakci Am^{3+} , Eu^{3+} a Cm^{3+} z roztoku HNO_3 do cyklohexanonu extrakčním činidlem $\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen}$; $E_a(\text{Am}^{3+}) = 31,7 \pm 3,8$ kJ·mol⁻¹, $E_a(\text{Eu}^{3+}) = 36,4 \pm 8,4$ kJ·mol⁻¹, $E_a(\text{Cm}^{3+}) = 18,2 \pm 2,5$ kJ·mol⁻¹. [55] Nezvykle malá je rovněž hodnota frekvenčního faktoru pro model chemické reakce. Hodnota $\log A$, se u bimolekulárních reakcí popsanych v [49] pohybuje v rozmezí 10 až 15. Je však nutné zmínit, že v [55] dospěli autoři k výrazně nižším hodnotám ~ 1 až 5.



Obr. 38: Závislost $\ln k_{\text{DM}}$ na převrácené hodnotě teploty v extrakčním systému tvořeném 0,35 M HNO_3 a organickou fází – 0,2 M TODGA/5% oktan-1-ol v kerosenu v přítomnosti TS-BTP (0,018 M ve vodné fázi). Doba třepání: 60 min / 250 RPM při teplotách: (15, 25 a 35) °C ± 1 °C.



Linear model Poly1:
 $f(x) = p1 \cdot x + p2$
Coefficients (with 95% confidence bounds):
p1 = -2130 (-7700, 3440)
p2 = 6.288 (-12.43, 25)

Goodness of fit:
SSE: 0.004866
R-square: 0.9594
Adjusted R-square: 0.9187
RMSE: 0.06976

Obr. 39: Závislost $\ln k_{CR}$ na převrácené hodnotě teploty v extrakčním systému tvořeném 0,35 M HNO_3 a organickou fází – 0,2 M TODGA/5% oktan-1-ol v kerosenu v přítomnosti TS-BTP (0,018 M ve vodné fázi). Doba třepání: 60 min / 250 RPM při teplotách: (15, 25 a 35) °C ± 1 °C.

4.4 Separační výsledky systémů ozářených elektrony

Na následujících stránkách jsou uvedeny separační závislosti systémů, kterým byla udělena dávka pomocí urychlených elektronů. Systémy, které se ozařovaly, byly svým chemickým složením identické se systémy uvedenými v kapitolách 4.1 a 4.2. V rámci studia separačních výsledků bylo rozhodnuto ozařovat elektrony jednak pouze vodné roztoky maskovacích činidel, jednak systémy, kde byla během ozařování kontaktována vodná a organická fáze v rámci simulace reálných podmínek i-SANEX procesu. Dosažené závislosti uvedené v této kapitole jsou výsledkem kontaktování ozářených, označených vodných fází (ve druhém případě odseparovaných od ozářené organické fáze) s čerstvě připravenou organickou fází - 0,2 M TODGA/5% oktan-1-ol v kerosenu.

4.4.1 Separační výsledky TS-BTP, ozářena pouze vodná fáze

Získané výsledky jsou v souladu s trendy, které je možné pozorovat v 4.4.2. Tedy, i zde je patrný růst rozdělovacích poměrů obou kovů s rostoucí teplotou, resp. s rostoucí dávkou, jak je uvedeno v Tab. 16. Velkým rozdílem oproti 4.4.2 jsou hodnoty některých rozdělovacích poměrů při dávkách 200, resp. 300 kGy, které jsou větší než hodnoty rozdělovacích poměrů naměřených pro blank. Blankem se rozumí 0,35M roztok HNO_3 , ve kterém není přítomno maskovací činidlo. Takto připravená vodná označená fáze byla kontaktována s organickou fází, která měla identické složení jako u ostatních extrakčních systémů. Na rozdíl od TS-BTBP jsou rozdělovací poměry Am^{3+} a Eu^{3+} při teplotách 25, 35 a 45 °C a vysokých dávkách větší než hodnoty rozdělovacích poměrů blanku, což je patrné rovněž z grafických závislostí, zobrazených na Obr. 40.

Zaměříme-li se na jednotlivé teploty, je patrné, že nejpomalejší nárůst rozdělovacích poměrů nastal u nejnižší studované teploty, tedy 15 °C. Rychlost růstu rozdělovacích poměrů není posuzována na základě absolutních změn hodnot rozdělovacích poměrů, ale je posuzována dle strmosti nárůstu hodnot mezi neozářeným systémem a blankem. Zde rozdělovací poměry Am^{3+} , resp. Eu^{3+} narostly z $0,024 \pm 0,001$, resp. $18,0 \pm 0,4$ v neozářených vzorcích na $11,3 \pm 0,5$, resp. $74,8 \pm 13,2$ u systémů, které byly ozářeny dávkou 300 kGy. Hodnoty rozdělovacích poměrů ozářeného systémů představují 69 %, resp. 82 % hodnoty rozdělovacích poměrů naměřených pro blank. Stejně jako pro TS-BTBP je při daných dávkách nárůst rozdělovacích poměrů s rostoucí teplotou rychlejší. Jak bylo řečeno, tento trend vede u TS-BTP dokonce v překonání rozdělovacích poměrů blanku, kdy např. $D_{\text{Am}} = 7,68 \pm 0,22$ při 300 kGy, při 25 °C je vyšší, než u blanku při této teplotě ($D_{\text{Am}} = 7,32 \pm 0,23$).

Vzhledem k tomu, s jakou rychlostí rostou hodnoty rozdělovacích poměrů Am^{3+} a Eu^{3+} , lze předpokládat, že radiolytická degradace TS-BTP probíhá rychleji, než je tomu u TS-BTBP. Zaměříme-li se na hodnoty $SF_{\text{Eu}/\text{Am}}$ jsou patrná dvě fakta:

1. U systémů, které obdržely dávku 300 kGy roste separační faktor s teplotou. Tedy opačně, než je tomu u neozářených systémů.
2. Pokud porovnáme poměry hodnoty $SF_{\text{Eu}/\text{Am}}$ u systémů, které obdržely dávku 300 kGy a u blanku pro obě maskovací činidla, výsledkem je, že TS-BTBP si zachovalo větší selektivitu pro separaci Am^{3+} vůči Eu^{3+} , než je tomu u TS-BTP.

Tab. 16: Naměřené D_{Am} , D_{Eu} a $SF_{\text{Eu}/\text{Am}}$ v závislosti na teplotě a dávce (ozářena pouze vodná fáze) v extrakčním systému tvořeném 0,35 M HNO_3 a organickou fází – 0,2 M TODGA/5% oktan-1-ol v kerosenu v přítomnosti TS-BTP (0,018 M ve vodné fázi). Doba třepání: 60 min / 250 RPM při teplotách: (15, 25, 35, 45) °C ± 1 °C.

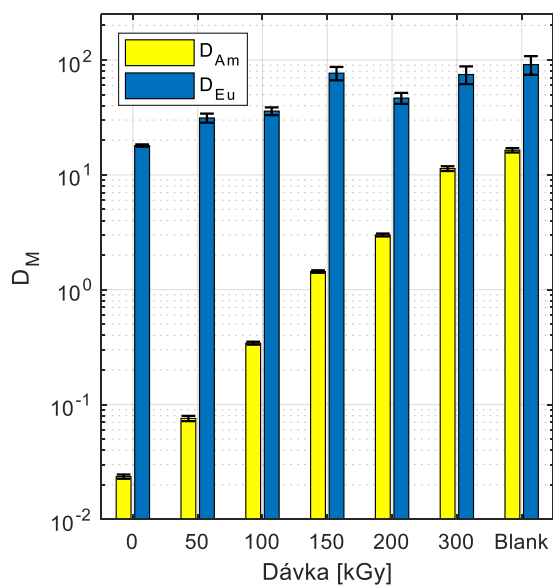
Dávka [kGy]	D_{Am}	D_{Eu}	$SF_{\text{Eu}/\text{Am}}$	D_{Am}	D_{Eu}	$SF_{\text{Eu}/\text{Am}}$
	$T = 15\text{ °C}$			$T = 25\text{ °C}$		
0	0,024 ± 0,001	18,0 ± 0,4	764 ± 42	0,008 ± 0,001	5,11 ± 0,07	607 ± 78
50	0,076 ± 0,004	31,3 ± 2,9	413 ± 43	0,042 ± 0,005	12,2 ± 0,4	290 ± 36
100	0,34 ± 0,01	35,9 ± 2,8	105 ± 9	0,18 ± 0,01	25,1 ± 1,1	144 ± 11
150	1,45 ± 0,03	61,8 ± 4,1	42,8 ± 2,9	0,58 ± 0,01	45,7 ± 2,8	78,6 ± 5,2
200	2,99 ± 0,09	46,6 ± 5,1	15,6 ± 1,8	2,20 ± 0,05	61,1 ± 4,1	27,7 ± 1,9
300	13,1 ± 0,5	76,5 ± 5,9	5,88 ± 0,48	7,68 ± 0,22	89,6 ± 8,3	11,7 ± 1,2
Blank	16,4 ± 0,7	91,2 ± 16,9	5,57 ± 1,06	7,32 ± 0,23	56,2 ± 5,6	7,68 ± 0,79
	$T = 35\text{ °C}$			$T = 45\text{ °C}$		
0	0,004 ± 0,001	1,34 ± 0,01	372 ± 110	< 0,003	0,46 ± 0,01	193 ± 54
50	0,014 ± 0,002	6,45 ± 0,08	416 ± 64	0,007 ± 0,002	2,10 ± 0,04	324 ± 93
100	0,067 ± 0,004	10,0 ± 0,4	151 ± 10	0,041 ± 0,003	4,00 ± 0,11	98,5 ± 7,3
150	0,28 ± 0,01	12,3 ± 0,6	44,5 ± 2,4	0,17 ± 0,01	10,5 ± 0,5	62,7 ± 3,3
200	0,78 ± 0,02	31,9 ± 2,4	41,1 ± 3,2	0,51 ± 0,01	19,6 ± 1,1	38,2 ± 2,2
300	3,33 ± 0,08	40,7 ± 11,8	12,2 ± 3,6	2,00 ± 0,04	30,1 ± 2,3	15,1 ± 1,2
Blank	2,70 ± 0,06	21,2 ± 1,3	7,88 ± 0,50	1,12 ± 0,02	6,41 ± 0,19	5,73 ± 0,20

Závěr 1 je tedy rozdílný od TS-BTBP, kde mezi hodnotami rozdělovacích poměrů při 300 kGy nebyl tak zřejmý rozdíl, jako v tomto měření.

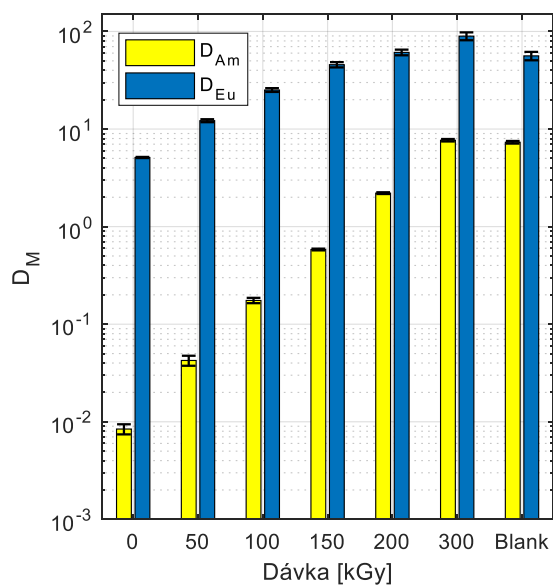
Závěr 2 je důsledkem větší nestálosti BTP ligandů v radiačním poli. Je však nutné říci, že i při dávce 300 kGy byly všechny systémy více selektivní vůči Am^{3+} před Eu^{3+} , než tomu bylo u blanku.

U všech ozářených vzorků byla rovněž pozorována změna barvy roztoku. Obecně je možné tvrdit, že všechny vodné roztoky, které nebyly ozářené, měly žlutohnědou barvu a s přibývajícím dávkou postupně tmavly. V publikaci [26] tvrdí, že vodné vzorky při obdržení dávkách větších než 300 kGy ztratily barvu při kontaktu s organickou fází. Tuto informaci není možné na základě tohoto měření potvrdit ani vyvrátit. Autoři se v [26] domnívají, že degradační produkty mohly být po kontaktu s organickou fází převedeny z vodné do organické fáze (v publikaci [35] nepředpokládají vznik aduktů maskovacích činidel reakcemi s vysoce aktivními radikály přítomnými ve vodné fázi vzniklých působením ionizujícího záření). Tato domněnka se rovněž nabízí jako vysvětlení vysokých hodnot rozdělovacích poměrů v systémech, které obdržely vysokou dávku. Je možné předpokládat, že radiolytické produkty reagují s ionty přítomných kovů a ochotně přechází do organické fáze. Tato teorie ovšem potřebuje bližší studii pro ověření. Ačkoliv autor v publikaci [26] uvádí naměřená data pouze v grafické podobě, lze dle uvedených výsledků tvrdit, že po udělení dávky 1 MGy se hodnota rozdělovacích poměrů Am^{3+} a Eu^{3+} významně přiblížila hodnotám rozdělovacích poměrů těchto kovů naměřených u blanku při 25 °C (ozařováno při laboratorní teplotě). V takto ozářeném systému byl nejprve pozorován růst rozdělovacích poměrů až do dávky cca 400 kGy, po které následoval setrvalý pokles těchto hodnot. Lze tedy předpokládat, že maskovací činidlo, či jeho produkty radiolýzy, mají nízký vliv na extrakční výsledky v takovémto systému až po udělení dávky 1 MGy a více.

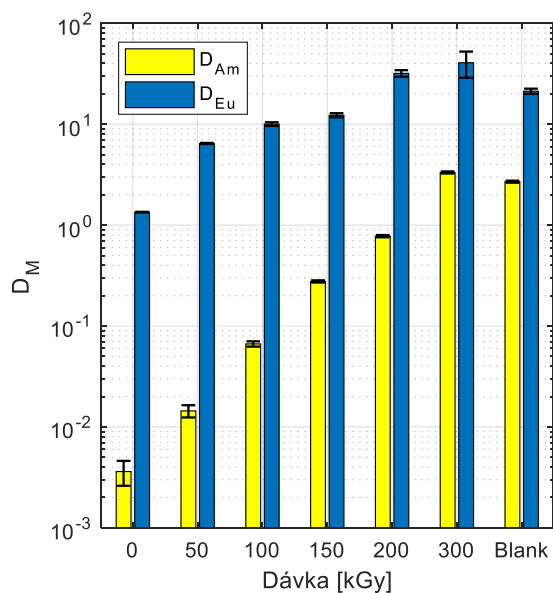
Dalším parametrem, který má zajisté vliv na hodnotu rozdělovacích poměrů je radiační chemie roztoků HNO_3 . Z teorie uvedené k radiační chemii roztoků HNO_3 v publikaci [57] lze předpokládat, že s rostoucí dávkou bude klesat koncentrace NO_3^- , což dle rovnic uvedených v 2.5.5 má pravděpodobně vliv na maskování, resp. extrakci studovaných kovů.



