

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA JADERNÁ A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÁ
Katedra jaderné chemie

SEPARACE MINORITNÍCH AKTINOIDŮ A LANTHANOIDŮ S VYUŽITÍM N-DONOROVÝCH ČINIDEL METODOU KAPALINOVÉ EXTRAKCE

Bakalářská práce - 2017

AUTOR: JAN ŠEBESTA

VEDOUcí PRÁCE: RNDR. ING. PETR DISTLER
KONZULTANT: 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, 3. července 2017

.....

Jan Šebesta

Název práce: Separace minoritních aktinoidů a lanthanoidů s využitím N-donorových činidel

Autor: Jan Šebesta

Obor: Jaderná Chemie

Druh práce: Bakalářská práce

Vedoucí práce RNDr. Ing. Petr Distler

Konzultant: prof. Ing. Jan John, CSc.

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

Abstrakt:

Ozářené jaderné palivo z lehkovo-vodních reaktorů je složeno především z uranu, stabilních štěpných produktů a štěpných produktů s krátkými poločasy rozpadu (> 98,5 %), ~ 1 % připadá na plutonium a ~ 0,1 % na minoritní aktinoidy, které jsou zodpovědné za dlouhodobou radiotoxicitu ozářeného paliva. Separace minoritních aktinoidů od lanthanoidů, spojená s následnou deaktivací jader aktinoidů, je fundamentální základ P&T metody, která je nezbytná ke snížení radiotoxicity vyhořelého paliva, byla intenzivně zkoumána během posledních desítek let. Chemická podobnost lanthanoidů a aktinoidů proces separace komplikuje. Tato bakalářská práce je zaměřena na extrakční vlastnosti N-donorových činidel, konkrétně BTPPhen (BisTriazynylFenantrolinových) sloučenin, které vykazují nejvhodnější separační výsledky. Extrakční vlastnosti každého z testovaných N-donorových činidel jsou testovány buď kapalinovou extrakcí, nebo extrakcí na pevné fázi. Pro každý extrahent jsou uvedeny experimentálně získané rozdělovací poměry a separační faktory. Následně je diskutována jejich vhodnost pro budoucí použití.

Klíčová slova:

BTPPhen sloučeniny, kapalinová extrakce, separace minoritních aktinoidů, lanthanoidy

Title: Partitioning of Minor Actinoids and Lanthanoids by Using N-donor Compounds

Author: Jan Šebesta

Branch: Nuclear Chemistry

Type of thesis: Bachelor's Degree Thesis

Supervisor: RNDr. Ing. Petr Distler

Consultant: prof. Ing. Jan John, CSc.

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

Abstract:

Irradiated nuclear fuel that has been irradiated in light water reactors contains mainly uranium as well as fission products (>98.5 %). Fission products are composed of both non-radioactive and short-lived radioisotopes. ~ 1 % of the mass is plutonium, leaving only ~ 0.1 % of the mass for minor actinoids that generate majority of radiotoxicity of irradiated nuclear fuel. Therefore separation of minor actinoids from lanthanoids is the essence of reduction of radiotoxicity. Separated actinoids are then deactivated in neutron flux in final step of P&T. Separation of those radioisotopes is very difficult as chemical similarities are observed for both actinoids and lanthanoids. This bachelor's thesis is focused on a study of BisTriazynylPhenantroline compounds (BTPhen) that are perspective extractants of the minor actinoids. Extraction properties of tested BTPhen compounds are discussed in the result section.

Key words:

BTPhen Ligands, Liquid Extraction, Separation of Minor Actinoids, Lanthanoids

Osnova

1 Úvod.....	7
2 Teoretická část.....	9
2.1 Ozářené jaderné palivo.....	9
2.1.1 Ozářené jaderné palivo, jeho složení a aktivita.....	9
2.1.2 Minoritní aktinoidy.....	12
2.2 Koncepce Partitioning and Transmutation.....	15
2.3 Partitioning.....	15
2.3.1 Kapalinová extrakce.....	15
2.3.2 Extrakce na pevné fázi.....	19
2.3.3 Extrakční činidlo.....	20
2.4 Transmutace.....	23
2.5 <i>N</i> -donorové ligandy.....	24
2.5.1 Bez matrice.....	24
2.5.2 S magnetickou maticí.....	26
3 Experimentální část.....	28
3.1 Zařízení a aparatura.....	28
3.2 Chemikálie.....	28
3.3 Pracovní postup.....	28
4 Výsledky a diskuze.....	31
4.1 Extrakční vlastnosti Tetra-Hydroxy-Fenyl-BTPPhenu v oktanolu.....	31
4.2 Extrakční vlastnosti Tetra-Hydroxy-Fenyl-BTPPhenu v cyklohexanonu.....	33
4.3 Extrakční vlastnosti Tetra-Hydroxy-Fenyl-BTPPhen-SiO ₂	35
4.4 Extrakční vlastnosti Tetra-Hydroxy-Fenyl-BTPPhen-SiO ₂ -Fe ₂ O ₃	37
5 Závěr.....	39
6 Reference.....	41
7 Seznam obrázků.....	44
8 Seznam tabulek.....	45
9 Seznam zkratk a symbolů.....	46
Příloha A.....	47

1 Úvod

V dnešní době je světový podíl elektrické energie vyrobené v jaderných reaktorech zhruba 11 %. [1] Energie z jaderných reaktorů je tedy čtvrtým nejrozšířenějším zdrojem energie, řadí se za uhelné, větrné a vodní elektrárny. 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. [2] Nevýhodou ozářeného jaderného paliva, které je z reaktorů na území České republiky vyjmuto po pětiletých cyklech, je potřeba jeho uchovávání ve speciálních podmínkách, neboť produkuje nezanedbatelné množství tepelné energie, stejně tak je zdrojem značné radioaktivity. [3]

V ozářeném palivu je pestré zastoupení prvků. Většina hmotnostních procent je tvořena uranem, významný hmotnostní podíl ovšem přísluší plutoniu a produktům štěpení, zatímco 0,1 hm. % připadá na minoritní aktinoidy. Mezi minoritní aktinoidy, zodpovědné za dlouhodobou aktivitu ozářeného jaderného paliva, se řadí americium, curium a neptunium. [4]

Pokud je ozářené jaderné palivo po vyjmutí z reaktoru skladováno a chlazeno, resp. uvedeno do hlubinného uložení, jedná se o otevřený palivový cyklus. Opakem je uzavřený palivový cyklus, který je založen na přepracování 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, znečištění vody a toxicity. Nejvýznamnější je ovšem snížení produkce objemu vysoce radioaktivního odpadu, kterého je v otevřených cyklech generováno 3,4krát více. [2]

Při přepracování jsou nejprve z kyselého výluhu palivových článků postupně extrahovány U a Pu tzv. PUREX (Plutonium Uranium Redox EXtraction) metodou. Po dalším zpracování mohou být oxidy těchto prvků, běžně označovány MOX (Mixed OXide) palivo, opět využity jako jaderné palivo, především v rychlých reaktorech, kde v aktivní zóně bývají zastoupeny přibližně z 30 %. [5]

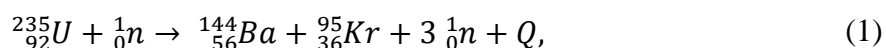
Po separaci U a Pu mohou být pomocí DIAMEX (DIAMide EXtraction) metody extrahovány štěpné produkty. V kyselém rafinátu se poté nachází lanthanoidy a minoritní aktinoidy. Separace minoritních aktinoidů je prováděna pomocí *N*-donorových činidel tzv. SANEX (Selective ActiNoids EXtraction) metodou. Štěpená reakce minoritních aktinoidů a následné uvolnění energie je jedním z potenciálních zdrojů energie v jaderných reaktorech IV. generace.
[6]

Tato bakalářská práce je zaměřena na separaci minoritních aktinoidů a lanthanoidů pomocí *N*-donorových činidel metodou kapalinové extrakce, resp. extrakce na pevné fázi. V experimentální části je věnován prostor derivátům BisTriazynylFenantrolínu a jejich extrakčním výsledkům.