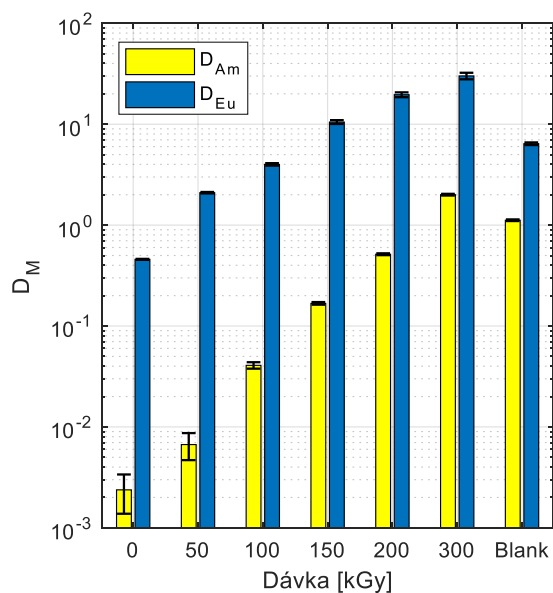
(1)



(2)



(3)



(4)

Obr. 40: Závislost D_{Am} , D_{Eu} na teplotě a dávce (ozářena pouze vodná fáze) v extrakčním systému tvořeném 0,35 M HNO_3 a organickou fází – 0,2 M TODGA/5% oktan-1-ol v kerosenu v přítomnosti TS-BTP (0,018 M ve vodné fázi). Doba třepání: 60 min / 250 RPM při teplotách: (15 (1), 25 (2), 35 (3), 45 (4)) °C ± 1 °C.

4.4.2 Separační výsledky TS-BTBP, ozářena pouze vodná fáze

Na základě získaných výsledků systémů, ve kterých byla ozářena vodná fáze obsahující 18 mM TS-BTBP, je patrný rostoucí trend rozdělovacích poměrů Am^{3+} i Eu^{3+} s rostoucí dávkou, při všech studovaných teplotách. Výsledkem toho trendu jsou hodnoty, které i při dávce 300 kGy jsou značně nižší než hodnoty rozdělovacích poměrů blanku. Zaměřme se nyní na výsledky pro konkrétní teploty, které jsou uvedeny v Tab. 17, případně v grafické podobě na Obr. 41.

Při 15 °C je nárůst rozdělovacích poměrů obou kovů relativně mírný a při dávce 300 kGy je D_{Am} zhruba 11,3× nižší, zatímco D_{Eu} je nižší zhruba 2,6× než u blanku. S rostoucí teplotou jsou hodnoty rozdělovacích poměrů ozářených systémů vždy bližší hodnotám blanku, tak např. při 45 °C je D_{Am} 4,9× menší, a D_{Eu} je pouze 1,09× menší. Výše popsané se rovněž promítne do hodnot $SF_{\text{Eu/Am}}$, které oproti neozářeným systémům značně klesly. Jejich hodnoty jsou při 300 kGy s rostoucí teplotou následující $24,1 \pm 2,3$, $30,8 \pm 2,5$, $22,4 \pm 1,2$ a $26,8 \pm 1,2$. Je patrné, že si všechny systémy dokázaly zachovat svůj selektivní charakter, neboť u blanků je při různých teplotách hodnota separačního faktoru zhruba 4 až 5× nižší. Zajímavé je, že ačkoliv separační faktory u neozářených systémů byly s teplotami velmi rozdílné a s rostoucí teplotou klesaly, uveďme například 683 ± 59 při 15 °C a 111 ± 36 při 45 °C u neozářených systémů, tak po udělení dávky 300 kGy nehrál, dle získaných výsledků, počáteční rozdíl v hodnotách $SF_{\text{Eu/Am}}$ významnou roli.

Tab. 17: Naměřené D_{Am} , D_{Eu} a $SF_{Eu/Am}$ v závislosti na teplotě a dávce (ozářena pouze vodná fáze) v extrakčním systému tvořeném 0,35 M HNO_3 a organickou fází – 0,2 M TODGA/5% oktan-1-ol v kerosenu v přítomnosti TS-BTBP (0,018 M ve vodné fázi). Doba třepání: 60 min / 250 RPM při teplotách: (15, 25, 35, 45) °C ± 1 °C.

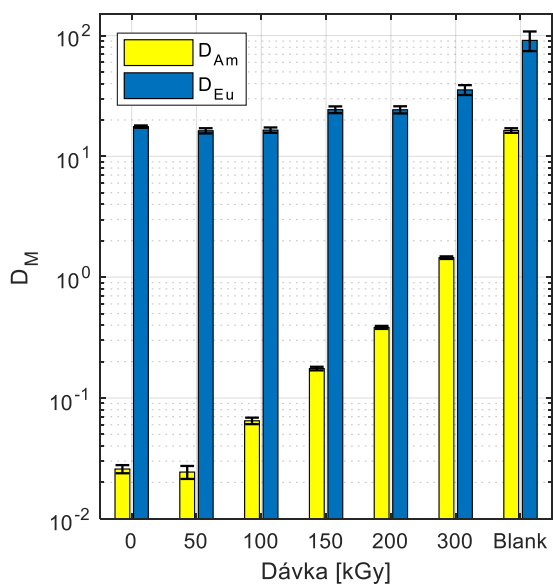
Dávka [kGy]	D_{Am}	D_{Eu}	$SF_{Eu/Am}$	D_{Am}	D_{Eu}	$SF_{Eu/Am}$
	$T = 15\text{ °C}$			$T = 25\text{ °C}$		
0	0,026 ± 0,002	17,6 ± 0,4	683 ± 59	0,009 ± 0,001	4,91 ± 0,07	574 ± 141
50	0,024 ± 0,003	16,3 ± 0,8	717 ± 113	0,013 ± 0,003	5,75 ± 0,14	439 ± 88
100	0,065 ± 0,004	16,5 ± 0,9	254 ± 21	0,040 ± 0,003	7,49 ± 0,27	187 ± 16
150	0,18 ± 0,01	24,3 ± 1,6	140 ± 10	0,068 ± 0,004	11,4 ± 0,5	168 ± 12
200	0,38 ± 0,01	24,3 ± 1,7	63,4 ± 4,7	0,18 ± 0,01***	15,2 ± 0,7***	84,0 ± 4,9***
300	1,45 ± 0,04	35,5 ± 3,3	24,1 ± 2,3	0,73 ± 0,02	22,3 ± 1,7	30,8 ± 2,5
Blank	16,4 ± 0,7	91,2 ± 16,9	5,57 ± 1,06	7,32 ± 0,23	56,2 ± 4,5	7,68 ± 0,79
	$T = 35\text{ °C}$			$T = 45\text{ °C}$		
0	0,004 ± 0,001	1,11 ± 0,01	265 ± 45	0,003 ± 0,001	0,34 ± 0,01	111 ± 36
50	0,006 ± 0,002	1,52 ± 0,04	227 ± 35	0,010 ± 0,002	0,74 ± 0,02	71,7 ± 14,2
100	0,024 ± 0,002	0*	0*	0**	0**	0**
150	0,037 ± 0,003	4,57 ± 0,14	122 ± 10	0,024 ± 0,002	2,42 ± 0,07	103 ± 9
200	0,12 ± 0,01	8,89 ± 0,89	73,3 ± 7,7	0,053 ± 0,003	3,08 ± 0,06	58,0 ± 3,8
300	0,51 ± 0,01	11,5 ± 0,5	22,4 ± 1,2	0,23 ± 0,01	6,02 ± 0,20	26,8 ± 1,2
Blank	2,7 ± 0,1	21,2 ± 1,3	7,88 ± 0,5	1,12 ± 0,02	6,59 ± 0,20	5,89 ± 0,22

*Vlivem operační chyby nedošlo k označení radionuklidem Eu3+

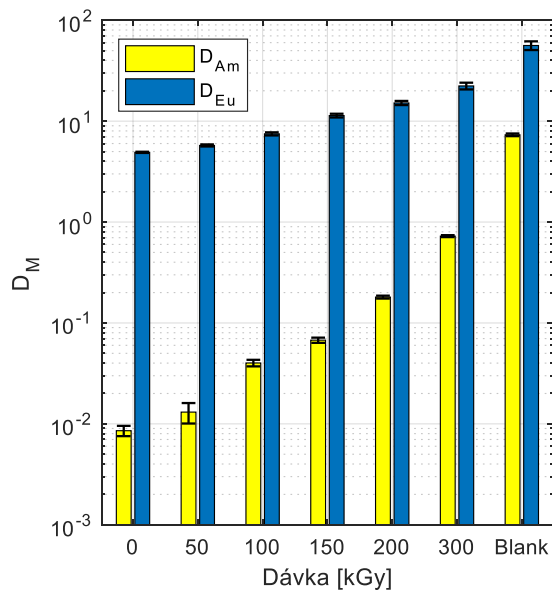
**Vlivem operační chyby došlo ke zničení vzorku při manipulaci

***Během ozařování vytekla velká část organické fáze

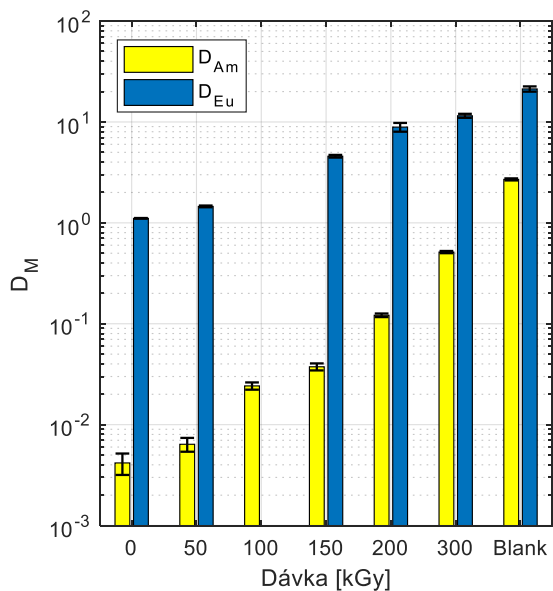
Za zmínku rovněž stojí hodnoty rozdělovacích poměrů při dávce 50 kGy a teplotě 15 °C, kdy je možné tvrdit, že udělená dávka měla zanedbatelný vliv na hodnoty rozdělovacích poměrů. Obecně je větší stálost systémů s TS-BTBP maskovacím činidlem zřejmá i z hodnot separačních faktorů, které dosahují řádu 10^2 dokonce i při dávce 100 a 150 kGy při všech studovaných teplotách (s výjimkou dávky 50 kGy při 45 °C).



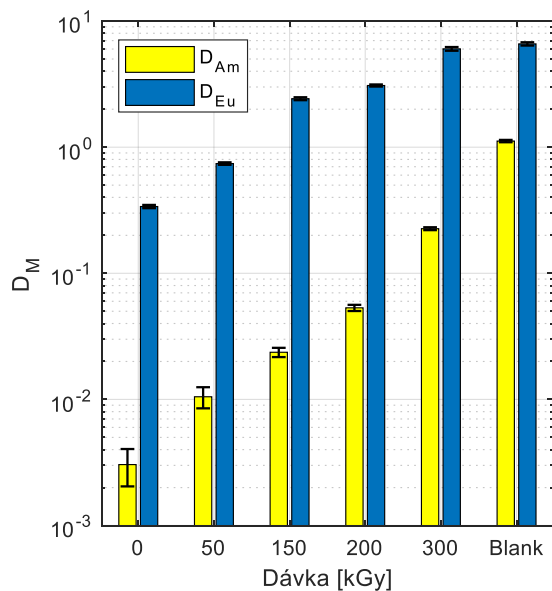
(1)



(2)



(3)



(4)

Obr. 41: Závislost D_{Am} , D_{Eu} na teplotě a dávce (ozářena pouze vodná fáze) v extrakčním systému tvořeném 0,35 M HNO_3 a organickou fází – 0,2 M TODGA/5% oktan-1-ol v kerosenu v přítomnosti TS-BTBP (0,018 M ve vodné fázi). Doba třepání: 60 min / 250 RPM při teplotách: (15 (1), 25 (2), 35 (3), 45 (4)) $^{\circ}C \pm 1^{\circ}C$.

4.4.3 Separační výsledky TS-BTP, ozářena vodná i organická fáze

Porovnáním výsledků uvedených v Tab. 18 s výsledky v Tab. 16, je nabíledni, že radiací degradace maskovacího činidla je do jisté míry zpomalena, je-li přítomna během ozařování organická fáze, soudíme-li tak dle pomalejšího růstu rozdělovacích poměrů studovaných kovů. Selektivnost systému zůstává zachována i s rostoucími dávkami, kdy např. při dávce 300 kGy a teplotě 25 °C je $SF_{Eu/Am}$ zhruba 8,2× větší, než je tomu u blanku ($63,3 \pm 3,6$ a $7,68 \pm 0,79$). U systému, kde byla ozařována pouze vodná fáze, byl tento poměr roven ~ 1,5.

Tab. 18: Naměřené D_{Am} , D_{Eu} a $SF_{Eu/Am}$ v závislosti na teplotě a dávce (ozářena vodná a organická fáze) v extrakčním systému tvořeném 0,35 M HNO_3 a organickou fází – 0,2 M TODGA/5% oktan-1-ol v kerosenu v přítomnosti TS-BTP (0,018 M ve vodné fázi). Doba třepání: 60 min / 250 RPM při teplotách: (15, 25, 35, 45) °C ± 1 °C.