2 Teoretická část

2.1 Ozářené jaderné palivo

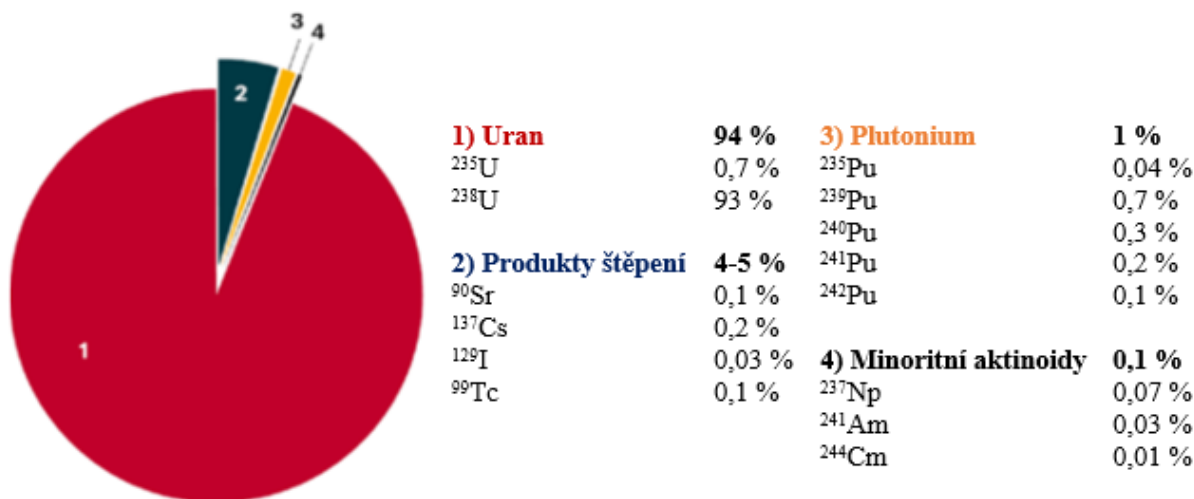
Ozářené jaderné palivo je termín používaný pro jaderné palivo, ve kterém byla většina energie vyprodukována jadernou reakcí, vyvolanou záchytem neutronu a následným štěpením. U nejrozšířenějších lehkovo vodních jaderných reaktorů (LWR) je běžně používaný tříletý palivový cyklus [7], během kterého je tepelnými neutrony štěpen ^{235}U , podle následující rovnice:



2.1.1 Ozářené jaderné palivo, jeho složení a aktivita

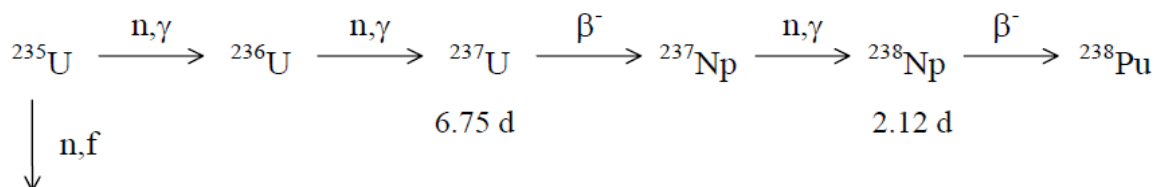
Složení neozářeného jaderného paliva se primárně odvíjí od typu jaderného reaktoru, pro které je určené. Složení palivových článků je po uvedení do provozu vlivem jaderných reakcí proměnné v čase. Necht' je modelovým příkladem palivový článek LWR, který před začátkem jaderného cyklu obsahuje majoritní množství ^{238}U , které je obohaceno 3,5 – 5 % ^{235}U . [7]

Po jednom jaderném cyklu se přibližně 5 % uranu transformuje na transurany (1 %), zbytek se rozštěpí na štěpné produkty (4 %), pro bližší přiblížení vizte obr. 1. Běžný LWR, s výkonem zhruba 1000 MW, každoročně generuje 20 - 30 tun ozářeného jaderného paliva. Radioaktivita ozářeného jaderného paliva se v porovnání se stejnou hmotností vytěžené uranové rudy, které bylo potřeba k vyrobění palivového článku, zvýší asi 10^6 krát, na hodnotu $A = 10^{17} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$. [8], [10] Takovýto nárůst radioaktivity a energie (především ve formě tepla, jako důsledek přeměn v jádru), která je v palivové kazetě generována, klade vysoké nároky na zpracování ozářeného paliva.



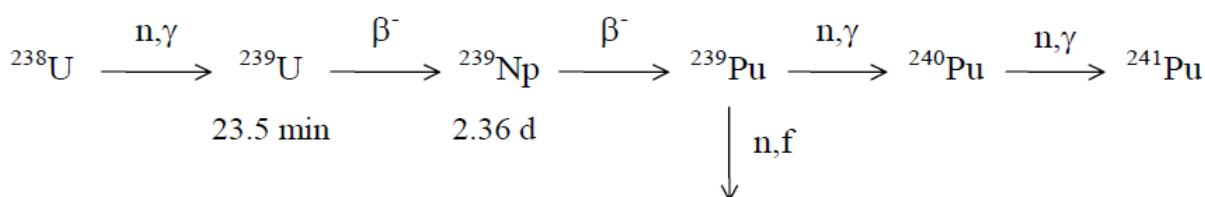
Obr. 1: Přibližné složení ozářeného jaderného paliva [4]

Během vyhořívání jaderného paliva se nejvíce mění koncentrace ²³⁵U, která klesá pod hodnotu 1 %. ²³⁵U má velký účinný průřez pro štěpení tepelnými neutrony ($\sigma_f = 583$ b). S tepelnými neutrony reaguje ve dvou reakčních kanálech, vizte obrázek 2. Vlivem štěpení ²³⁵U (a ²³⁸U, resp. ²³⁹Pu) vznikají v reaktoru stovky radioaktivních izotopů. Většina z těchto izotopů má krátký poločas rozpadu, v řádu maximálně několika týdnů. Záchytem neutronů, spojeným s následným uvolněním β^- záření vznikají v reakční směsi transurany, prvky se $Z > 92$. [9]

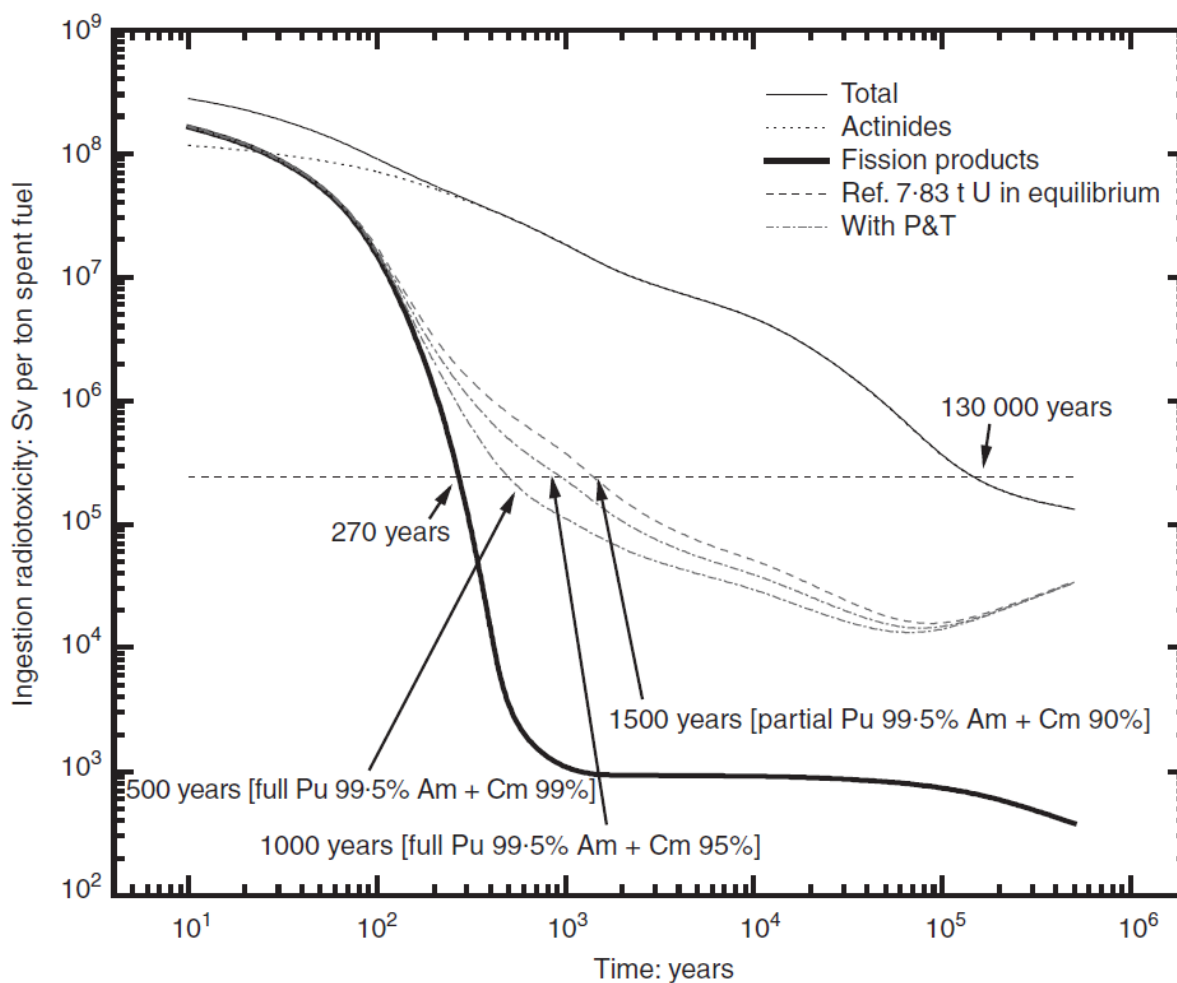


Obr. 2: Schéma jaderných reakcí následujících zachycení neutronu ²³⁵U. [9]

Účinný průřez pro záchyt tepelných neutronů není zanedbatelný pro ²³⁸U, který reaguje s tepelnými neutrony výhradně v jednom reakčním kanálu (n, γ). Nejvýznamnějšími produkty ²³⁸U řady jsou ²³⁹Pu a ²⁴¹Pu, vizte obrázek 3. Štěpením ²³⁹Pu tepelnými neutrony je získávána zhruba jedna třetina celkové produkce tepelné energie v LWR.