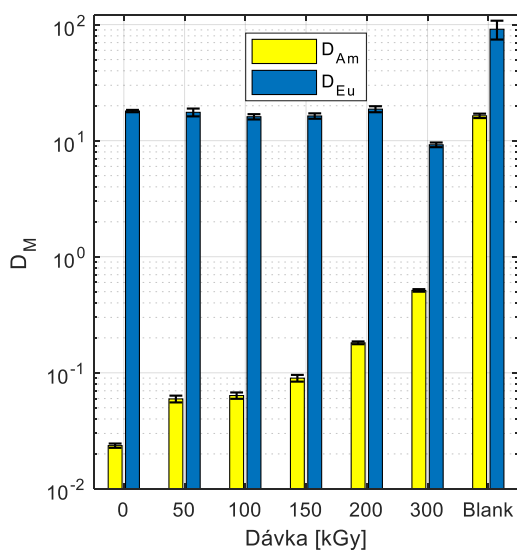
Dávka [kGy]	D_{Am}	D_{Eu}	$SF_{Eu/Am}$	D_{Am}	D_{Eu}	$SF_{Eu/Am}$
	$T = 15\text{ °C}$			$T = 25\text{ °C}$		
0	$0,024 \pm 0,001$	$18,0 \pm 0,4$	764 ± 42	$0,008 \pm 0,001$	$5,11 \pm 0,07$	607 ± 78
50	$0,060 \pm 0,004$	$17,5 \pm 1,4$	301 ± 32	$0,018 \pm 0,002$	$6,05 \pm 0,15$	330 ± 31
100	$0,064 \pm 0,004$	$16,1 \pm 0,8$	253 ± 21	$0,018 \pm 0,002$	$5,24 \pm 0,11$	296 ± 39
150	$0,09 \pm 0,006$	$16,3 \pm 0,9$	190 ± 16	$0,022 \pm 0,002$	$5,42 \pm 0,17$	263 ± 37
200	$0,18 \pm 0,01$	$18,7 \pm 1,1$	103 ± 7	$0,026 \pm 0,003$	$4,61 \pm 0,15$	177 ± 20
300	$0,51 \pm 0,01$	$9,21 \pm 0,43$	$18,0 \pm 1,0$	$0,074 \pm 0,004$	$4,69 \pm 0,15$	$63,3 \pm 3,6$
Blank	$16,4 \pm 0,7$	$91,2 \pm 16,9$	$5,57 \pm 1,06$	$7,32 \pm 0,23$	$56,2 \pm 5,6$	$7,68 \pm 0,79$
	$T = 35\text{ °C}$			$T = 45\text{ °C}$		
0	$0,004 \pm 0,001$	$1,34 \pm 0,01$	372 ± 110	$< 0,003$	$0,46 \pm 0,01$	193 ± 54
50	$0,010 \pm 0,001$	$2,74 \pm 0,11$	270 ± 41	$0,005 \pm 0,001$	$1,03 \pm 0,02$	224 ± 19
100	$0,041 \pm 0,004$	$5,04 \pm 0,16$	125 ± 13	$0,010 \pm 0,002$	$1,44 \pm 0,03$	139 ± 10
150	$0,026 \pm 0,003$	$3,19 \pm 0,08$	123 ± 14	$0,021 \pm 0,002$	$1,79 \pm 0,05$	$83,8 \pm 8,1$
200	$0,022 \pm 0,003$	$2,62 \pm 0,08$	119 ± 15	$0,026 \pm 0,002$	$1,25 \pm 0,03$	$48,2 \pm 3,8$
300	$0,052 \pm 0,003$	$1,85 \pm 0,05$	$36,1 \pm 2,6$	$0,013 \pm 0,002$	$0,36 \pm 0,01$	$27,9 \pm 3,8$
Blank	$2,7 \pm 0,06$	$21,2 \pm 1,3$	$7,88 \pm 0,50$	$1,12 \pm 0,02$	$6,41 \pm 0,19$	$5,73 \pm 0,20$

Zaměříme se nyní detailněji na vývoj rozdělovacích poměrů Am^{3+} . Při teplotách 15 a 25 °C je patrný rostoucí trend. Nicméně i při dávce 300 kGy jsou hodnoty D_{Am} řádově menší, než je tomu u blanku. Ne zcela jednoznačný vývoj D_{Am} je pozorován při teplotách 35, resp. 45 °C. Pokud bychom nebrali v úvahu hodnotu při dávce 100 kGy a teplotě 35 °C, pak je možné i v tomto případě

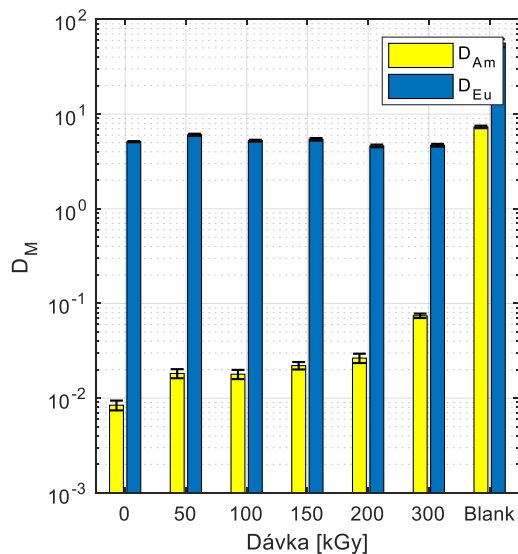
mluvit, o růstu hodnot D_{Am} s rostoucí dávkou. Podobně lze postupovat i v případě teploty 45 °C, tam však výkyv hodnoty D_{Am} nastává při dávce 300 kGy. Zde je však důležité zmínit, že zde byl pozorován rovněž značný pokles hodnoty D_{Eu} , jak je vystiženo na Obr. 42. Pokles hodnot rozdělovacích poměrů při dávce 300 kGy je diskutován dále v textu.

U hodnot D_{Eu} pro TS-BTP nelze narozdíl od TS-BTBP (kapitola 4.4.4) mluvit o obecné závislosti, která by byla patrná pro všechny dávky napříč teplotním spektrem. Naopak, pro teploty 15 a 25 °C jsou u všech dávek hodnoty D_{Eu} relativně konstantní, s výjimkou teploty 15 °C a dávkou 300 kGy, kdy je navzdory růstu D_{Am} pozorován relativně velký propad D_{Eu} z hodnoty $18,7 \pm 1,1$ na $9,21 \pm 0,43$. Je však důležité uvést, že i při 25 °C je hodnota D_{Eu} při dávce 300 kGy nižší (stejně tak jako hodnota při dávce 200 kGy), než hodnoty v systémech, kterým byla udělena menší, nebo žádná dávka. Obdobná tendence hodnot rozdělovacích poměrů Eu^{3+} byla naměřena rovněž u teplot 35 a 45 °C. I zde je patrné, že u systémů, kterým byly uděleny vysoké dávky, se liší trend rostoucího vývoje D_{Eu} . Tento *zlomový* bod nastává při teplotě 35 °C s dávkou 150 kGy, při teplotě 45 °C nastává s dávkou ještě o 50 kGy vyšší. V publikaci [25] je řečeno, že se snížením délky alkanového řetězce, způsobeného např. radiolýzou, TODGA, roste rozpustnost degradačních zbytků tohoto diglykolamidu ve vodné fázi. Přítomnost degradačních produktů TODGA tak může vést k interakci s ionty Eu^{3+} , případně Am^{3+} a jejich následnému zadržení ve vodné fázi, což vysvětluje pokles hodnot rozdělovacích poměrů studovaných iontů.

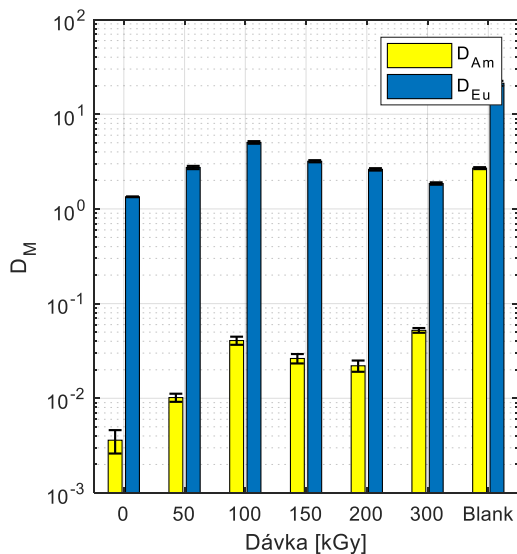
Naměřené výsledky jsou v souladu s výsledky v publikaci [30], kde se autor zabýval extrakčními vlastnostmi obdobného extrakčního systému ozářeného v rozmezí dávek 0 až 174 kGy (dávkový příkon 4,5 kGy) při teplotě 25 °C. I přes to, že jsou výsledky v [30] uvedeny pouze v grafické podobě, lze říci, že trendy jsou obdobné jako v tomto měření, tedy lehký nárůst rozdělovacích poměrů Am^{3+} s rostoucí dávkou a relativně konstantní hodnoty D_{Eu} .



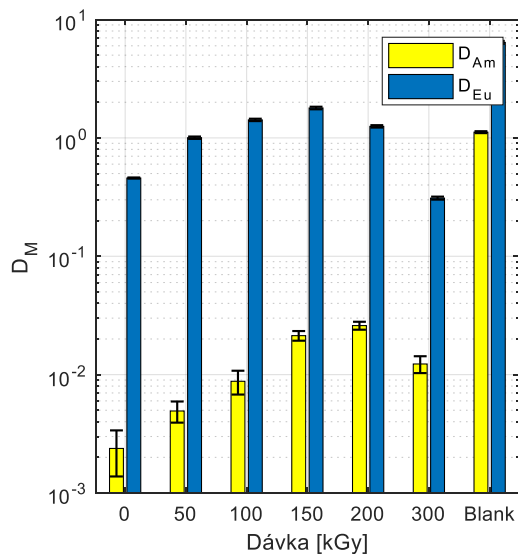
(1)



(2)



(3)



(4)

Obr. 42: Závislost D_{Am} , D_{Eu} na teplotě a dávce (ozářena vodná a organická fáze) v extrakčním systému tvořeném 0,35 M HNO_3 a organickou fází – 0,2 M TODGA/5% oktan-1-ol v kerosenu v přítomnosti TS-BTP (0,018 M ve vodné fázi). Doba třepání: 60 min / 250 RPM při teplotách: (15 (1), 25 (2), 35 (3), 45 (4)) °C \pm 1 °C.

4.4.4 Separační výsledky TS-BTBP, ozářena vodná i organická fáze

Zaměříme-li se nejprve obecně na hodnoty rozdělovacích poměrů, resp. separačních faktorů napříč teplotním spektrem, je patrné, že stejně jako tomu bylo u TS-BTP v 4.4.3 je výsledkem přítomnosti organické fáze pomalejší růst rozdělovacích poměrů Am^{3+} , nežli tomu bylo u ozařování pouze vodné fáze (měření 4.4.2). Necht' je příkladem teplota 15 °C, při které vzrostl D_{Am} neozařeného vzorku z $0,026 \pm 0,002$ na $0,057 \pm 0,004$ při dávce 300 kGy, jak je uvedeno v Tab. 19. Hodnota $SF_{Eu/Am}$ v tomto případě i tak poklesla z 683 ± 59 na 106 ± 8 důsledkem zmenšení hodnot D_{Eu} . Tento pokles je pro všechny teploty patrný rovněž z Obr. 43. Zaměříme se nyní na jednotlivé trendy podrobněji.

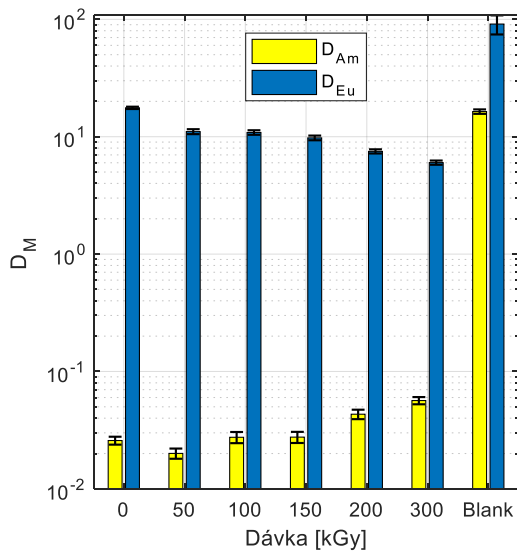
Tab. 19: Naměřené D_{Am} , D_{Eu} a $SF_{Eu/Am}$ v závislosti na teplotě a dávce (ozářena vodná a organická fáze) v extrakčním systému tvořeném 0,35 M HNO_3 a organickou fází – 0,2 M TODGA/5% oktan-1-ol v kerosenu v přítomnosti TS-BTBP (0,018 M ve vodné fázi). Doba třepání: 60 min / 250 RPM při teplotách: (15, 25, 35, 45) °C \pm 1 °C.

<i>Dávka [kGy]</i>	D_{Am}	D_{Eu}	$SF_{Eu/Am}$	D_{Am}	D_{Eu}	$SF_{Eu/Am}$
	<i>T = 15 °C</i>			<i>T = 25 °C</i>		
0	$0,026 \pm 0,002$	$17,6 \pm 0,4$	683 ± 59	$0,009 \pm 0,001$	$4,91 \pm 0,07$	574 ± 141
50	$0,020 \pm 0,002$	$11,1 \pm 0,5$	552 ± 70	$0,009 \pm 0,002$	$2,71 \pm 0,08$	316 ± 67
100	$0,028 \pm 0,003$	$10,9 \pm 0,5$	397 ± 53	$0,016 \pm 0,002$	$2,97 \pm 0,08$	186 ± 29
150	$0,028 \pm 0,003$	$9,77 \pm 0,45$	364 ± 44	$0,013 \pm 0,003$	$2,39 \pm 0,04$	186 ± 40
200	$0,043 \pm 0,004$	$7,5 \pm 0,31$	173 ± 17	$0,025 \pm 0,002$	$4,62 \pm 0,15$	188 ± 19
300	$0,057 \pm 0,004$	$6,02 \pm 0,25$	106 ± 8	$0,014 \pm 0,002$	$1,19 \pm 0,02$	$90,3 \pm 15,5$
Blank	$16,4 \pm 0,7$	$91,2 \pm 16,9$	$5,57 \pm 1,06$	$7,32 \pm 0,23$	$56,2 \pm 5,6$	$7,68 \pm 0,79$
	<i>T = 35 °C</i>			<i>T = 45 °C</i>		
0	$0,004 \pm 0,001$	$1,11 \pm 0,01$	265 ± 45	$0,003 \pm 0,001$	$0,34 \pm 0,01$	111 ± 36
50	$0,005 \pm 0,001$	$1,20 \pm 0,02$	234 ± 44	$0,004 \pm 0,001$	$0,46 \pm 0,01$	115 ± 20
100	$0,056 \pm 0,002$	$1,01 \pm 0,02$	$17,9 \pm 0,8$	$0,004 \pm 0,001$	$0,37 \pm 0,01$	$95,9 \pm 19,1$
150	$0,009 \pm 0,002$	$1,03 \pm 0,03$	121 ± 24	$0,007 \pm 0,001$	$0,37 \pm 0,01$	$53,9 \pm 11,1$
200	$0,019 \pm 0,002$	$0,94 \pm 0,02$	$50,7 \pm 6,2$	$0,011 \pm 0,001$	$0,22 \pm 0,01$	$19,8 \pm 2,6$
300	$0,033 \pm 0,002$	$0,77 \pm 0,02$	$23 \pm 1,7$	$0,002 \pm 0,001$	$0,097 \pm 0,005$	$44,8 \pm 11,5$
Blank	$2,7 \pm 0,06$	$21,2 \pm 1,3$	$7,88 \pm 0,5$	$1,12 \pm 0,02$	$6,59 \pm 0,2$	$5,89 \pm 0,22$

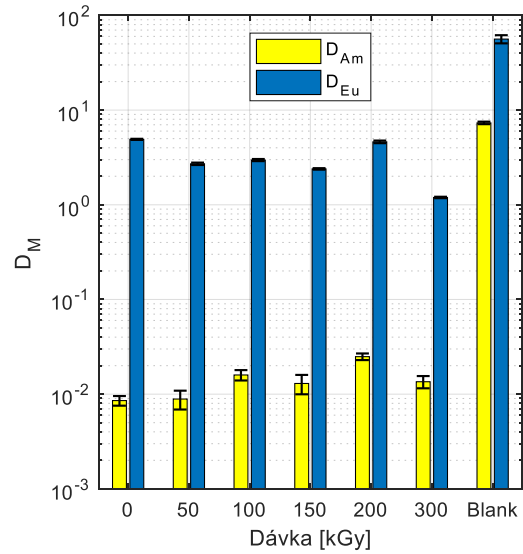
Jak již bylo uvedeno, je pro hodnoty D_{Am} charakteristický růst s udělenou dávkou, nicméně bylo naměřeno několik výjimek. Konkrétně pokles hodnot rozdělovacího poměru Am^{3+} nastal

při teplotě 25 °C a dávce 300 kGy, stejně tak při teplotě 45 °C a identické dávce. Lze předpokládat, že tento pokles byl způsobený přítomností degradačních produktů TODGA ve vodné fázi, vizte 4.4.3. Trendu se rovněž vymyká nečekaně velká hodnota D_{Am} zaznamenaná při 35 °C a dávce 100 kGy, pro kterou autor diplomové práce nemá vysvětlení. Je rovněž důležité zmínit, že růst rozdělovacích poměrů je u těchto systémů výrazně pomalejší nežli u systémů, kde byla ozářena pouze vodná fáze. Porovnáme-li velikost hodnot rozdělovacích poměrů při dávce 300 kGy, pak přítomnost organické fáze během ozařování měla za následek, že rozdělovací poměr při teplotě 15 °C zůstal zhruba 15× nižší, než tomu bylo u systému, kde byla ozářena pouze vodná fáze. Vzhledem k poklesu D_{Eu} je však poměr hodnot $SF_{Eu/Am}$ jen zhruba 4,4× vyšší ve prospěch systému, kde byla ozařována vodná i organická fáze (106 ± 8 vs. $24,1 \pm 2,3$). Je nutné dodat, že u ostatních systémů jsou hodnoty těchto poměrů nižší.

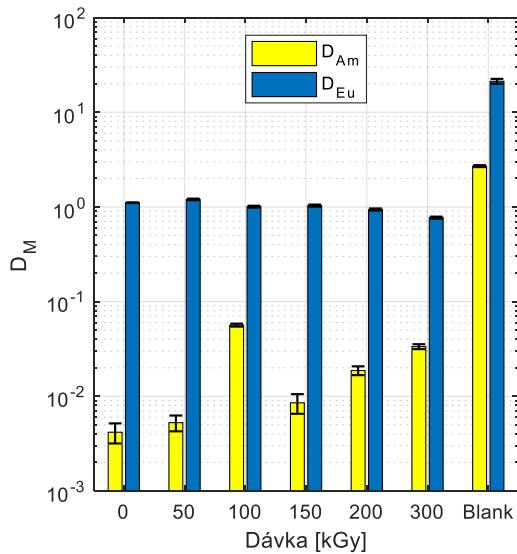
Opačný trend, než tomu bylo u Am^{3+} je pozorován pro hodnoty rozdělovacích poměrů Eu^{3+} . Nicméně i zde bylo naměřeno několik hodnot, které neodpovídají trendu v sérii. Konkrétně se jedná o hodnotu D_{Eu} naměřenou při 25 °C a dávce 200 kGy. Velmi drobné nárůsty hodnot rozdělovacích poměrů Eu^{3+} je rovněž možné spatřit při 35 a 45 °C a to shodně při dávkách 50 kGy. Za poklesem hodnot rozdělovacích poměrů Eu^{3+} pravděpodobně opět stojí diglykoamidové degradační produkty TODGA, které se dostaly do vodné fáze během ozařování při kontaktu organické a vodné fáze. Pro ilustraci poklesl rozdělovací poměr Eu^{3+} při teplotě 35 °C více než 4×, a to z hodnoty $4,91 \pm 0,07$, naměřené u neozářeného vzorku na $1,19 \pm 0,02$ při dávce 300 kGy.



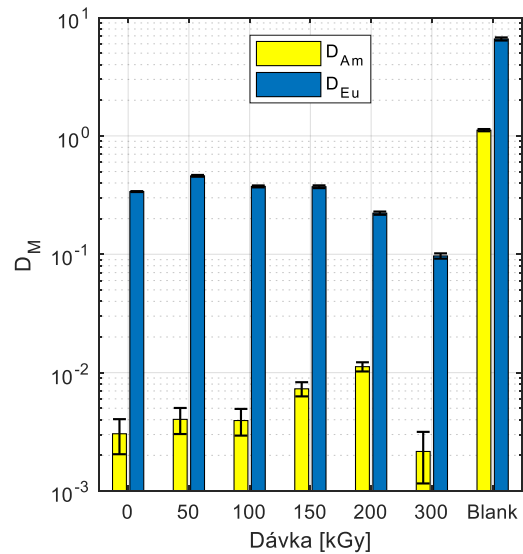
(1)



(2)



(3)



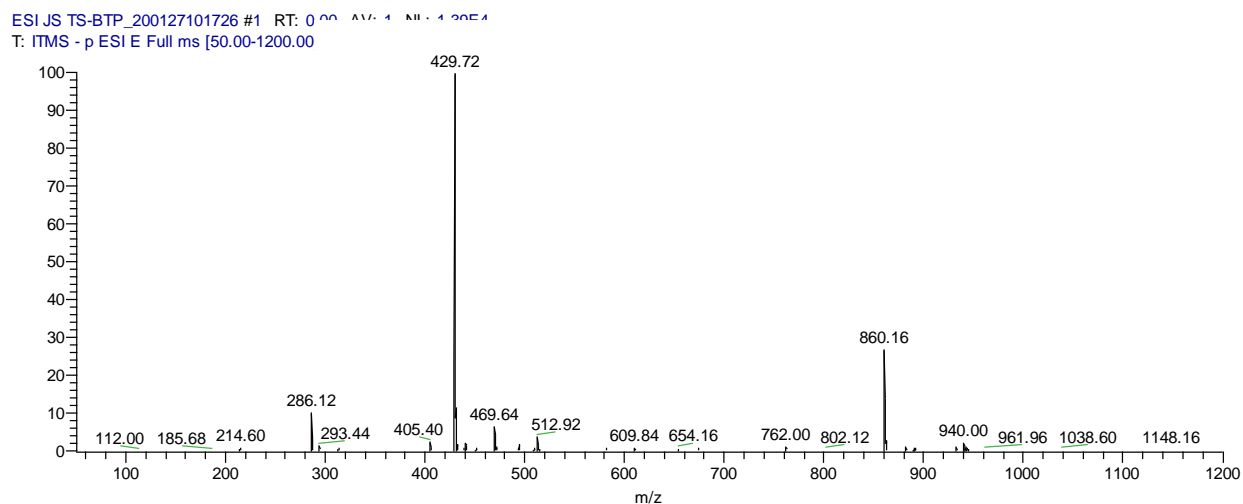
(4)

Obr. 43: Závislost D_{Am} , D_{Eu} na teplotě a dávce (ozářena vodná a organická fáze) v extrakčním systému tvořeném 0,35 M HNO_3 a organickou fází – 0,2 M TODGA/5% oktan-1-ol v kerosenu v přítomnosti TS-BTBP (0,018 M ve vodné fázi). Doba třepání: 60 min / 250 RPM při teplotách: (15 (1), 25 (2), 35 (3), 45 (4)) °C \pm 1 °C.

4.4 Hmotnostní spektrometrie

Na Obr. 44 – 46 jsou vynesena hmotnostní spektra v pořadí ESI-MS, negative APCI-MS a positive APCI-MS naměřená pro TS-BTP ($M = 860$). Na prvním spektru, naměřeném metodou ESI-MS přísluší $m/z = 429,72$ pík molekule $(C_5NH_3)(C_3N_3)_2(C_6H_4SO_3H)_2(C_6H_4SO_3)_2^{2-}$. S relativním zastoupením ~ 30 je možné vidět pík $m/z = 860,16$, charakteristický pro molekulu $(C_5NH_3)(C_3N_3)_2(C_6H_4SO_3H)_3(C_6H_4SO_3)^-$. Méně zastoupené jsou také píky $m/z = 286,12$ a $m/z = 214,60$, ve kterých došlo k disociaci vazeb tří, resp. čtyř atomů vodíku v SO_3H funkční skupině TS-BTP maskovacího činidla.

Touto metodou byl rovněž analyzován ligand TS-BTBP ($M = 937$). Naměřené píky odhalily mimo jiné přítomnost čtyř různě záporně nabitých iontů TS-BTBP, s vysokým relativním zastoupením m/z píků, které jsou charakteristické pro daný ligand stejně, jako tomu bylo u měření s TS-BTP.

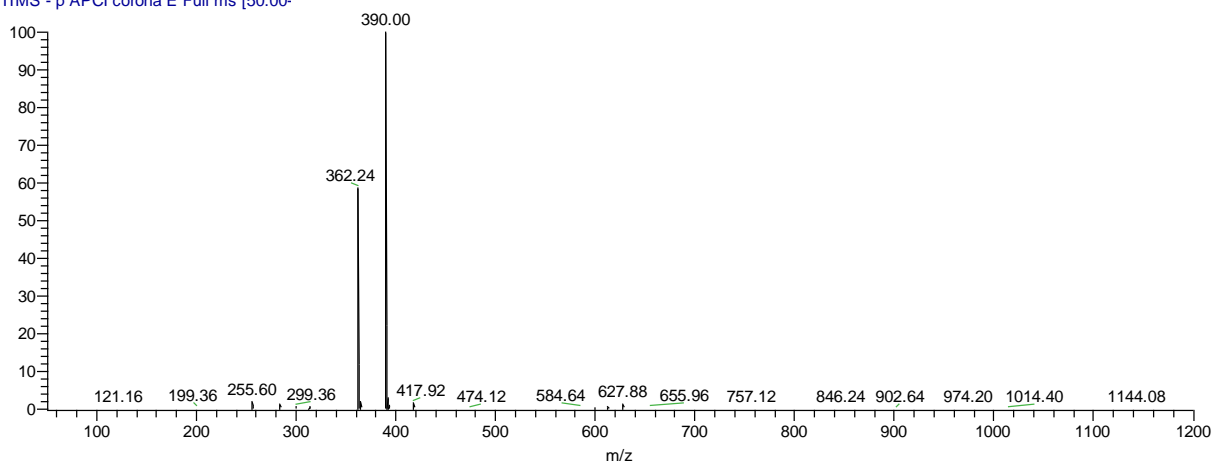


Obr. 44: ESI-MS spektrum TS-BTP

Vzhledem k použití APCI sondy při druhém a třetím měření, a tedy vyšším teplotám během analýzy, byly detekovány pouze degradační produkty ligandů. Metodou negative APCI-MS byly naměřeny dva dominantní píky o $m/z = 390,00$, resp. $362,24$. První pík je charakteristický pro degradační produkt $(C_5NH_4C_5NH_3)(C_3N_3H)(C_6H_4SO_3)^-$. Zajímavostí je, že tyto píky mají nejvyšší (a velmi podobné) relativní zastoupení u hmotnostních spekter obou ligandů.

APCI JS TS-BTP FJFI_200124092046 #1
T: ITMS - p APCI corona E Full ms [50.00-

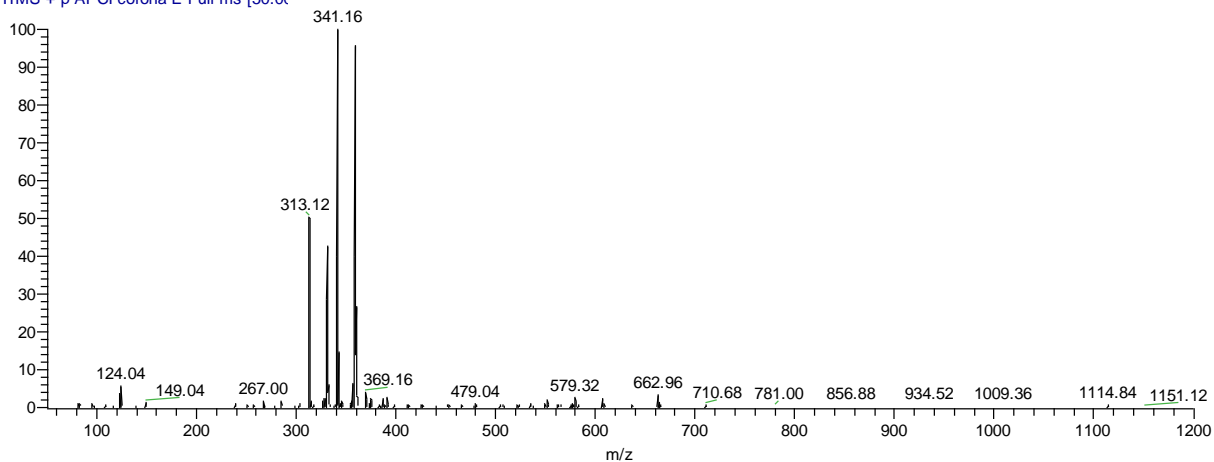
2



Obr. 45: Negative APCI-MS spektrum TS-BTP

Hmotnostní spektrum, získané poslední testovanou metodou, a sice positive APCI-MS, je zobrazeno na Obr. 46. Na první pohled je patrných několik píků v rozmezí m/z od 313,12 do 369,16. Analýzou jednotlivých píků však byly nalezeny degradační produkty, které byly svou chemickou strukturou značně odlišné od ligandu TS-BTP. Příkladem je např. pík $m/z = 313,12$, charakteristický pravděpodobně pro degradační produkt $(C_5NH_4)(C_3N_3H)(C_6H_4SO_3H)$. Stejný závěr vyplynul z tohoto měření rovněž pro ligand TS-BTBP.

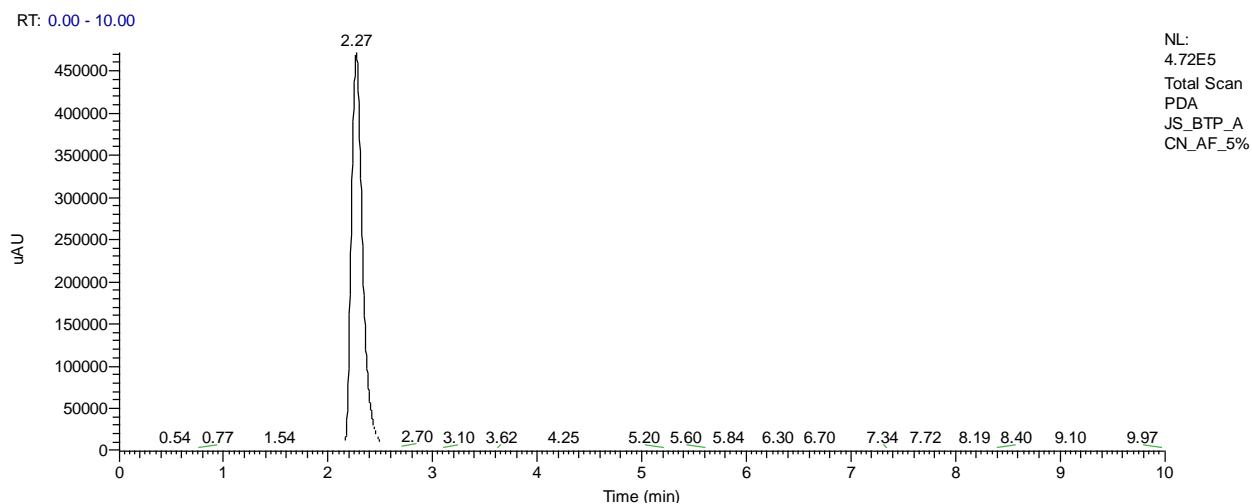
APCI JS TS-BTBP FJFI +_200124092046 #1 BT 000 AM 1 19E3
T: ITMS + p APCI corona E Full ms [50.00



Obr. 46: Positive APCI-MS spektrum TS-BTP

4.5 HPLC analýza

Vzhledem k výsledkům z kapitoly 4.4 bylo cílem tohoto měření najít takové složení rozpouštědla a mobilní fáze pro kolonu, při kterém dojde k průkazné retenci ligandu a zároveň bude tato mobilní fáze kompatibilní s ESI-MS. Ze všech vyzkoušených pufrů nejvíce oběma ligandům vyhovoval mravenčan amonný. HPLC chromatogram obsahující vzorek s TS-BTP je uveden na Obr. 47, kterému dominuje pík v čase 2,27 min, charakteristický pro TS-BTP. Stejný pufr byl rovněž vybrán pro TS-BTBP, kde podobně dominantní pík byl získán v čase 2,23 min.