Obr. 3: Schéma jaderných reakcí následujících zachycení neutronu ²³⁸U. [9]



Obr. 5: Studium radiotoxicity ozářeného jaderného paliva s použitím, resp. bez použití P&T v závislosti na čase [8]

2.1.2 Minoritní aktinoidy

Ačkoliv se lanthanoidy i aktinoidy řadí mezi f-prvky, je mezi nimi jeden zásadní rozdíl, díky kterému jsme schopni tyto prvky od sebe separovat. 4f orbitály v lanthanoidech jsou situovány za 5d orbitály, zatímco 5f orbitály u aktinoidů přesahují 6d orbitály. Takže navzdory podobným chemickým vlastnostem jsou interakce ligandu s trojmocnými lanthanoidy více iontové, zatímco interakce trojmocných aktinoidů s ligandem jsou spíše kovalentní. Měkčí ligandy tedy ochotněji a účinněji tvoří vazbu s aktinoidy. [11]

Aktinoidy, které mají $Z \leq 96$ (Np, Am a Cm), jsou společně s izotopy Pu největším zdrojem radioaktivity a radiotoxicity ozářeného palivového článku. Aktinoidy, označovány zkráceně An se vyskytují nejběžněji v oxidačním stavu +III. Kationty aktinidů jsou ve všech oxidačních

stavech označovány jako tzv. tvrdé kyseliny, které běžně interagují s měkkými donorovými bázemi (obsahující atomy S, P, O, N) iontovou vazbou. [12]

2.1.2.1 Neptunium

Neptunium, *atomové číslo 93, hmotnostní číslo 225 – 244.*

Jediným dlouho „žijícím“ izotopem, který je v nezanedbatelném množství produkován v termálních reaktorech je ^{237}Np , s poločasem rozpadu $T_{1/2} = 2,14 \cdot 10^6 r$. Dceřiný produkt, ^{233}Pa je s ním v radioaktivní rovnováze, vizte tab. 1. [9]

Tab. 1: Základní charakteristika radionuklidů ^{237}Np a ^{233}Pa [9]

Izotop	C_0	Způsob přeměny	Q	E_α	\overline{E}_β	E_γ	W
^{237}Np	0,7	α	4,96	4,77	0	33	$2,1 \cdot 10^{-2}$
^{233}Pa	0,7	β	0,57	0	0,064	200	
$^{237}\text{Np} (\alpha; 2,14 \cdot 10^6 r) \rightarrow ^{233}\text{Pa} (\beta; 27 d)$							
$^{233}\text{Pa} (\beta; 27 d) \rightarrow ^{233}\text{U} (\alpha; 2,14 \cdot 10^5 r)$							

kde C_0 je specifická aktivita materiálu na 1 kg [Ci/kg]

Q je energie uvolněná rozpadem [MeV]

E_α je energie alfa částic [MeV]

\overline{E}_β je průměrná energie beta částic [MeV]

E_γ je energie uvolněná zářením γ [keV]

W je uvolněné teplo [W/kg]

2.1.2.1 Americium

Americium, *atomové číslo 95, hmotnostní číslo 238 – 251.*

Z 30 známých izotopů americia patří mezi dlouho „žijící“, produkované v značném množství v termálních reaktorech ^{241}Am a ^{243}Am , jejichž základní charakteristiky jsou uvedeny v tabulce 2, resp. 3. [13], [14]

^{241}Am přeměnou α přechází na ^{237}Np , s velmi vysokou specifickou aktivitou $C_0 = 126 \text{ GBq} \cdot \text{g}^{-1}$.

Tab. 2: Základní charakteristika radionuklidu ^{241}Am [9]

Izotop	C_0	Způsob přeměny	Q	E_α	\overline{E}_β	E_γ	W
^{241}Am	$3,44 \cdot 10^3$	α	5,64	5,48	0	29	$1,11 \cdot 10^2$
$^{241}\text{Am} (\alpha; 4,32 \cdot 10^2 r) \rightarrow ^{237}\text{Np} (\alpha; 2,14 \cdot 10^6 r)$							

Rozpad ^{243}Am na nejbližší dlouho „žijící“ dceřiný produkt se řídí touto radioaktivní řadou:

Tab. 3: Základní charakteristika radionuklidů ^{243}Am a ^{239}Np [9]

Izotop	C_0	Způsob přeměny	Q	E_α	\overline{E}_β	E_γ	W
^{243}Am	200	α	5,44	5,27	0	48	6,6
^{239}Np	200	β	0,72	0	0,118	175	
$^{243}\text{Am} (\alpha; 7,38 \cdot 10^3 r) \rightarrow ^{239}\text{Np} (\beta; 2,35 d)$							
$^{239}\text{Np} (\beta; 2,35 d) \rightarrow ^{239}\text{Pu} (\alpha; 2,42 \cdot 10^4 r)$							

2.1.2.3 Curium

Curium, atomové číslo 96, hmotnostní číslo 238 – 251.

Z 26 známých izotopů curia jsou v nemalém množství v termálním reaktoru produkovány ^{242}Cm , ^{244}Cm . [13], [14] Vzhledem k relativně krátkému poločasu života ^{242}Cm ($T_{1/2} = 163 \text{ dnů}$) je koncentrace toho izotopu v ozářeném jaderném palivu značně ovlivněna jak stupněm vyhoření, tak dobou chlazení. [9] Charakteristiky ^{242}Cm , resp. ^{244}Cm jsou uvedeny v tab. 4, resp. 5.

Tab. 4: Základní charakteristika radionuklidů ^{242}Cm a ^{238}Pu [9]

Izotop	C_0	Způsob přeměny	Q	E_α	\overline{E}_β	E_γ	W
^{242}Cm	0,7	α	6,2	6,05	-	1,8	$1,21 \cdot 10^6$
^{238}Pu	0,7	α	5,6	5,5	-	2	$5,6 \cdot 10^2$
$^{242}\text{Cm} (\alpha; 163 d) \rightarrow ^{238}\text{Pu} (\alpha; 87,7 r)$							
$^{238}\text{Pu} (\alpha; 87,7 r) \rightarrow ^{234}\text{U} (\alpha; 2,46 \cdot 10^5 r)$							

Tab. 5: Základní charakteristika radionuklidu ^{244}Cm [9]

Izotop	C_0	Způsob přeměny	Q	E_α	\overline{E}_β	E_γ	W
^{244}Cm	$8,1 \cdot 10^4$	α	5,9	5,8	-	2	$2,93 \cdot 10^3$
$^{244}\text{Cm} (\alpha; 18,1 r) \rightarrow ^{240}\text{Pu} (\alpha; 6,56 \cdot 10^3 r)$							

2.2 Koncepce Partitioning and Transmutation

Hlavním cílem procesu P&T je snížit úroveň radiotoxicity ozářeného jaderného paliva. Ta je po rozpadu radionuklidů s krátkým poločasem rozpadu (mezi hlavní přispěvatele patří: jódu, cesium, technecium) generována především radionuklidy plutonia, americia a curia. [4]

Základem procesu je několik separačních kroků, během kterých jsou z kyselého výluhu postupně extrahovány uran, plutonium, štěpné produkty, lanthanoidy a nakonec aktinoidy. Takto odseparovaný uran, resp. plutonium, ve formě oxidu uraničitého, resp. oxidu plutoničitého mohou být po přepracování znovu použity ve formě paliva do jaderných reaktorů. [5]