Obr. 47: HPLC chromatogram, isokratická eluce vzorku TS-BTP, měřeno PDA detektorem, tok $0,2 \text{ mL min}^{-1}$, kolona: Gemini-NX C18 110 Å ($3 \mu\text{m}$, $150 \times 2.00 \text{ mm I.D.}$), mobilní fáze: 10 mM AF pH 3.8 s $5\% \text{ ACN}$

4.6 Změny relativní koncentrace maskovacích činidel

4.6.1 Změny relativní koncentrace maskovacího činidla v systému s TS-BTP

U ozářených systémů byla metodou HPLC-ESI-MS rovněž sledována koncentrace maskovacího činidla ve vodné fázi v závislosti na dávce, teplotě a faktu, byla-li ozářena pouze vodná fáze, či vodná a organická fáze najednou. Z hodnot relativních koncentrací TS-BTP uvedených v Tab. 20 jsou patrné dva trendy:

1. Radiolytická degradace TS-BTP probíhá rychleji v systémech, které byly temperovány na vyšší teplotu,
2. Je-li ozařována organická a vodná fáze zároveň, je relativní koncentrace maskovacího činidla v ozářených vodných roztocích větší, než tomu bylo u systémů, kde byla ozářena pouze vodná fáze. Tj. je potlačena radiolytická degradace maskovacího činidla.

Tab. 20: Naměřené hodnoty relativní koncentrace TS-BTP v závislosti na teplotě, dávce a počtu fází v extrakčním systému tvořeném 0,35 M HNO₃ a organickou fází – 0,2 M TODGA/5% oktan-1-ol v kerosenu v přítomnosti TS-BTP (0,018 M ve vodné fázi), při teplotách: (15, 25, 35, 45) °C ± 1 °C.

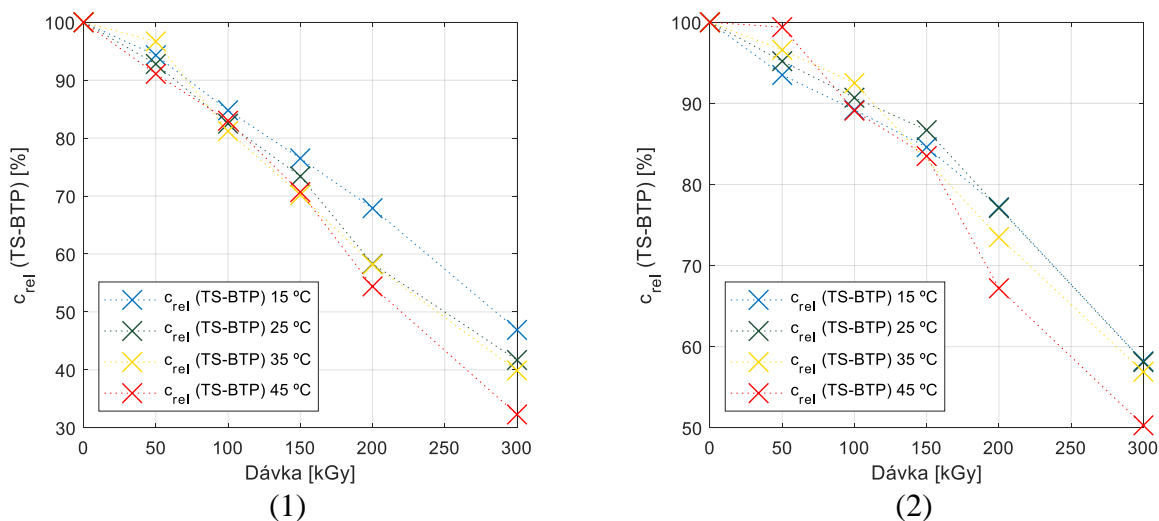
Dávka [kGy]	Ozářena vodná fáze				Ozářena vodná a organická fáze			
	Relativní koncentrace TS-BTP ve vodné fázi [%]							
	15 °C	25 °C	35 °C	45 °C	15 °C	25 °C	35 °C	45 °C
50	94,3	92,8	96,7	91,1	93,5	95,2	96,6	99,4
100	84,8	82,5	81,2	83,0	89,2	90,7	92,5	89,1
150	76,5	73,4	70,2	70,7	84,6	86,7	0*	83,5
200	67,9	58,3	58,2	54,4	77,2	77,1	73,5	67,2
300	46,9	41,7	39,9	32,3	58,2	58,1	56,9	50,3

*Vzorek se nepodařilo naměřit

Jak je vidět na Obr. 48 je pokles relativní koncentrace TS-BTP pro všechny teploty obdobný, a to až do dávky 150 kGy. Hodnoty relativní koncentrace maskovacího činidla při vyšších dávkách jsou pro jednotlivé teploty více rozdílné. Ani tyto výsledky nepomohou při vysvětlení jevu, který je popsán v 4.4.1, tedy, že při teplotě 25, 35 a 45 °C je možné sledovat větší rozdělovací poměr Am³⁺ a Eu³⁺ u některých vzorků, než je tomu u blanku. Pro bližší pochopení mechanismů způsobujících vysoké hodnoty rozdělovacích poměrů by bylo zapotřebí analýzou vodného roztoku

identifikovat degradační produkty společně s adukty, které vznikají radiolýzou maskovacího činidla a mohou mobilizovat přechod Am^{3+} a Eu^{3+} do organické fáze.

Autor se na základě získaných výsledků domnívá, že pokud by byla systémům, které byly temperovány na 15 °C udělena vyšší dávka (cirka 350 – 400 kGy), byl by rovněž u těchto systémů sledován další nárůst rozdělovacích poměrů, které by byly pravděpodobně vyšší, než je tomu pro hodnoty blanku.



Obr. 48: Závislost hodnot relativní koncentrace TS-BTP na teplotě, dávce a počtu fází (vodná fáze (1), vodná a organická fáze (2)) v extrakčním systému tvořeném 0,35 M HNO_3 a organickou fází – 0,2 M TODGA/5% oktan-1-ol v kerosenu v přítomnosti TS-BTP (0,018 M ve vodné fázi), při teplotách: (15, 25, 35, 45) °C \pm 1 °C.

Fakt, že relativní koncentrace TS-BTP bude vyšší u systémů, kde byla ozářena vodná i organická fáze se dal předpokládat již z hodnot rozdělovacích poměrů uvedených v 4.4.3, jejichž nárůst byl menší než u systémů, kde byla ozářována pouze vodná fáze (4.4.1). Tyto systémy si s rostoucí dávkou udržely větší selektivitu. Rovněž je důležité zmínit, že přítomnost organické fáze vedla k zmenšení rozdílu hodnot relativní koncentrace TS-BTP u studovaných teplot. Tak např. zatímco při dávce 300 kGy činil rozdíl relativní koncentrace u systému, kde byla ozářena pouze vodná fáze u teplot 15 a 45 °C 14,6 % (počítáno z počáteční koncentrace TS-BTP), přítomnost organické fáze vedla ke snížení tohoto rozdílu na hodnotu 7,9 %. Diskuze pokračuje porovnáním výsledků v 4.6.3.

Vraťme se na tomto místě znovu k výsledkům uvedeným v publikaci [26]. Autor tvrdí, že zhruba 50 % TS-BTP se rozloží radiolytickou degradací při dávce 60 kGy (je-li ozářena pouze

vodná fáze), při dávce 300 kGy pak bude v roztoku dle autora přítomno méně než 10 % maskovacího činidla. Ačkoliv autor explicitně neuvádí teplotu, lze předpokládat, že měření probíhalo při laboratorní teplotě (dávkový příkon byl roven 6,32 kGy/hod, lze tudíž předpokládat, že se teplota systémů během ozařování příliš neměnila), které jsou nejbližší výsledky při teplotě 25 °C uvedených v Tab. 20. Z výše uvedených dat je zřejmé, že nelze koncentraci maskovacího činidla vyčíslit úměrně změnám rozdělovacích poměrů Am^{3+} . Tedy způsobem, který byl použit v publikaci [26].

4.6.2 Změny relativní koncentrace maskovacího činidla v systému s TS-BTBP

Pro změny relativní koncentrace TS-BTBP platí do jisté míry obdobné trendy, které byly diskutovány v 4.6.1, je zde však několik faktorů, které autor považuje za nutné blíže okomentovat:

1. Rozdíly hodnot relativní koncentrace TS-BTBP jsou při porovnání mezi jednotlivými teplotami menší, než tomu bylo u TS-BTP. Toto platí jak pro systémy, kde byla ozářována pouze vodná fáze, tak pro systémy, kde byla ozářena vodná a organická fáze. Možným vysvětlením je větší radiolytická stálost BTBP činidel (v porovnání s BTP). [35]
2. Zatímco v měření 4.6.1 byly hodnoty relativní koncentrace maskovacího činidla vyšší u ozářených systémů tvořených vodnou a organickou fází, z hodnot uvedených v Tab. 21 vyplývá, že složení systému nemá na degradaci maskovacího činidla TS-BTBP zásadní vliv. Relativní koncentrace TS-BTBP byla u ozářených systémů naměřena větší pro systémy, kde byla ozářena pouze vodná fáze, ale to pouze v poměru 11:9. Tento fakt je v rozporu s hodnotami rozdělovacích poměrů, uvedených v 4.4.2, resp. 4.4.4, kde dle naměřených hodnot „se více jako neozářený systém“ chová ten, ve kterém byla ozářena jak vodná, tak organická fáze.

Tab. 21: Naměřené hodnoty relativní koncentrace TS-BTBP v závislosti na teplotě, dávce a počtu fází v extrakčním systému tvořeném 0,35 M HNO₃ a organickou fází – 0,2 M TODGA/5% oktan-1-ol v kerosenu v přítomnosti TS-BTBP (0,018 M ve vodné fázi), při teplotách: (15, 25, 35, 45) °C ± 1 °C.

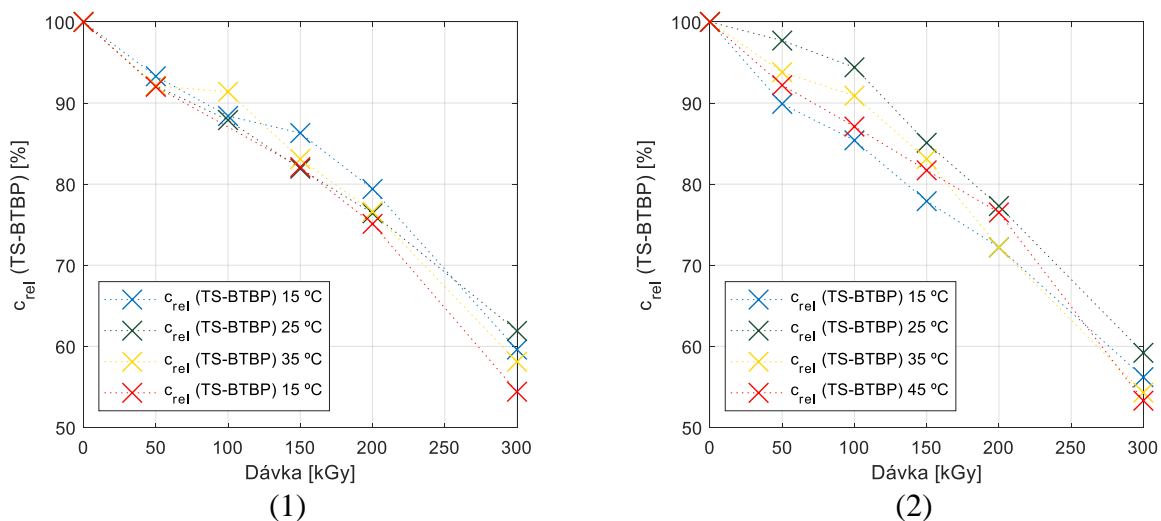
Dávka [kGy]	Ozářena vodná fáze				Ozářena vodná a organická fáze			
	Relativní koncentrace TS-BTBP ve vodné fázi [%]							
	15 °C	25 °C	35 °C	45 °C	15 °C	25 °C	35 °C	45 °C
50	93,3	92,1	92,1	92,0	89,9	97,7	93,8	92,2
100	88,4	87,9	91,4	0*	85,4	94,4	90,9	87,1
150	86,3	81,9	83,1	82,1	77,9	85,1	83,1	81,7
200	79,4	76,4	76,6	75,1	72,2	77,3	72,2	76,5
300	59,6	61,9	58,1	54,4	56,2	59,2	54,3	53,3

*Vlivem operační chyby došlo ke zničení vzorku při manipulaci

Ačkoliv si autor není jistý, jak přesně interpretovat závěr 2, předpokládá, že za rozdílnými hodnotami relativní koncentrace TS-BTP a TS-BTBP v systémech, kde byla ozářena vodná a organická fáze je způsob radiolytické degradace těchto maskovacích činidel, jak bylo blíže

naznačeno v 2.5.5. Vzhledem k tomu, že v [35] ozařovali pouze vodnou fází, je následující úvahu nutné brát s rezervou.

Degradace TS-BTP probíhá z 90 % reakcemi s $\cdot\text{OH}$, které vzniknou působením ionizujícího záření ve vodném prostředí. Lze předpokládat, že organická fáze může sloužit jako tzv. „vychytávač“ (scavenger /angl./) $\cdot\text{OH}$ volných radikálů. [35] Snížením koncentrace $\cdot\text{OH}$ ve vodné fázi za stálého míchání s organickou fází tedy vede ke snížení degradace TS-BTP. U TS-BTBP je degradační chemismus složitější, jak blíže naznačuje Obr. 20 a podkapitola 2.5.5. Dle získaných výsledků uvedených v Tab. 21 se zdá, že přítomnost organické fáze má na degradační procesy pravděpodobně menší vliv, než je tomu u TS-BTP.



Obr. 49: Závislost hodnot relativní koncentrace TS-BTBP na teplotě, dávce a počtu fází (vodná fáze (1), vodná a organická fáze (2)) v extrakčním systému tvořeném 0,35 M HNO_3 a organickou fází – 0,2 M TODGA/5% oktan-1-ol v kerosenu v přítomnosti TS-BTP (0,018 M ve vodné fázi), při teplotách: (15, 25, 35, 45) $^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$.

Vzhledem ke zbytkové koncentraci maskovacího činidla v systémech, kde byla ozařována pouze vodná fáze, je rovněž možné předpokládat, že s rostoucí dávkou by hodnoty rozdělovacích poměrů byly vyšší, než je tomu pro blank, tedy trend diskutovaný v 4.4.1. Autor tak soudí ze studia systému temperovaném na 45 $^{\circ}\text{C}$, kde je při dávce 300 kGy stále přítomno 54,4 % původní koncentrace maskovacího činidla a hodnota D_{Eu} je pouze 1,09 \times nižší než u blanku. Lze tedy opět předpokládat značný vliv degradačních produktů, případně aduktů, TS-BTBP na extrakci studovaných kovů.

5 Závěr

Extrakční systémy, ve kterých byly přítomné TS-BTP, nebo TS-BTBP maskovací činidla, o jejichž použití se uvažuje v rámci i-SANEX procesu, byly podrobeny robustní analýze, během které byly naměřeny chemické a termodynamické hodnoty, které mohou mít významný vliv na rozhodování další strategie výzkumu přepracování ozářeného jaderného paliva, především pak na separaci minoritních aktinoidů. Ačkoliv tato práce odhalila řadu mechanismů, které dle získaných výsledků nebylo s dostupným laboratorním vybavením možné blíže objasnit, je důležité říci, že autor diplomové práce splnil všechny cíle, které si definoval v úvodu práce a na základě výsledků může potvrdit způsobilost těchto systémů pro separaci An(III) od Ln(III) v radiačním poli při zvýšených teplotách.

Byly zkoumány chemické vlastnosti i-SANEX extrakčních systémů, ve kterých byla vodná fáze tvořena 18 mM maskovacího činidla TS-BTP, nebo TS-BTBP v 0,35M roztoku HNO₃ a organická fáze 0,2M TODGA/5% oktan-1-ol v kerosenu.

Nejprve byla provedena pro tyto systémy kinetická měření extrakce Am³⁺ a Eu³⁺ extrakčním činidlem TODGA do organické fáze. Vzhledem k omezenému množství maskovacího činidla byla provedena kinetická měření při 15, 25, 35 a 45 °C pouze s maskovacím činidlem TS-BTP. Následně byla provedena kinetická měření i s TS-BTBP pouze při teplotě 25 °C za účelem porovnání získaných výsledků.

Pro TS-BTP bylo charakteristické, že s rostoucí teplotou se významně zkrátila doba ustálení rovnovážného stavu. Zatímco k ustálení hodnot D_{Am} došlo s výjimkou 15 °C během 2 minut, rovnovážný stav pro hodnoty D_{Eu} při 250 RPM a 15 °C k nastal mezi 10. a 30. minutou. Ačkoliv rovnovážný stav nastal v intervalu 10. až 30. minuta rovněž při teplotách 25 a 35 °C, jsou hodnoty D_{Eu} ustálených mezi 6. a 10. minutou výrazně blíže rovnovážnému stavu. Při 45 °C byl systém blízko rovnovážnému stavu již při prvním měření, tedy po 2 minutách.

Obdobně jako tomu bylo u TS-BTP, nastala u Eu³⁺ rovnováha v systému tvořeném TS-BTBP při 25 °C v intervalu mezi 10. a 30. minutou. Pro hodnoty rozdělovacích poměrů Am³⁺ platí, co bylo uvedeno pro TS-BTP v předchozím odstavci.

Pro TS-BTBP byla rovněž provedena studie kinetiky Am^{3+} a Cm^{3+} . Naměřené výsledky jsou ve shodě (uvažujeme-li chybu naměřených hodnot) s publikací [26], kde autor tvrdí, že při teplotě 25 °C jsou hodnoty separačních faktorů výsledkem selektivity maskovacího činidla TS-BTBP ($SF_{\text{Cm}/\text{Am}} \approx 1,6$) a současně selektivity extrakčního činidla TODGA ($SF_{\text{Am}/\text{Cm}} \approx 1,6$), tedy interval $SF_{\text{Cm}/\text{Am}} = 2$ až 3.

S rostoucí teplotou klesají rozdělovací poměry Am^{3+} a Eu^{3+} , výsledkem je rovněž pokles $SF_{\text{Eu}/\text{Am}}$. U systému s TS-BTP klesly rozdělovací poměry z $D_{\text{Am}} = 0,024 \pm 0,001$ a $D_{\text{Eu}} = 18,0 \pm 0,4$ při 15 °C na $D_{\text{Am}} < 0,003$ a $D_{\text{Eu}} = 0,46 \pm 0,01$, naměřených při 45 °C. Při takto zvolených teplotách poklesl $SF_{\text{Eu}/\text{Am}}$ z 764 ± 41 na $SF_{\text{Eu}/\text{Am}} > 153$.

Obdobný pokles byl zaznamenán rovněž pro systémy s TS-BTBP maskovacím činidlem, zde nastal pokles z $D_{\text{Am}} = 0,026 \pm 0,002$ a $D_{\text{Eu}} = 17,6 \pm 0,4$ při 15 °C na $D_{\text{Am}} = 0,003 \pm 0,001$ a $D_{\text{Eu}} = 0,32 \pm 0,01$, naměřených při 45 °C, což mělo za následek pokles $SF_{\text{Eu}/\text{Am}}$ z 683 ± 59 na hodnotu $91,9 \pm 22,6$.

Vzhledem ke znalosti hodnot rozdělovacích poměrů rovnovážných stavů při různých teplotách, byly pro oba systémy získány hodnoty změny entropie, změny entalpie a změny Gibsovy funkce pro extrakci Am^{3+} a Eu^{3+} do organické fáze. Tak například, pro Am^{3+} byly v přítomnosti TS-BTP naměřeny následující hodnoty: $\Delta S = -272 \pm 8$ J/mol.K, $\Delta H = -69,3 \pm 2,5$ kJ/mol a $\Delta G = 11,8 \pm 1,0$ kJ/mol, zatímco pro Eu^{3+} byly za stejných podmínek naměřeny tyto hodnoty: $\Delta S = -303 \pm 6$ J/mol.K, $\Delta H = -94,2 \pm 1,9$ kJ/mol a $\Delta G = -3,9 \pm 0,2$ kJ/mol. Hodnoty pro systémy s TS-BTBP, které se od výše uvedených hodnot příliš nevzdalují, jsou uvedeny v Tab. 12.

Pro systém s TS-BTP byl určen kinetický model řídicí reakce extrakce Eu^{3+} . Hodnoty celkového koeficientu přenosu hmoty jsou pro model mezifázové difúze rovny $k_{\text{DM}} = 0,02$ až $0,20$ 1/min pro teploty 15, 25 a 35 °C, při $WSOS/DF$ v intervalu $\langle 0,07; 2,26 \rangle$ při stejných teplotách. Dalším modelem řídicí reakce, který kvůli dopočteným hodnotám kinetického koeficientu a hodnot $WSOF/DF$ připadal v úvahu, byl model chemické reakce. Vzhledem k hodnotám $E_a = 95,9$ kJ·mol⁻¹ a sférického faktoru $A = 3,78 \cdot 10^{15}$ min⁻¹ je však více pravděpodobný model mezifázové difúze.

V rámci studia i-SANEX procesů byly provedeny unikátní studie – ozařování extrakčních systémů při různých teplotách a vyhodnocení změny koncentrace maskovacích činidel ve vodných

fázích s rostoucí dávkou pomocí analytické metody (HPLC-ESI-MS). Ačkoliv je pro detailní popis mechanismů, které při extrakci Eu^{3+} , resp. Am^{3+} probíhají zapotřebí řada dalších studií, naměřená data odhalila několik mechanismů, které mohou být výchozími body budoucího výzkumu.

U systémů, kde byla ozářena pouze vodná fáze, ve které bylo přítomno 18 mM TS-BTP vzrostly hodnoty rozdělovacích poměrů Am^{3+} a Eu^{3+} u teplot 25, 35 a 45 °C nad hodnoty rozdělovacích poměrů naměřených pro blank, tedy systém, kde byla vodná fáze tvořena roztokem 0,35M HNO_3 (bez přítomnosti maskovacího činidla). Zajímavostí je, že při dávce 300 kGy je sledován nárůst $SF_{\text{Eu}/\text{Am}}$ se zvyšující se teplotou, tedy opačný progres, než byl zaznamenán u neozářených systémů. Trend rostoucích rozdělovacích poměrů se zvyšující se dávkou byl pro systém 0,5M HNO_3 s organickou fází – 0,2 M TODGA/5% oktan-1-ol v kerosenu v přítomnosti 10 mM TS-BTP rovněž zaznamenán v [26].

Byla-li ozářena pouze vodná fáze, ve které bylo přítomno TS-BTBP, byl při všech teplotách výsledkem nárůst rozdělovacích poměrů. Hodnoty D_{Am} a D_{Eu} však nebyly vyšší než u blanku. Vzhledem k pomalejšímu růstu hodnot rozdělovacích poměrů, lze předpokládat, že TS-BTBP je při stejných podmínkách více stabilní vůči radiolýze, než je tomu u TS-BTP. Na základě analýzy zbytkové koncentrace maskovacího činidla ve vodné fázi se autor domnívá, že při vyšších dávkách by mohl být spatřen další nárůst rozdělovacích poměrů studovaných kovů. Výsledné hodnoty by byly pravděpodobně vyšší, než je tomu u blanku.

Je-li během ozařování přítomna za stálého míchání i organická fáze, je dle hodnot D_{Am} radiolýza maskovacích činidel do jisté míry potlačena. Tak např. přítomnost organické fáze rezultovala pro systém s TS-BTP při 25 °C ke snížení $SF_{\text{Eu}/\text{Am}} = 607 \pm 78$ v neozářeném systému na hodnotu $SF_{\text{Eu}/\text{Am}} = 63,3 \pm 3,6$ v systému, kterému byla udělena dávka 300 kGy (při ozařování pouze vodné fáze byl při dávce 300 kGy $SF_{\text{Eu}/\text{Am}} = 11,7 \pm 1,2$). Relativně malá změna hodnot rozdělovacích poměrů při 25 °C je v souladu s výsledky uvedenými v [30]. Rovněž je důležité zmínit, že při všech teplotách byl naměřen trend klesajících hodnot D_{Eu} . Ten je pravděpodobně způsoben přítomností degradačních produktů TODGA ve vodné fázi. Diglykolamidové zbytky, které vznikají radiolýzou TODGA, jsou dle [25] rozpustné ve vodě, kde mohou zadržovat přítomné kationty Eu^{3+} .

Soudě dle hodnot rozdělovacích poměrů, byla větší radiační stabilita rovněž pozorována i u TS-BTBP, byla-li během ozařování přítomna organická fáze. Tak např. při 15 °C byl naměřen

relativně nízký nárůst $D_{Am} = 0,026 \pm 0,002$ u neozařeného vzorku na $0,057 \pm 0,004$ při dávce 300 kGy. Ačkoliv byl růst hodnot D_{Am} naměřen i pro ostatní teploty, pokles hodnot D_{Eu} s rostoucí dávkou při všech studovaných teplotách vedl ke snížení hodnot $SF_{Eu/Am}$.

U všech extrakčních systémů byla rovněž stanovena relativní koncentrace maskovacího činidla v závislosti na dávce. Toto měření potvrdilo předpoklad, že TS-BTP degraduje rychleji, než je tomu u TS-BTBP maskovacího činidla. Tak např. byla-li ozařována pouze vodná fáze klesla relativní koncentrace TS-BTP ve vodné fázi při dávce 300 kGy a teplotě 45 °C na 32,3 % (při stejných podmínkách nastal u TS-BTBP pokles na 54,4 %). Přítomnost organické fáze během ozařování vedla k inhibici degradační reakce maskovacího činidla, a tedy zvýšení jeho relativní koncentrace s porovnáním se systémy, kde byla ozařována pouze vodná fáze. Necht' je opět příkladem systém, kde se při dávce 300 kGy a teplotě 45 °C ve vodné fázi nacházelo stále 50,3 % TS-BTP. Zároveň z výsledků rovněž vyplývá závislost degradace maskovacího činidla na teplotě, kdy maskovací činidlo degraduje rychleji s vyšší teplotou. Pro již zmíněných 300 kGy bylo v ozářené vodné fázi při 15 °C přítomno stále 46,9 % maskovacího činidla TS-BTP.

Vzhledem k tomu, že hodnoty relativní koncentrace TS-BTBP v ozářených vodných fázích byly větší než hodnoty pro TS-BTP, potvrdil se předpoklad, že TS-BTBP degraduje v radiačním poli pomaleji. Dále je důležité zmínit, že rozdíl relativní koncentrace TS-BTBP se mezi jednotlivými teplotami výrazně snížil. Necht' je příkladem $c_{rel}(\text{TS-BTBP}) = 59,6, 61,9, 58,1$ a 54,4 % při dávce 300 kGy a teplotách 15, 25, 35 a 45 °C.

Další důležité zjištění vychází z hodnot relativních koncentrací TS-BTBP, v systémech, kde byly ozařovány vodné a organické fáze najednou. V těchto systémech jsou v 11 případech hodnoty relativní koncentrace TS-BTBP nižší, než tomu bylo u systémů, kde byla ozařována pouze vodná fáze. Tento výsledek je tak v rozporu se závěrem naměřeným pro TS-BTP a zároveň nepotvrzuje předpoklad, že přítomnost organické fáze by měla snížit radiolytickou degradaci maskovacího činidla, jak je uvedeno v literatuře pro TS-BTP maskovací činidlo. [30] Autor diplomové práce se domnívá, že tato odchylka je způsobena rozdílnou metodou radiolytické degradace obou maskovacích činidel. Pro úplnost je nutné dodat, že hodnoty relativních koncentrací se pro systémy, kde byla ozářena pouze vodná fáze, resp. ozářena vodná a organická fáze lišily jen v jednotkách procent.

Poděkování

Rád bych tímto způsobem poděkoval všem, kteří mi pomohli během přípravy diplomové práce. Jmenovitě bych poděkoval především panu Luňákovi, Bc. Janu Fikejzlovi, Ing. Patriku Beckovi, doc. Ing. Mojmíru Němcovi, Ph.D a doc. Ing. Václavu Čubovi, Ph.D. Zvláštní poděkování patří konzultantovi diplomové práce prof. Ing. Janu Johnovi, CSc. a vedoucímu diplomové práce RNDr. Ing. Petru Distlerovi, Ph.D. et Ph.D. za konstruktivní rady a připomínky.