2.3 Partitioning

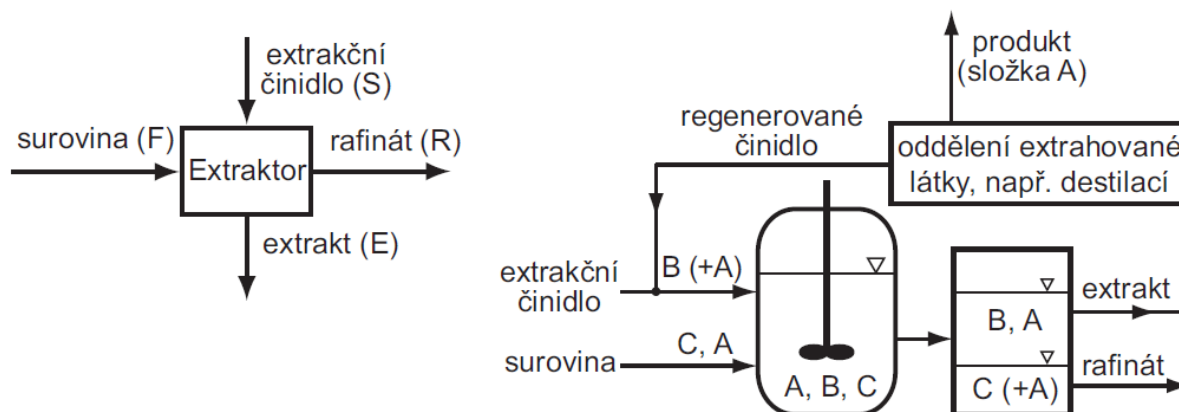
Separace minoritních aktinoidů od lanthanoidů je klíčovým aspektem snížení radiotoxicity a tím snížení vysoce radioaktivního odpadního materiálu z ozářeného jaderného paliva. Komplikací této separace je především fakt, že obě skupiny kovů, které jsou v kyselých dusičnanových roztocích přítomny ve formě trojmocných kationtů, jsou chemicky velmi podobné, tj. mají velmi podobné iontové poloměry a podobná koordinační čísla. Nicméně je známo několik vhodných ligandů, patřících mezi tzv. měkké donory (dle rozdělení Pearsonova konceptu kyselin a bází), které splňují řadu kritérií a jsou tedy vhodnými extrakčními činidly. Na tyto měkké ligandy jsou především kladeny tyto požadavky: vysoká selektivita k daným kovům, chemická a radiolytická stálost, vysoká rozpustnost v organickém rozpouštědle, vysoké separační faktory, stejně jako slibný rozdělovací poměr. [12] Separace, založené na extrakčních procesech, jsou diskutovány v následujících podkapitolách.

2.3.1 Kapalinová extrakce

„Rozdělování v soustavě kapalina-kapalina je proces, při kterém se převádí rozpuštěná látka z jedné kapalně fáze do druhé (nemísitelné) kapalně fáze. Extrakce z kapaliny do kapaliny je zvláštní případ rozdělování v soustavě kapalina-kapalina a tento se termín se používá tehdy, kdy je pro dané dělení výstižnější. 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.“ [15]

2.3.1.1 Úvod do extrakce



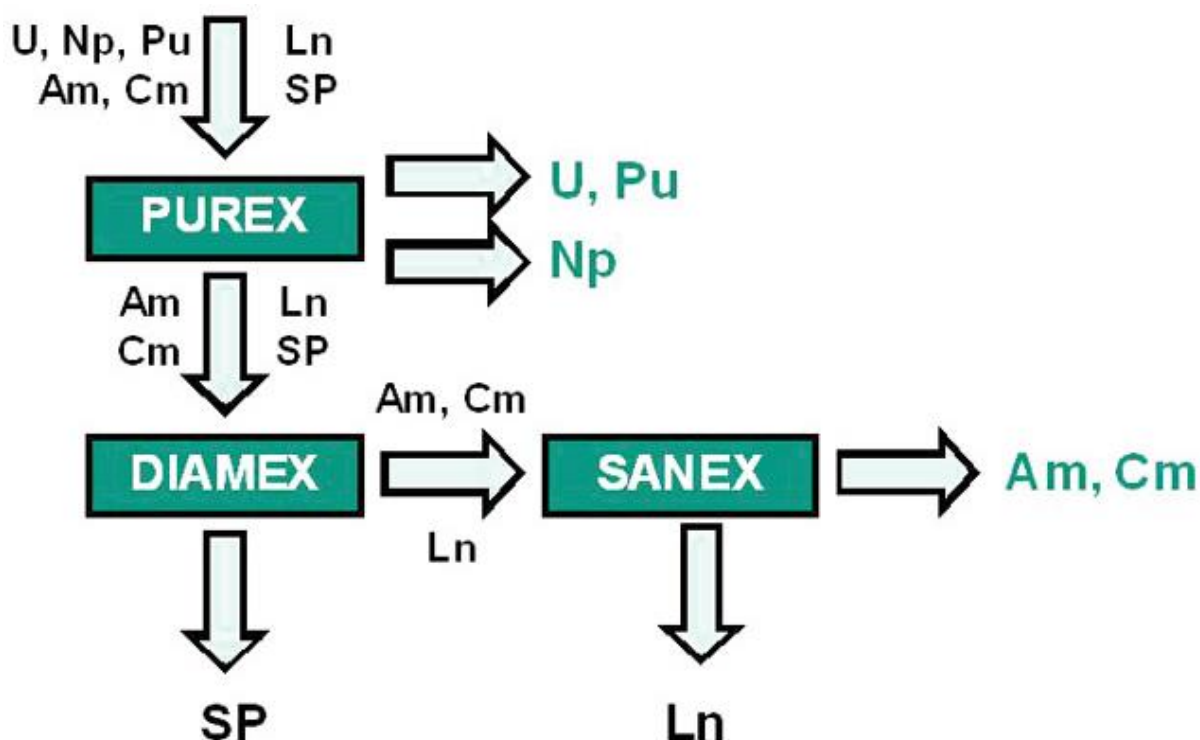
Obr. 6: Princip kapalinové extrakce [16]

Chceme-li oddělit složku A (extrahovaná složka, štěpné produkty) od složky C (původní rozpouštědlo, kyselý výluh), které jsou vzájemně rozpustné a přicházejí jako surovina F do extrakčního zařízení, je nutné přidat extrakční činidlo (S), obsahující složku B, tzv. přídavné rozpouštědlo. Přídavné rozpouštědlo (B) je nemísitelné s původním rozpouštědlem (C). Složka A je ovšem rozpustná v obou rozpouštědlech. Po smíchání obou roztoků dojde k vytvoření dvoufázové směsi kapalina-kapalina, ve které dochází k transportu složky A mezi oběma fázemi. Za účelem zrychlení transportu, je možné zvětšit mezifázových povrch, např. vytvořením velkého množství kapiček dispergované fáze, za pomoci mechanického míchadla. Jakmile se ustaví fázová rovnováha, nebo alespoň dojde k jejímu přiblížení, je možné na základě odlišných hustot obě sedimentované fáze od sebe oddělit. Fáze, která je tvořena přídavným rozpouštědlem se nazývá extrakt (E), fáze ve které převládá původní rozpouštědlo (C) se nazývá rafinát (R). Složku A je následně možné z extraktu rozdělit vhodnou separační metodou. Oddělení složek A a B neprobíhá se 100% účinností, ale je závislé na charakteru složek a separační metodě. [16]

2.3.1.2 Extrakční procesy používané při spravování ozářeného jaderného paliva

Nejvíce rozšířenou metodou využívanou při zpracování jaderného paliva je PUREX, která slouží k extrakci U a Pu ve velmi čistých formách. PUREX se skládá ze tří základní fází. Během první fáze je jaderné palivo rozpuštěno v kyselém roztoku kyseliny dusičné, ze kterého jsou pomocí tributylfosfátu (TBP) kvantitativně extrahovány Pu a U, ve formě tributylfosfátových komplexů, od ostatních štěpných produktů. V dalším kroku je separováno Pu od U. Pu(IV) je v roztoku redukováno $[\text{Fe}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2]$ na Pu(III), který neinteraguje s TBP. Většina Pu je tedy přítomna ve formě $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_3]$ a přechází zpět do vodné fáze, zatímco uran zůstává v oxidačním stavu +VI vázán na TBP. Ve třetí fázi je U vytřepán z TBP fáze do roztoku kyseliny dusičné o teplotě 45 – 50 °C. V následném kroku jsou znovuzískané U a Pu konvertovány na MOX palivo, které může být znovu použito v jaderném cyklu. Poslední inovací této separační metody je tzv. modifikovaný PUREX proces. Hlavní výhodou modifikovaného PUREX procesu je jeho schopnost extrahovat nejen Pu a U, ale i např. Np. [17], [18]

DIAMEX je nutným mezikrokem před SANEX procesem (spojení těchto dvou procesů a s tím spojené snížení množství odpadu prochází v současné době výzkumem). Extrakčními činidly jsou z kyselého PUREX rafinátu extrahovány aktinoidy a lanthanoidy. Nejběžnějšími používanými extrakčními činidly jsou bifunkční diamidy, DMDOHEMA a DMDBTDMA, založené na CHON principu (vizte 2.3.3.1) [19]. Sled těchto procesů je uveden na následujícím obrázku:



Obr. 7: Sled separačních metod, s přehledem, které prvky jsou během jednotlivých kroků separovány [20]

Při SANEX procesu jsou selektivně extrahovány americium a curium z kyselého výluhu, který je výsledkem DIAMEX procesu. Následným úkolem je snížení radiotoxicity extrahovaných radionuklidů metodou transmutace jader, která je přibližena v podkapitole 2.4. Několik vhodných extrakčních činidel pro SANEX proces je dále diskutováno v podkapitole 2.5.