6 Reference

- [1] Nuclear Power in the World Today. *World Nuclear Association* [online]. 2017 [cit. 2017-06-22]. Dostupné z: <http://www.world-nuclear.org/information-library/current-and-future-generation/nuclear-power-in-the-world-today.aspx>
- [2] Poinssot, Christophe & Stéphane, Bourg & Ouvrier, N. & Combernoux, N. & Rostaing, Christine & Vargas, Marcial & Bruno, Jordi. (2014). Assessment of the environmental footprint of nuclear energy systems. Comparison between closed and open fuel cycles. *Energy*. 69. 10.1016/j.energy.2014.02.069.
- [3] Technologie a bezpečnost. Skupina ČEZ [online]. [cit. 2020-04-01]. Dostupné z: <https://www.cez.cz/cs/o-cez/vyrobni-zdroje/jaderna-energetika/jaderna-energetika-v-ceske-republice/edu/technologie-a-zabezpeceni>
- [4] Cashmore, R., Billowes, J., Bowen, W., Brown, C., Grimes, R., Howsley, R., Livens, F., Simpson, J., Styles, P., “Fuel cycle stewardship in a nuclear renaissance”. Report 10/11 DES2159, The Royal Society Science Policy Centre, London, 1-79, 2011.
- [5] STÁTNÍ ENERGETICKÁ KONCEPCE ČESKÉ REPUBLIKY. *Ministerstvo průmyslu a obchodu* [online]. [cit. 2020-04-03]. Dostupné z: <https://www.mpo.cz/assets/dokumenty/52841/60959/636207/priloha006.pdf>
- [6] Electricity Exports by Country. *World's Top Exports* [online]. [cit. 2020-04-01]. Dostupné z: <http://www.worldstopexports.com/electricity-exports-country/>
- [7] Jaderná energetika v České republice. *Skupina ČEZ* [online]. [cit. 2020-04-01]. Dostupné z: <https://www.cez.cz/cs/o-cez/vyrobni-zdroje/jaderna-energetika/jaderna-energetika-v-ceske-republice>
- [8] Temelín loni vyrobil 16,48 TWh elektřiny, nejvíc v historii. *O Energetice* [online]. [cit. 2020-04-01]. Dostupné z: <https://oenergetice.cz/elektrarny-cr/temelin-loni-vyrobil-1648-twh-elektriny-nejvic-v-historii>
- [9] Archive:Energy from renewable sources. *European Commission website* [online]. [cit. 2020-04-01]. Dostupné z: https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Energy_from_renewable_sources
- [10] The Nuclear Fuel Cycle. *World Nuclear Association* [online]. [cit. 2020-04-01]. Dostupné z: <http://www.world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/introduction/nuclear-fuel-cycle-overview.aspx>
- [11] Herrera-Martínez, Adonai. (2005). Transmutation of Nuclear Waste in Accelerator-Driven Systems: dissertation.
- [12] Barros, Graiciany & Pereira, Cláudia & Veloso, Maria & Costa, Antonella. (2012). Study of an ADS Loaded with Thorium and Reprocessed Fuel. *Science and Technology of Nuclear Installations*. 2012. 10.1155/2012/934105.
- [13] Plutonium. *World Nuclear Association* [online]. [cit. 2020-04-01]. Dostupné z: <https://www.world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/fuel-recycling/plutonium.aspx>

- [14] T. Mukaiyama, “*Motivation and Programs for Transmutation of Nuclear Waste*”, Frédéric Joliot – Otto Hahn Summer School 2002 Lectures, CEA – Cadarache, France, 2002.
- [15] Štamberg, Karel. *Technologie jaderných paliv II*. 3. vydání. V Praze: České vysoké učení technické v Praze, 2017. ISBN 978-80-01-06077-3.
- [16] *Status of minor actinide fuel development*. Vienna : International Atomic Energy Agency, 2009. ISBN 978-92-0-106909-2.
- [17] Štamberg, Karel. *Technologie jaderných paliv I*. Dotisk 1. vyd. Praha: ČVUT, 1996. ISBN 80-01-01168-2.
- [18] Joly, Pierre & Boo, Eva. ROADMAP: Actinide separation processes 2015; SACSESS: 2016. 77.
- [19] Paiva, Ana & Malik, P.. (2004). Recent Advances on the Chemistry of Solvent Extraction Applied to the Reprocessing of Spent Nuclear Fuels and Radioactive Wastes. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry - J RADIOANAL NUCL CHEM*. 261. 485-496. 10.1023/B:JRNC.0000034890.23325.b5.
- [20] Zabunoğlu, Okan & Özdemir, Levent. (2005). Purex co-processing of spent LWR fuels: Comparative fuel cycle cost analyses. *Annals of Nuclear Energy - ANN NUCL ENERG*. 32. 137-149. 10.1016/j.anucene.2004.09.001.
- [21] Processing of Used Nuclear Fuel. *World Nuclear Association* [online]. [cit. 2020-04-01]. Dostupné z: <http://www.world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/fuel-recycling/processing-of-used-nuclear-fuel.aspx>
- [22] Baetsle, L.H., Wakabayashi, T., & Sakurai, S. (1999). Status and assessment report on actinide and fission product partitioning and transmutation. Nuclear Energy Agency of the OECD (NEA): OECD-NEA.
- [23] Nayak, Prasant & Kumaresan, R. & Venkatesan, K.A. & Antony, M. & Rao, P.. (2014). Extraction Behavior of Am(III) and Eu(III) from Nitric Acid Medium in Tetraoctyldiglycolamide-Bis(2-Ethylhexyl)Phosphoric Acid Solution. *Separation Science and Technology*. 49. 10.1080/01496395.2013.874357.
- [24] Wang, Zhipeng & Huang, Huang & Ding, Song-Dong & Hu, Xiaoyang & Zhang, Lirong & Liu, Ying & Song, Lianjun & Chen, Zhili & Li, Shimeng. (2017). Extraction of trivalent americium and europium with TODGA homologs from HNO₃ solution. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 1-10. 10.1007/s10967-017-5317-8.
- [25] Zarzana, Christopher & S. Groenewold, Gary & J. Mincher, Bruce & Mezyk, Stephen & Wilden, Andreas & Schmidt, Holger & Modolo, Giuseppe & Wishart, James & Cook, Andrew. (2015). A Comparison of the γ -Radiolysis of TODGA and T(EH)DGA Using UHPLC-ESI- MS Analysis. *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 33. 1-17. 10.1080/07366299.2015.1012885.
- [26] Galán, Hitos & Munzel, Denise & Núñez, Ana & Müllich, Udo & Cobos, Joaquín & Geist, Andreas. (2014) Stability and recyclability of SO₃-Ph-BTP for i-SANEX process development. In *Proc. Internat. Solvent Extr. Conf. (ISEC 2014)*, Würzburg, Germany, 7-11 September, 2014; pp 137-143.
- [27] Lewis, Frank & Harwood, Laurence & Hudson, Michael & Geist, Andreas & Kozhevnikov, Valery & Distler, Petr & John, Jan. (2015). Hydrophilic Sulfonated Bis-1,2,4-Triazine Ligands Are Highly

Effective Reagents for Separating Actinides(III) from Lanthanides(III) via Selective Formation of Aqueous Actinide Complexes. *Chem. Sci.*. 6. 10.1039/C5SC01328C.

- [28] Wagner, Christoph & Müllich, Udo & Geist, Andreas & Panak, Petra. (2015). Selective Extraction of Am(III) from PUREX Raffinate: The AmSel System. *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 34. 10.1080/07366299.2015.1129192.
- [29] Geist, Andreas & Müllich, Udo & Magnusson, Daniel & Kaden, Peter & Modolo, Giuseppe & Wilden, Andreas & Zevaco, Thomas. (2012). Actinide(III)/lanthanide(III) Separation Via Selective Aqueous Complexation of Actinides(III) Using a Hydrophilic 2,6-Bis(1,2,4-Triazin-3-Yl)-Pyridine in Nitric Acid. *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 30. 10.1080/07366299.2012.671111.
- [30] Peterman, Dean & Geist, Andreas & Mincher, Bruce & Modolo, Giuseppe & Galan, Hitos & Olson, Lonnie & McDowell, Rocklan. (2016). 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*. 55. 10.1021/acs.iecr.6b02862.
- [31] Wagner, Christoph & Mossini, Eros & Macerata, Elena & Mariani, Mario & Arduini, Arturo & Casnati, Alessandro & Geist, Andreas & Panak, Petra. (2017). Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy Study of the Coordination Chemistry of a Hydrophilic CHON [1,2,3-Triazol-4-yl]pyridine Ligand with Cm(III) and Eu(III). *Inorganic Chemistry*. 56. 10.1021/acs.inorgchem.6b02788.
- [32] Nilsson, Mikael & Andersson, Sofie & Ekberg, Christian & Foreman, Mark & Hudson, Michael & Skarnemark, G.. (2006). Inhibiting radiolysis of BTP molecules by addition of nitrobenzene. *Radiochimica Acta - RADIOCHIM ACTA*. 94. 103-106. 10.1524/ract.2006.94.2.103.
- [33] Szreder, Tomasz & Kocia, Rafał. (2015). Electron beam irradiation of r-SANEX and i-SANEX solvent extraction systems: Analysis of gaseous products. *Nukleonika*. 60. 10.1515/nuka-2015-0157.
- [34] Nagaishi, Ryuji. (2001). A model for radiolysis of nitric acid and its application to the radiation chemistry of uranium ion in nitric acid medium. *Radiation Physics and Chemistry - RADIAT PHYS CHEM*. 60. 369-375. 10.1016/S0969-806X(00)00410-2.
- [35] Horne, Gregory & Mezyk, Stephen & Moulton, Nicole & Peller, Julie & Geist, Andreas. (2019). Time-Resolved and Steady-State Irradiation of Hydrophilic Sulfonated Bis-triazinyl-(bi)pyridines – Modelling Radiolytic Degradation. *Dalton Transactions*. 48. 10.1039/C9DT00474B.
- [36] Modolo, Giuseppe & Geist, Andreas & Miguiditchian, Manuel. (2015). Minor actinide separations in the reprocessing of spent nuclear fuels: Recent advances in Europe. *Reprocessing and Recycling of Spent Nuclear Fuel*. 245-287. 10.1016/B978-1-78242-212-9.00010-1.
- [37] Ekberg, Christian & Retegan, Teodora & Skarnemark, Gunnar & Foreman, Mark & Hudson, Michael & Englund, Sofie & Nilsson, Mikael. (2008). An overview and historical look back at the solvent extraction using nitrogen donor ligands to extract and separate An(III) from Ln(III). *Radiochimica Acta - RADIOCHIM ACTA*. 96. 225-233. 10.1524/ract.2008.1483.
- [38] Wolf, Stephen. (2006). *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*. 10.1007/1-4020-3598-5_30.
- [39] Hill, Clement, Berthon, Laurence, & Madic, Charles (2005). Study of the stability of BTP extractants under radiolysis. *GLOBAL 2005: Proceedings of the international conference on nuclear energy*

systems for future generation and global sustainability, (p. 2562). Japan: Atomic Energy Society of Japan.

- [40] Vitova, Tonya & Pidchenko, Ivan & Fellhauer, D. & Bagus, P. & Joly, Y. & Průžmann, Tim & Bahl, Sebastian & Gonzalez-Robles, E. & Rothe, Jörg & Altmaier, Marcus & Denecke, Melissa & Geckeis, H.. (2017). The role of the 5f valence orbitals of early actinides in chemical bonding. *Nature Communications*. 8. 16053. 10.1038/ncomms16053.
- [41] Wagner, Christoph & Müllich, Udo & Geist, Andreas & Panak, Petra. (2015). TRLFS study on the complexation of Cm(III) and Eu(III) with SO₃-Ph-BTBP. *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)*. 44. 10.1039/c5dt02923f.
- [42] Lewis, Frank & Harwood, Laurence & Hudson, Michael & Drew, Michael & Desreux, Jean & Vidick, Geoffrey & Bouslimani, Nouri & Modolo, Giuseppe & Wilden, Andreas & Sypula, Michal & Vu, Trong-Hung & Simonin, Jean-Pierre. (2011). Highly Efficient Separation of Actinides from Lanthanides by a Phenanthroline-Derived Bis-triazine Ligand. *Journal of the American Chemical Society*. 133. 13093-102. 10.1021/ja203378m.
- [43] Herdzik, Irena & Wagner, Christoph & Trumm, Michael & Müllich, Udo & Schimmelpfennig, Bernd & Narbutt, Jerzy & Geist, Andreas & Panak, Petra. (2019). Do An(III) and Ln(III) ions form heteroleptic complexes with diglycolamide and hydrophilic BT(B)P ligands in solvent extraction systems? A spectroscopic and DFT study. *New Journal of Chemistry*. 43. 10.1039/C9NJ00651F.
- [44] Nash, K.L. (2001). A comparison of new reagents and processes for hydrometallurgical processing of actinides. Global 2001 international conference on: "back-end of the fuel cycle: from research to solutions", France
- [45] Brendebach, B & Denecke, Melissa & Roth, G & Weisenburger, Siegfried. (2009). Sulfur incorporation in high level nuclear waste glass: A S K-edge XAFS investigation. *Journal of Physics: Conference Series*. 190. 012186. 10.1088/1742-6596/190/1/012186.
- [46] Edwards, Alyn & Wagner, Christoph & Geist, Andreas & Burton, Neil & Sharrad, Clint & Adams, Ralph & Pritchard, Robin & Panak, Petra & Whitehead, Roger & Harwood, Laurence. (2016). Exploring Electronic Effects on the Partitioning of Actinides(III) from Lanthanides(III) using Functionalised Bis-triazinyl Phenanthroline Ligands:. *Dalton Trans.*. 45. 10.1039/C6DT02474B.
- [47] Starý, Jiří. *Separáční metody v radiochemii*. Praha: Academia, 1975.
- [48] Distler, Petr & John, Jan & Harwood, Laurence & Lewis, Frank. (2017). Modelling of the Am(III) - Cm(III) kinetic separation effect observed during metal ion extraction by bis-(1,2,4)-triazine ligands. *Separation Science and Technology*. 53. 10.1080/01496395.2017.1384017.
- [49] Moore, Walter John. 1981. *Fyzikální chemie*. 2. nezměn. vyd. Přeložil Čestmír ČERNÝ, přeložil Alexander SCHÜTZ. Praha: SNTL.
- [50] Glück, B.: *Heizwasser Netze*, VEB Verlag für Bauwesen Berlin. Berlin 1985
- [51] Distler, Petr & Špendlíková, Irena & John, Jan & Harwood, Laurence & Hudson, Michael & Lewis, Frank. (2012). 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*. 100. 747-752. 10.1524/ract.2012.1949.
- [52] Narbutt, Jerzy & Krejzler, Jadwiga. (2008). Neutral bidentate N-heterocyclic ligands - Phase transfer reagents improving the kinetics of solvent extraction of Am(III) and Eu(III) ions with tetradentate 6,6'-

bis-(diethyl-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridine. *Radiochimica Acta - RADIOCHIM ACTA*. 96. 219-223. 10.1524/ract.2008.1482.

- [53] Kaufholz, Peter & Modolo, Giuseppe & Wilden, Andreas & Sadowski, Fabian & Bosbach, Dirk & Wagner, Christoph & Geist, Andreas & Panak, Petra & Lewis, Frank & Harwood, Laurence. (2016). Solvent Extraction and Fluorescence Spectroscopic Investigation of the Selective Am(III) Complexation with TS-BTPhen. *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 10.1080/07366299.2016.1151308.
- [54] Šebesta, Jan. (2019). Studium vlivu záření na vlastnosti systémů pro separaci Ln(III)/An(III) využívající hydrofilní maskovací činidla při extrakci do TODGA: [Study of the influence of radiation on the properties of systems for Ln(III)/An(III) separation using hydrophilic masking agents - TODGA] : research project.
- [55] Distler, Petr & John, Jan & Harwood, Laurence & Lewis, Frank. (2019). Thermodynamic parameters of Am(III), Cm(III) and Eu(III) extraction by CyMe4-BTPhen in cyclohexanone from HNO₃ solutions. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 141. 105955. 10.1016/j.jct.2019.105955.
- [56] Ansari, Seraj & Pathak, P. & Husain, M. & Prasad, AK & Parmar, Veena & Manchanda, Vijay. (2006). Extraction of actinides using N, N, N', N'-tetraoctyl diglycolamide (TODGA): A thermodynamic study. *Radiochimica Acta - RADIOCHIM ACTA*. 94. 307-312. 10.1524/ract.2006.94.6.307.
- [57] Distler, Petr. (2013). Study of properties of extractants prospective for lanthanoids and actinoids separation: [Studium vlastností extrahentů perspektivních pro separaci lanthanoidů a aktinoidů] : master's degree thesis.