2.3.1.3 Fyzikální veličiny vhodné k vyhodnocení kapalinové extrakce

„Separační funkcí extrakční metody je Nernstova rozdělovací konstanta K_D ,

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

která udává poměr rovnovážné koncentrace látky $[M]_{org}$ v jediné, definované formě v organické fázi k rovnovážné koncentraci téže formy látky $[M]_{aq}$ ve vodné fázi.“ [15]

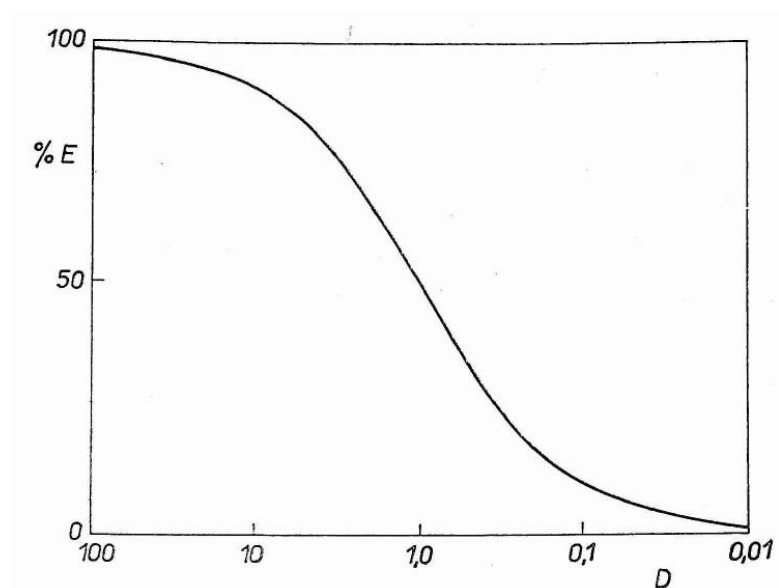
Další významnou separační funkcí je rozdělovací poměr D_M , definovaný vztahem:

$$D_M = \frac{c_{M,org}}{c_{M,aq}} \approx \frac{I_{M,org}}{I_{M,aq}}, \quad (3)$$

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 fázi, resp. ve vodné fázi.

Procenta extrakce E (někdy též $\%E$), je hojně využívanou analytickou funkcí, jejíž vztah k rozdělovacímu poměru D_M je dán výrazem:

$$E = \frac{100 \cdot D_M}{1 + D_M} \quad (4)$$



Obr. 8: Závislost procenta extrakce E na rozdělovacím poměru D [15]

Separční faktor SF_{M_1/M_2} je další významnou, široce používanou analytickou funkcí danou vztahem:

$$SF_{M_1/M_2} = \frac{D_{M_1}}{D_{M_2}}, \quad (5)$$

kde D_{M_1} a D_{M_2} jsou rozdělovací poměry dvou rozdílných kovů přítomných v soustavě. [15]

2.3.2 Extrakce na pevné fázi

Další používanou extrakční metodou při extrakci aktinoidů je extrakce na pevné fázi, v odborné literatuře se často můžeme setkat se zkratkou EPF. Při této metodě se složky vzorku z kapalné, ve speciálních případech pevné fáze, váží na tuhý sorbent. Rozlišujeme dvě metody EPF. V té první se váže analyt na pevnou fázi a nečistoty zůstávají v roztoku, anebo jsou nečistoty extrahovány a analyt ve vodné fázi zůstává. [22]

2.3.2.1 Fyzikální veličiny vhodné k vyhodnocení extrakce na pevné fázi

Pro vyhodnocení systémů, ve kterých proběhla extrakce na pevné fázi, se používá rozdělovací poměr, který je definován vztahem:

$$D_{w,M} = \frac{c_{M,st} - c_{M,aq}}{c_{M,aq}} \cdot \frac{V}{m} \approx \frac{I_{st} - I_{aq}}{I_{aq}} \cdot \frac{V}{m}, \quad (6)$$

kde $c_{M,st}$, resp. $c_{M,aq}$ jsou celkové analytické koncentrace rozpuštěného kovu ve standardu, resp. ve vodné fázi po třepání. I_{st} , resp. I_{aq} jsou četnosti impulzů daného kovu naměřené ve standardu, resp. ve vodné fázi a V , resp. m je objem kontaktované vodné fáze, resp. hmotnost extrahentu (včetně matice), která byla navážena.

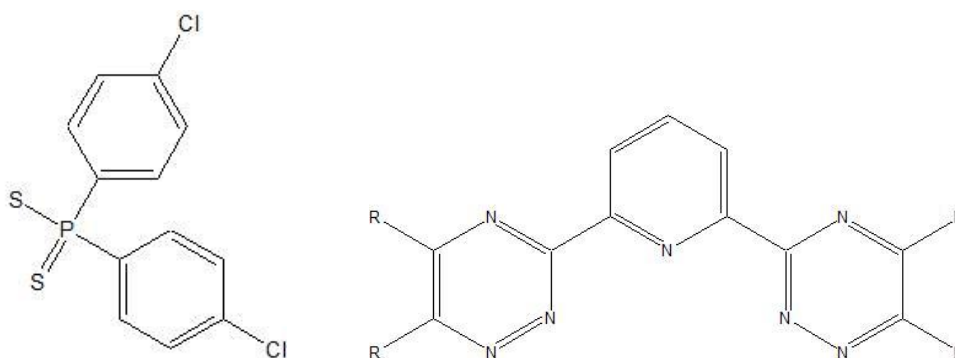
Separční faktor $SF_{M1/M2}$ je při extrakci na pevné fázi definován:

$$SF_{M1/M2} = \frac{D_{w,M1}}{D_{w,M2}}, \quad (7)$$

kde D_{M1} a D_{M2} jsou rozdělovací poměry dvou rozdílných kovů přítomných v soustavě.

2.3.3 Extrakční činidlo

Výzkum v oblasti vhodných extrakčních činidel pro separaci An(III)/Ln(III) z kyselého DIAMEX výluhu je prvotně spojen s uměle syntetizovanými Terpy (2,2':6',2''-terpyridin) extrakčními činidly, představenými koncem 70. let. Významný posun kupředu 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. [12], [23]



Obr. 9: Jedny z prvních SANEX extrakčních činidel: aromatizovaná dithiofosforečná kyselina a alkylovaný bistriazinylpyridin

Příčemž hlavní odlišnosti obou molekul jsou následující:

- Rozdílné donorové atomy, které zprostředkovávají kovalentní vazbu s kationtem kovu, konkrétně síra, resp. dusík
- BT(B)P molekuly, na rozdíl od dithiofosforečné kyseliny, splňují CHON princip
- BT(B)P jsou neutrální (nebo solvatační) extrakční činidla, zatímco dithiofosforečné kyseliny mají povahu kyselých extrakčních činidel.

Při výběru vhodného extrakčního činidla je potřeba vzít v úvahu řadu klíčových vlastností, které jednotlivé ligandy musí splňovat. Základní aspekty extrakčních činidel jsou; chemická stálost, radiační stabilita, rozpustnost v organickém rozpouštědle, schopnost extrahovat cílený ion kovu s uspokojivým rozdělovacím poměrem, stejně tak by ligand v roztoku neměl tvořit další fázi. [25]

Jelikož pracujeme s výluhy jaderného paliva, je radiační stabilita velmi významným kritériem. Extrakční molekula během procesu separace obdrží dávku ionizujícího záření v rozmezí 100 kGy až 1 MGy. [26] Radiační dávka u nestálých extrakčních činidel může ovlivnit strukturu, což vede k významné změně fyzikálněchemických vlastností. [25]

2.3.3.1 CHON princip

Extrakční činidla, používané k separaci aktinoidů od lanthanoidů ve vodném roztoku, se řídí tzv. CHON pravidlem; molekuly jsou složeny pouze z atomů uhlíku, vodíku, kyslíku a dusíku. Výhodou takového složení je možnost úplného spálení na plynné sloučeniny, bez produkce sekundárních odpadních látek. [18]

2.3.3.2 Rozpustnost

Rozpustnost je jedna z klíčových vlastností, rozhodující o vhodnosti daného ligandu. Rozpustnost ligandu v roztoku závisí na mnoha parametrech, mezi nejvýznamnější patří; interakce mezi extrakčními činidly a rozpouštědlem, interakce mezi molekulami extrakčních činidel skrze dipól-dipól interakce, resp. skrze vodíkové vazby. Rozpustnost je ovšem také funkcí teploty a dielektrické konstanty rozpouštědla. Rozpustnost některých extrakčních činidel v komerčně běžně používaných rozpouštědlech zachycuje následující tabulka.