7 Seznam Obrázků

Obr. 1: Predikce struktury hrubé výroby elektřiny v ČR dle SEK.....	11
Obr. 2: Podíl OZE pro jednotlivé členské státy EU. [9]	12
Obr. 3: Schéma jaderných reakcí následujících zachycení neutronu jádrem ^{235}U . [12]	15
Obr. 4: Schéma jaderných reakcí následujících zachycení neutronu jádrem ^{238}U . [12]	15
Obr. 5: Schéma jaderných reakcí následujících zachycení neutronu jádrem ^{241}Pu . [12].....	16
Obr. 6: Model radiotoxicity PUREX rafinátu. [14]	17
Obr. 7: Studium radiotoxicity ozářeného jaderného paliva v závislosti na čase [16]	19
Obr. 8: Schematický přehled separačních procesů ozářeného jaderného paliva [18].....	21
Obr. 9: Chemická struktura TBP.....	22
Obr. 10: Schéma DIAMEX procesu [18].....	24
Obr. 11: Schéma r-SANEX procesu [18].....	24
Obr. 12: Schéma 1c-SANEX procesu [18]	25
Obr. 13: Schéma i-SANEX procesu [18].....	26
Obr. 14: Závislost rozdělovacích poměrů Am^{3+} a Eu^{3+} v systémech, kde byla vodná fáze tvořena 0,5M HNO_3 a organická fáze 0,04 M HDEHP s různou koncentrací TODGA. [23]	27
Obr. 15: Extrakce Am^{3+} a Eu^{3+} z 0,5M HNO_3 organickou fází v přítomnosti, či absenci TS-BTBP1, TS-BTBP2, TS-BTPhen1 a BTPhen2 [27]	28
Obr. 16: Závislost extrakce Am^{3+} , Cm^{3+} a Eu^{3+} z kyseliny dusičné organickou fází v přítomnosti TS-BTBP (20 mM ve vodné fázi) jako funkce koncentrace kyseliny dusičné [28]	29
Obr. 17: Závislost extrakce Am^{3+} a Eu^{3+} z kyseliny dusičné organickou fází v přítomnosti TS-BTP jako funkce koncentrace kyseliny dusičné [29]	29
Obr. 18: Závislost extrakce Am^{3+} a Eu^{3+} z 0,5M HNO_3 organickou fází v přítomnosti TS-BTP jako funkce koncentrace maskovacího činidla [29].....	30
Obr. 19: Chemická struktura PTD (2,6-bis[1-(propan-1-ol)-1,2,3-triazol-4-yl]pyridinu) [31] ...	31
Obr. 20: Radiolýza TS-BTBP jako funkce absorbované dávky [35].....	34
Obr. 21: Závislost $G(\text{H}_2)$ na koncentraci oktan-1-olu v kerosenu [33].....	35
Obr. 22: Pravděpodobné chemické struktury produktů radiolýzy TODGA a TEHDGA [25]	36
Obr. 23: Závislost koncentrace TODGA na absorbované dávce. [30].....	37
Obr. 24: Chemická struktura ligandů pro separaci An(III)/Ln(III).....	39
Obr. 25: Závislost speciace Eu^{3+} na koncentraci $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ [41]	40
Obr. 26: Schéma ozařovacího systému	52
Obr. 27: Technický výkres pro výrobu bloku, ve kterém byly umístěny ampule.....	54
Obr. 28: Závislost D_{Am} a D_{Eu} na teplotě v přítomnosti TS-BTP.....	57
Obr. 29: Závislost D_{Am} a D_{Eu} na teplotě v přítomnosti TS-BTBP	59
Obr. 30: Závislost D_{Am} a D_{Cm} na teplotě v přítomnosti TS-BTBP	61
Obr. 31: Závislost rovnovážných hodnot D_{Am} , D_{Eu} a $SF_{\text{Eu/Am}}$ na teplotě v přítomnosti TS-BTP	63
Obr. 32: Závislost $\text{Ln } D_{\text{Am}}$ na převrácené hodnotě teploty v přítomnosti TS-BTP	65
Obr. 33: Závislost $\text{Ln } D_{\text{Eu}}$ na převrácené hodnotě teploty v přítomnosti TS-BTP	65

Obr. 34: Závislost rovnovážných hodnot D_{Am} , D_{Eu} a $SF_{Eu/Am}$ - TS-BTBP.....	68
Obr. 35: Závislost $\ln D_{Am}$ na převrácené hodnotě teploty v přítomnosti TS-BTBP.....	71
Obr. 36: Závislost $\ln D_{Eu}$ na převrácené hodnotě teploty v přítomnosti TS-BTBP.....	71
Obr. 37: Závislost F (relativní koncentrace Eu^{3+} ve vodné fázi) na čase v přítomnosti TS-BTBP.....	73
Obr. 38: Závislost $\ln k_{DM}$ na převrácené hodnotě teploty v přítomnosti TS-BTBP.....	74
Obr. 39: Závislost $\ln k_{CR}$ na převrácené hodnotě teploty v přítomnosti TS-BTBP.....	75
Obr. 40: Závislost D_{Am} , D_{Eu} na teplotě a dávce (vodná fáze) v přítomnosti TS-BTBP.....	79
Obr. 41: Závislost D_{Am} , D_{Eu} na teplotě a dávce (vodná fáze) v přítomnosti TS-BTBP.....	82
Obr. 42: Závislost D_{Am} , D_{Eu} na teplotě a dávce (vodná a organická fáze) v přítomnosti TS-BTBP.....	85
Obr. 43: Závislost D_{Am} , D_{Eu} na teplotě a dávce (vodná a organická fáze) v přítomnosti TS-BTBP.....	88
Obr. 44: ESI-MS spektrum TS-BTBP.....	89
Obr. 45: Negative APCI-MS spektrum TS-BTBP.....	90
Obr. 46: Positive APCI-MS spektrum TS-BTBP.....	90
Obr. 47: HPLC chromatogram, isokratická eluce vzorku TS-BTBP.....	91
Obr. 48: Závislost hodnot relativní koncentrace TS-BTBP v závislosti na teplotě a dávce.....	93
Obr. 49: Závislost hodnot relativní koncentrace TS-BTBP v závislosti na teplotě a dávce.....	96

8 Seznam Tabulek

Tab. 1: Přibližné složení ozářeného jaderného paliva [11]	14
Tab. 2: Přehled míst, kde probíhá zpracování ozářeného jaderného paliva [21]	23
Tab. 3: Základní parametry jednotlivých SANEX procesů [36].....	37
Tab. 4: Naměřené D_{Am} , D_{Eu} a $SF_{Eu/Am}$ v přítomnosti TS-BTP.....	56
Tab. 5: Naměřené D_{Am} , D_{Eu} a $SF_{Eu/Am}$ v přítomnosti TS-BTBP.....	59
Tab. 6: Naměřené D_{Am} , D_{Cm} a $SF_{Cm/Am}$ v přítomnosti TS-BTBP	61
Tab. 7: Naměřené rovnovážné hodnoty D_{Am} , D_{Eu} a $SF_{Eu/Am}$ v závislosti na teplotě v přítomnosti TS-BTP.....	62
Tab. 8: Logaritmické hodnoty D_{Am} a D_{Eu} v závislosti na teplotě v přítomnosti TS-BTP.....	64
Tab. 9: Naměřené termodynamické parametry ΔS , ΔH a ΔG - TS-BTP.	64
Tab. 10: Naměřené rovnovážné hodnoty D_{Am} , D_{Eu} a $SF_{Eu/Am}$ v závislosti na teplotě v přítomnosti TS-BTBP.....	67
Tab. 11: Logaritmické hodnoty D_{Am} a D_{Eu} v závislosti na teplotě v přítomnosti TS-BTBP	69
Tab. 12: Naměřené termodynamické parametry ΔS , ΔH a ΔG - TS-BTBP.....	71
Tab. 13: Výsledky $WSOS/DF$ a k pro různé kinetické modely extrakce Eu^{3+}	72
Tab. 14: Vypočtené hodnoty k_{DM} a k_{CR} v přítomnosti TS-BTP	73
Tab. 15: Naměřené hodnoty E_a , a A extrakce Eu^{3+} pomocí DM a CR kinetického - TS-BTP.....	74
Tab. 16: Naměřené D_{Am} , D_{Eu} a $SF_{Eu/Am}$ v závislosti na teplotě a dávce (ozářena pouze vodná fáze) v přítomnosti TS-BTP	77
Tab. 17: Naměřené D_{Am} , D_{Eu} a $SF_{Eu/Am}$ v závislosti na teplotě a dávce (ozářena pouze vodná fáze) v přítomnosti TS-BTBP	81
Tab. 18: Naměřené D_{Am} , D_{Eu} a $SF_{Eu/Am}$ v závislosti na teplotě a dávce (ozářena vodná a organická fáze) v přítomnosti TS-BTP.....	83
Tab. 19: Naměřené D_{Am} , D_{Eu} a $SF_{Eu/Am}$ v závislosti na teplotě a dávce (ozářena vodná a organická fáze) v přítomnosti TS-BTBP.....	86
Tab. 20: Naměřené hodnoty relativní koncentrace TS-BTP v závislosti na teplotě a dávce	92
Tab. 21: Naměřené hodnoty relativní koncentrace TS-BTBP v závislosti na teplotě a dávce.....	95

9 Seznam zkratek a symbolů

ACN	Acetonitril
AF	Ammonium formate (mravenčan amonný)
An(III)	Trojmocné aktinoidy
APCI	Atmospheric pressure chemical ionization
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)-1,10-fenantrolin
CDTA	Kyselina trans-1,2-diaminocyklohexan- <i>N,N,N',N'</i> -tetraoctová),
ČR	Česká republika
D_M	Rozdělovací poměr
$D_{w,M}$	Hmotnostní rozdělovací poměr
DIAMEX	Diamide Extraction
DMDBTDMA	Dimetyl-dibutyl-tetradecyl-malonamid
DMDOHEMA	Dimetyl-dioktyl-hexaethoxy-malonamid
EC	Electron Capture
EU	Evropská unie
ESI	Electrospray ionization
GWd/tHM	Gigawatt-days/metric ton of heavy metal
HDEHP	di-(2-ethylhexyl)fosforečná kyselina
HPLC-ESI-MS	High-performance liquid chromatography/electrospray ionization tandem mass spektrometry (vysokoúčinná kapalinová chromatografie/ionizující elektro-sprej s hmotnostní spektrometrií)
JE	Jaderná elektrárna
Ln(III)	Trojmocné lanthanoidy
LWR	Light Water Reactor
M	$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
MOX	Mixed Oxide

MS	Mass Spectrometry
OZE	Obnovitelné zdroje energie
P&T	Partitioning and Transmutation
PDA	Photodiode-Array Detection
PE	Polyethylen
pH	Hodnota <i>pH</i> je definována jako záporně vzatý dekadický logaritmus aktivity oxoniových kationtů
PVC	Polyvinylchlorid
PPR	Random (nepravidelný) kopolymer propylenu
PUREX	Plutonium Uranium Redox Extraction
PWR	Pressurized Water Reactor – tlakovodní reaktor
RPM	Rotation per Minute
SANEX	Selective Actinoids Extraction
1c-SANEX	1cycle-SANEX
i-SANEX	innovative-SANEX
r-SANEX	regular-SANEX
SEK	Státní energetická koncepce
SF	Separáčn� faktor
TBP	Tributylfosf�t
TODGA	<i>N,N,N',N'</i> -tetra- <i>n</i> -oktyl diglykolamid
TPH	hydrogenovaný tetrapropylen
TS	Tetra-sulfonated
UOX	Uranium Oxide
WSOS/DF	Weighted Sum Of Squares divided by the Degrees of Freedom
wt%	Weight Percent
Q-value	Změna energie během jadern� reakce

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Student: **Bc. Jan Šebesta**

Studijní program: Aplikace přírodních věd

Obor: Jaderná chemie

Název práce: **Charakteristika vlastností extrakčních systémů využívajících hydrofilních maskovacích činidel při extrakci do TODGA při separaci minoritních aktinoidů a lanthanoidů**
(česky)

Název práce: **Characteristics of extraction systems based on hydrophilic masking agents – TODGA intended for minor actinoids and lanthanoids separation**
(anglicky)

Pokyny pro vypracování:

1. Rešerše doporučené literatury a dalších zdrojů o současném stavu problematiky se zaměřením na vzájemnou separaci daných kovů a na testování radiační stability extrakčních systémů.
2. Návrh a příprava experimentální části.
3. Provedení radiačních studií, extrakčních experimentů a jejich vyhodnocení.
4. Zhodnocení získaných výsledků a jejich interpretace. Porovnání s literaturou.

Doporučená literatura:

[1] Czreder, T.; Kocia, R. et al: Electron beam irradiation of r-SANEX and i-SANEX solvent extraction systems: Analysis of gaseous products. Nukleonika, 2015, 4, 899–905.

[2] Lewis, F. W.; Harwood, L. M. et al: Hydrophilic Sulfonated Bis-1,2,4-Triazine Ligands Are Highly Effective Reagents for Separating Actinides(III) from Lanthanides(III) via Selective Formation of Aqueous Actinide Complexes. Chemical Science, 2015, 6, 4812–4821.

[3] Panak, P.; Geist, A. Complexation and Extraction of Trivalent Actinides and Lanthanides. Chemical Reviews - American Chemical Society, 2013, 113 (2), 1199–1236.

Jméno a pracoviště vedoucího práce:

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

Jméno a pracoviště konzultanta:

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

Datum zadání diplomové práce: 21. 10. 2019

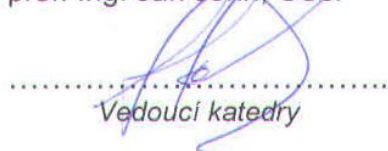
Termín odevzdání diplomové práce: 4. 5. 2020

Doba platnosti zadání je dva roky od data zadání.



.....
Garant oboru

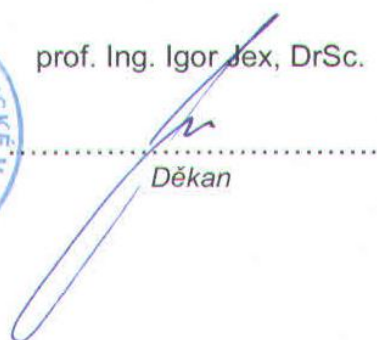
prof. Ing. Jan John, CSc.



.....
Vedoucí katedry



prof. Ing. Igor Jex, DrSc.



.....
Děkan

V Praze dne 21. října 2019