Tab. 6: Rozpustnost BTBP molekul v různých rozpouštědlech při třech různých teplotách [27]

Systém ligand/rozpouštědlo	Dipólový moment (μ) [C·m]	Rozpustnost [mM]		
		283 K	293 K	303 K
CyMe₄-BTBP				
cyklohexanon	3,24	8,7 ± 1,4	16,8 ± 1,6	25,2 ± 1,6
oktanol	1,76	4,3 ± 1,1	8,2 ± 0,8	13,1 ± 1,0
hexanol	1,55	6,4 ± 1,4	10,0 ± 2,1	11,4 ± 1,2
nitrobenzen	4,22	40,9 ± 5,8	51,3 ± 4,6	64,6 ± 6,1
C5-BTBP				
cyklohexanon	3,24	38,6 ± 2,0	84,3 ± 4,2	249,7 ± 15,2
oktanol	1,76	11,1 ± 1,2	26,9 ± 1,5	45,9 ± 2,4
hexanol	1,55	15,3 ± 1,8	26,6 ± 2,2	50,1 ± 1,9
nitrobenzen	4,22	48,7 ± 4,8	58,6 ± 3,5	105,5 ± 5,5
C2-BTBP				
cyklohexanon	3,24	9,2 ± 0,06	11,1 ± 0,06	16,0 ± 0,05

Rozpustnost pevných ligandů je možné vyjádřit pomocí konstanty rozpustnosti, K_S . Všechny následující úpravy jsou uvažovány pro BTBP. Extrakční konstanta rozpustnosti je definována:

$$K_S = \frac{\{BTBP(l)\}}{\{BTBP(s)\}} = \frac{[BTBP(l)] \cdot \gamma_{(BTBP(l))}}{\{BTBP(s)\}}, \quad (8)$$

kde $\{BTBP(s)\}$, resp. $\{BTBP(l)\}$ je termodynamická aktivita pevné fáze, resp. fáze rozpuštěné v ředidle, $[BTBP(l)]$ je koncentrace a $\gamma_{(BTBP(l))}$ je aktivitní koeficient rozpuštěné fáze. Termodynamická aktivita pevné fáze je rovna 1. Předpokládáme-li, že aktivitní koeficient je roven taktéž jedné, je konstanta rozpustnosti přímo úměrná koncentraci ligandu.

$$K_S = C \cdot [BTBP(l)] \quad [27] \quad (9)$$

2.3.3.3 Stálost v prostředí

Probíhají-li radiochemické separace v roztocích o vysoké specifické aktivitě, je do jisté míry pravděpodobné, že se tento systém může chovat odlišně od systému, který má stejné počáteční složení, ovšem jeho složky nejsou radioaktivní.

Účinek velkých dávek záření, který je často spojen s chemickým rozkladem některých látek v separačním systému, se projevuje jak při zpracování ozářeného jaderného paliva, tak například i při výrobě většího množství radionuklidů apod. Účinky záření na extrakční proces klasifikujeme do tří skupin:

Skupina 1: Způsobení změny rozdělovacího poměru

Skupina 2: Způsobení změny dynamiky extrakčního systému

Skupina 3: Ovlivnění zpracování výsledných roztoků [15]

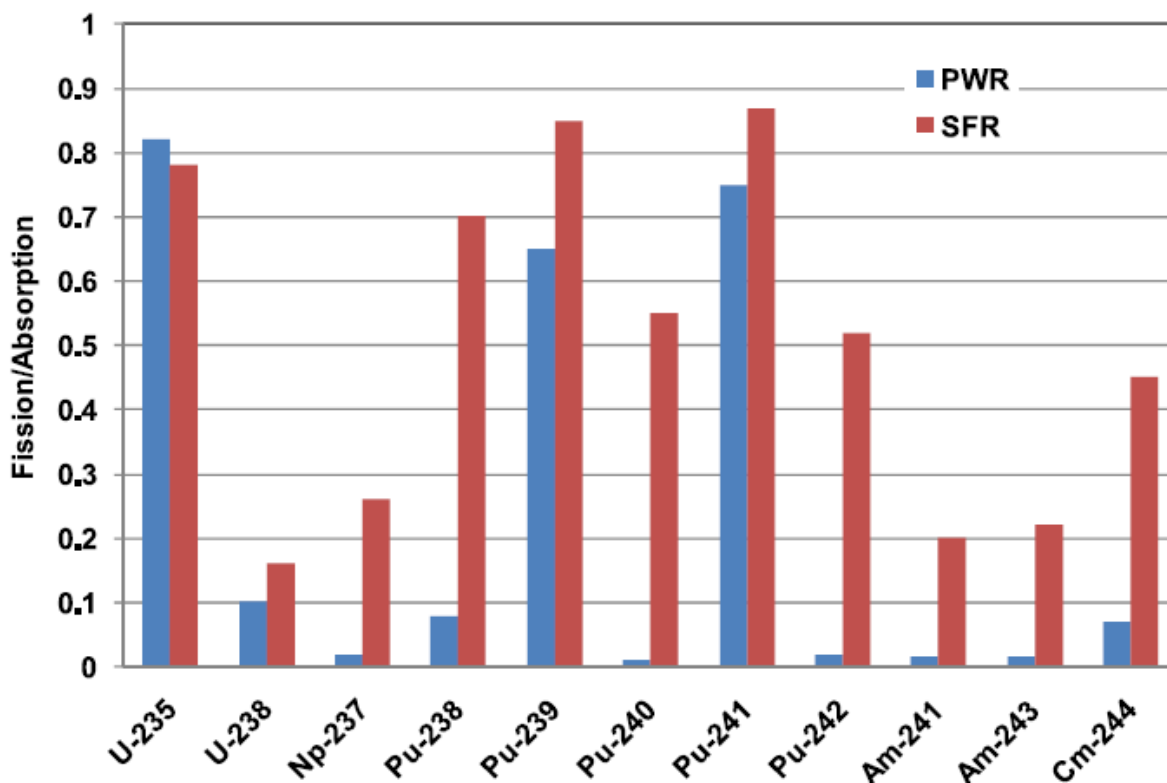
2.3.3.4 Volný elektronový pár

Vzhledem k heterocyklickému uspořádání ligandů, užívaných k separaci minoritních aktinoidů, hraje významnou roli při tvorbě vazby s trojmocnými kationty α -efekt. Vlivem α -efektu v těchto ligandech dochází ke snížení afinity k protonům a naopak nárůstu afinity k měkkým kationtům, a to v důsledku překryvu nekoordinálních 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). [28]

2.4 Transmutace

Pojem transmutace je během procesu přepracování jaderného paliva spojen s jadernou přeměnou radioaktivního izotopu na izotop stabilní. Primárně jsou takto transmutovaná jádra vystaveny proudu neutronů a interakci s nimi může docházet k transmutaci na stabilní prvek jadernou reakcí (n,γ) , $(n, 2n)$, anebo jsou jádra rozštěpena, čímž vzniká několik štěpných produktů obvykle s krátkou dobou života.

Pojem „transmutation efficiency“ je běžně užívaný termín, který popisuje účinnost transmutace. Pokud dosáhne transmutační účinnost 1, pak jsou všechny atomy rozštěpeny, resp. transmutovány na jádro stabilní. V praxi se účinnost pohybuje mezi 20 až 80 %, v závislosti na energii neutronů. [29] [30]



Obr. 10: Porovnání poměru štěpení/absorpce pro jednotlivé radionuklidy v PWR (Pressurized Water Reactor) a SFR (Sodium Fast Reactor) [29]

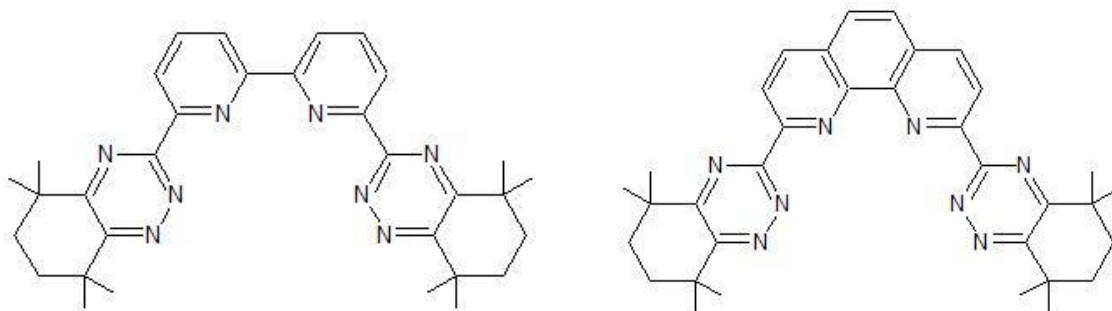
Transmutace aktinoidů neutrony o vysokých energiích na stabilní radionuklidy, resp. radionuklidy s krátkými poločasem rozpadu, je jedním ze zdrojů energie jaderných reaktorů IV. generace, jejichž rozšíření je plánováno po roce 2030. [31] Rozšířením těchto reaktorů by bylo možné docílit snížení objemu, radiotoxicity a teploty radioaktivních odpadů. Neméně důležitý je také fakt, že bude možné efektivně využít štěpený materiál a tím do jisté míry snížit spotřebu uranu. [6]

2.5 *N*-donorové ligandy

2.5.1 Bez matrice

Měkké *N*-donorové ligandy jsou schopny selektivně extrahovat trojmocné aktinoidy od lanthanoidů, navzdory jejich chemické podobnosti, z kyselých vodných roztoků. Z dosud získaných výsledků, dělíme nejvíce rozšířená, *N*-donorová extrakční činidla, užívaná pro extrakci minoritních aktinoidů, do několika hlavních skupin, odvozených z chemické struktury. První skupinou jsou sloučeniny na bázi 2,6-di(1,2,4-triazin-3-yl)pyridinu, zkráceně označované jako BTP, které ovšem během výzkumu vykazovali nízkou stabilitu vůči kyselému prostředí a radiaci. [32] Z BTP byly vyvinuty sloučeniny na bázi

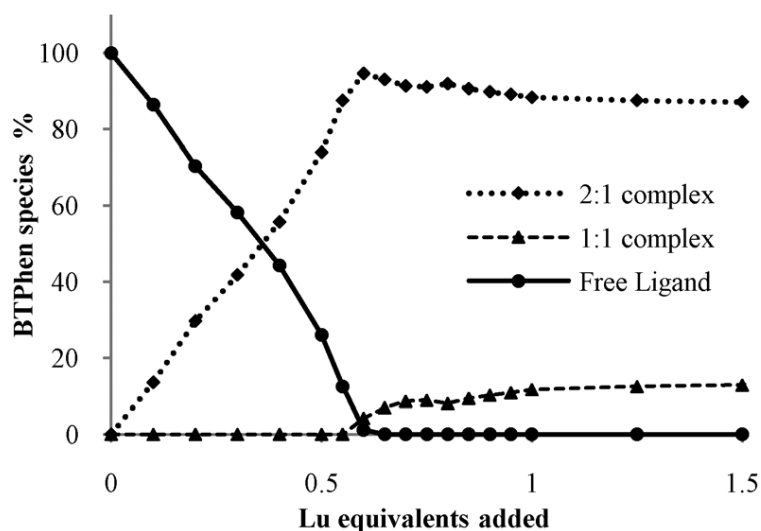
6,6'-bis(1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridinu, zkráceně označovány jako BTBP. Poslední rozšířenou a v poslední době značně zkoumanou extrakční skupinou činidel jsou BTPhen sloučeniny, ve kterých byla 2,2'-bipyridinová skupina nahrazena 1,10-fenantrolínem. Strukturální vzorce obou skupin ligandů jsou uvedeny na obr. 11. [33]



Obr. 11: Struktura ligandů CyMe₄-BTBP a CyMe₄-BTPhen

BTPhen se liší od BTPB v několika směrech, což se odráží ve výsledcích rozdělovacích poměrů, a také separačních faktorů. BTPhen sloučeniny mají pouze dva torzní úhly, pro které je energeticky nejvýhodnější cis-cis konformace, na rozdíl od BTBP sloučenin, kde na centrální C-C vazbě je formace cis-cis pozorována až po překonání energetické bariéry (12 kcal mol⁻¹). [33] Porovnáme-li doposud známé výsledky extrakce, je rozdělovací poměr CyMe₄-BTPhen, $D_{Am} \leq 1000$, o dva řády vyšší, než je tomu u CyMe₄-BTPB, $D_{Am} \leq 10$. Separační faktor CyMe₄-BTPhen, $SF_{Am/Eu}$, se pohybuje v rozmezí 68 – 400, v závislosti na kyselosti prostředí, což opět značně převyšuje hodnotu separačního faktoru u BTBP sloučenin. [34]

Kinetika extrakce je u BTPhen sloučenin významně rychlejší, a proto není potřeba přidávat urychlovač fázového přechodu (phase transfer agent). [24] BTPhen sloučeniny tvoří v roztocích primárně komplexy se stechiometrií 2 : 1, udávající poměr ligand : kation kovu. Ukázkou je ligand C5-BTPhen, který po přidání 0,5 ekvivalentního množství kovu vůči ligandu je téměř všechen vázán v komplexu. Tento děj zachycuje obr. 12. [34]



Obr. 12: Graf závislosti stechiometrie C5-BTPHEN a Lu v závislosti na zastoupení Lu [34]

2.5.2 S magnetickou maticí

Hlavním přínosem ligandů, které tvoří komplexní sloučeniny s obalovými materiály magnetických nanočástic, je možnost separace minoritních aktinoidů pomocí gradientu magnetického pole. Tento způsob separace má za následek vznik nižšího množství sekundárního odpadu oproti klasické kapalinové extrakci. Navíc mohou být MNPs recyklovány vytřepáním radioaktivních nuklidů z komplexů a znovu použity pro separaci. [35], [36]

Nejběžnějšími příklady magnetických nanočástic, v cizojazyčné literatuře označovaných jako MNPs – magnetic nanoparticles, jsou oxidy železa, konkrétně: Fe_3O_4 a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, jejichž vlastnosti jsou malá velikost (< 40 nm), velký povrch v poměru k objemu a velká povrchová aktivita. [35] Kvůli kyselosti odpadního roztoku není možné použít jako magnetickou fázi pouze oxid železa. Jedním z řešení, jak se vyhnout interakci oxidu s kyselým roztokem, a tak zachovat magnetické vlastnosti, je použití tzv. „coating“- obalování, které zajišťuje chemickou inertnost magneticky aktivních jader vůči roztoku. Nejrozšířenější sloučeniny pro obalování magneticky aktivních jader jsou polymery odvozené z oxidu zirkoničitého, resp. oxidu křemičitého, jejichž výhodou jsou volné -OH skupiny vázané na povrchu, které ochotně tvoří kovalentní vazby s organickými funkčními skupinami extrakčních činidel. [37], [38]

Výsledky výzkumů v oblasti extrakce minoritních aktinoidů ukazují, že skupina BTPHEN ligandů je zatím nejvhodnějším extrakčním činidlem používaným při kapalinové extrakci, a proto je této skupině ligandů věnován prostor i v oblasti ligandů vázaných na magnetickou

matrici. Jednou z možností přípravy extrakčních činidel ukotvených na obalovou vrstvu magnetické nanočástice je naznačeno na následujícím schématu:

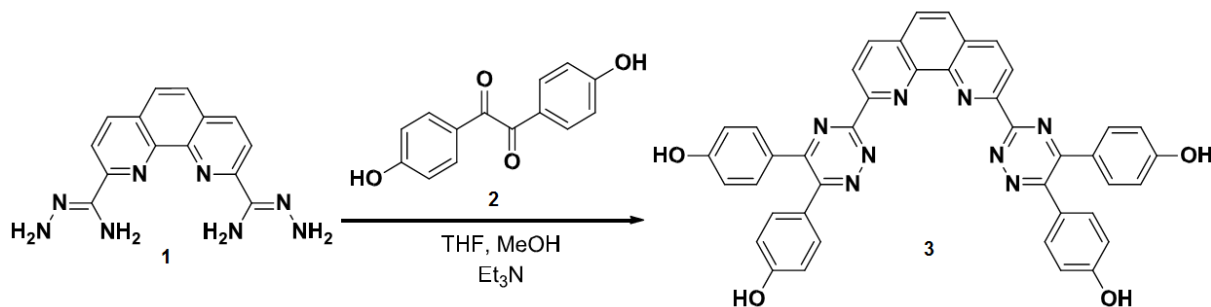


Schéma 1: Syntéza Tetra-Hydroxy-Fenyl-BTPPhenu (3) [39]

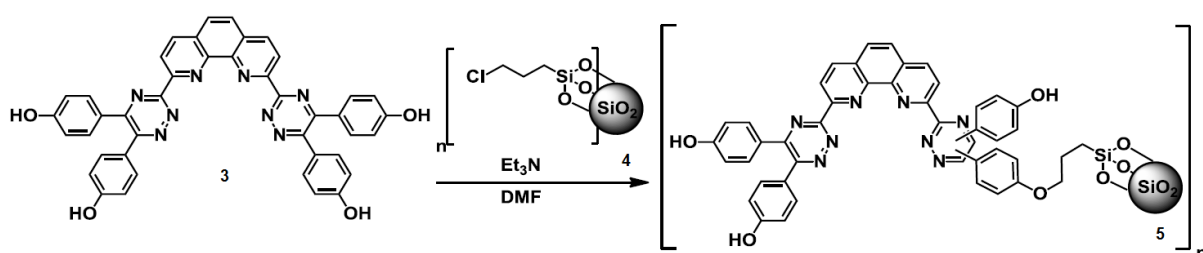


Schéma 2: Zakotvení Tetra-Hydroxy-Fenyl-BTPPhenu na obalovou silikonovou vrstvu [39]

3 Experimentální část

3.1 Zařízení a aparatura

- γ spektrometr EG&G ORTEC® MCB 919, multikanálový analyzátor s PGT PIG-C-22 HPGe detektorem (USA)
- α spektrometr ORTEC® OCTETE Plus Integrated Alpha-Spectroscopy System equipped with ion-implanted silicon ULTRA Alpha Detector Model BU-020-450-AS
- centrifuga Hettich, EBA 20
- ultrazvuková lázeň ELMA, D-78224
- míchačka Heidolph, Multi Reax Shaker

3.2 Chemikálie

- Kyselina dusičná, LACH-NER, 65 % p. a., Česká republika
- 1-Oktanol, FLUKA, čistota ≥ 99.5 %, Německo
- Cyklohexanon, SIGMA-ALDRICH, čistota 99+ %, Německo
- BTPPhen deriváty:
 - Tetra-Hydroxy-Fenyl-BTPPhen (vizte schéma 1),
 - Tetra-Hydroxy-Fenyl-BTPPhen-modified-SiO₂-gel (vizte schéma 2),
 - Tetra-Hydroxy-Fenyl-BTPPhen-functionalized-SiO₂-coated-Fe₂O₃

BTPPhen deriváty byly syntetizovány na Univerzitě v Readingu ve Velké Británii.

3.3 Pracovní postup

Vodné fáze pro kapalinovou extrakci byly připraveny pipetováním 4 μl ²⁴¹Am, 6 μl ¹⁵²Eu a 2 μl ²⁴⁴Cm ze zásobních roztoků do předem připravených roztoků kyseliny dusičné o koncentracích 0,001 M – 4 M. Ještě před označením radionuklidy, byla vodná fáze nasycena mícháním s čistým cyklohexanem, na míchačce Heidolph, Multi Reax Shaker, po dobu 4 hodin při frekvenci 250 min⁻¹ v poměru 4 (vodná – 2,8 ml) : 1 (organická – 0,7 ml). Objem jednotlivých nasycených vodných fází, do kterých se přidávaly radionuklidy, byl 1,2 ml. Před

začátkem extrakce bylo odpipetováno 200 μl vodného roztoku, který sloužil jako standard. Před rozpuštěním Tetra-Hydroxy-Fenyl-BTPPhenu v cyklohexanonu byla organická fáze nasycena mícháním s čistou vodnou fází na míchačce po dobu 4 hodin při 400 min^{-1} v poměru 1 (vodná – 1,8 ml) : 1 (organická – 1,8 ml). 0,0078 g, resp. 0,0046 g Tetra-Hydroxy-Fenyl-BTPPhenu bylo rozpuštěno v 1,1 ml nasyceného cyklohexanonu, resp. v 1,3 ml oktanolu za vzniku roztoků o koncentraci 0,01 mol/l, resp. 0,005 mol/l, pokud se extrakční činidlo zcela nerozpustilo, bylo umístěno na ultrazvukovou lázeň ELMA, D-78224 po dobu pěti minut. Jednotlivé organické a vodné fáze byly následně umístěny na míchačku Heidolph, Multi Reax Shaker, v poměru 1 ml : 1 ml, kde byly míchány 90 minut při 1800 min^{-1} . Poté byla plastová ampulka umístěna na centrifugu Hettich, EBA 20 po dobu dvou minut při 6000 otáčkách za minutu. Pro měření aktivity gama bylo odpipetováno 200 μl každé fáze do čistých plastových ampulek. Pro měření aktivity alfa bylo odpipetováno 10 μl každé fáze na olovenou destičku, na které byl roztok následně vysušen pomocí infračervené lampy a kahanu. Celý postup probíhal při laboratorní teplotě $23 \text{ }^\circ\text{C}$ (nebylo termostatováno).

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 o energii 59,5 keV a γ -linky ^{152}Eu o energii 121,8 keV.

Měření aktivit α ^{241}Am a ^{244}Cm bylo provedeno na α -spektrometru ORTEC® OCTETE Plus Integrated Alpha-Spectroscopy, System equipped with ion-implanted silicon ULTRA Alpha Detector Model BU-020-450-AS. Ve spektru byly zpracovány data píku ^{241}Am o energii 5,47 MeV a data píku ^{244}Cm o energii 5,76 MeV.

Z naměřených četností impulzů byl následně pomocí vzorce (3) určen rozdělovací poměr pro jednotlivé radionuklidy, ze kterých byl následně dopočten separační faktor dle vzorce (5).

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

$$D_{min} = \frac{2,71 \cdot t_{vz} + 2,326 \cdot \sqrt{(M - 2) \cdot \frac{T}{t_{vz} \cdot t_{bg}}}}{I_{st}}, \quad (10)$$

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.

Vodné roztoky pro extrakci na pevné fázi byly připraveny pipetováním 6 μl ^{241}Am , 8 μl ^{152}Eu a 2 μl ^{244}Cm ze zásobních roztoků do předem připravených roztoků kyseliny dusičné o koncentracích 0,001 M – 4 M o objemu 1,4 ml. Z takto připravených roztoků bylo odebráno 200 μl standardu pro měření gama, resp. 10 μl standardu pro měření alfa. Následně bylo do plastových ampulí odváženo 0,0226 g Tetra-Hydroxy-Fenyl-BTPPhenu-modified-SiO₂-gel, resp. 0,0596 g Tetra-Hydroxy-Fenyl-BTPPhenu-functionalized-SiO₂-coated-Fe₂O₃, ke kterým byl připipetován 1 ml kyseliny dusičné o různých koncentracích, připravený výše uvedeným způsobem. Jednotlivé suspenze byly následně umístěny do orbitální míchačky Heidolph, Multi Reax Shaker, kde byly míchány 90 minut při 1800 min⁻¹. Každá suspenze byla následně umístěna na centrifugu Hettich, EBA 20 po dobu dvou minut při 6000 otáčkách za minutu. Následně bylo odpipetováno 200 μl vodného roztoku do čistých plastových ampulek pro měření záření gama. Pro měření rozpadu alfa bylo odpipetováno 10 μl vodného roztoku na olověnou destičku, na které byl roztok následně vysušen pomocí infračervené lampy a kahanu. Celý postup probíhal při laboratorní teplotě 23 °C (nebylo termostatováno).

Četnosti impulzů byly u jednotlivých vzorků naměřeny stejným způsobem, jako při kapalinové extrakci.

Z naměřených četností impulzů byl následně pomocí vzorce (6) určen hmotnostní rozdělovací poměr pro jednotlivé radionuklidy, ze kterých byl následně dopočten separační faktor dle vzorce (7).

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

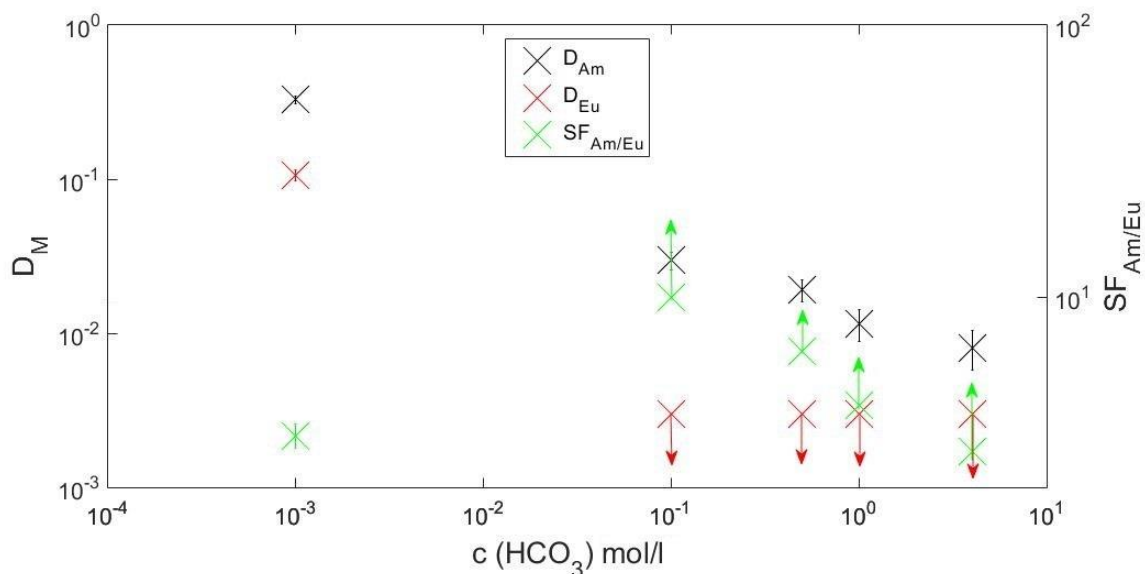
$$D_{w,min} = \frac{3,29 \cdot \sqrt{\sigma_{st}^2 + \sigma_{vz}^2}}{I_{st}} \cdot \frac{V}{m}, \quad (11)$$

kde σ_{st}^2 je chyba při měření standardu, σ_{vz}^2 je chyba při měření vzorku, I_{st} je četnost impulzů standardu. V , resp. m jsou objem třepané fáze, resp. hmotnost ligandu.

4 Výsledky a diskuze

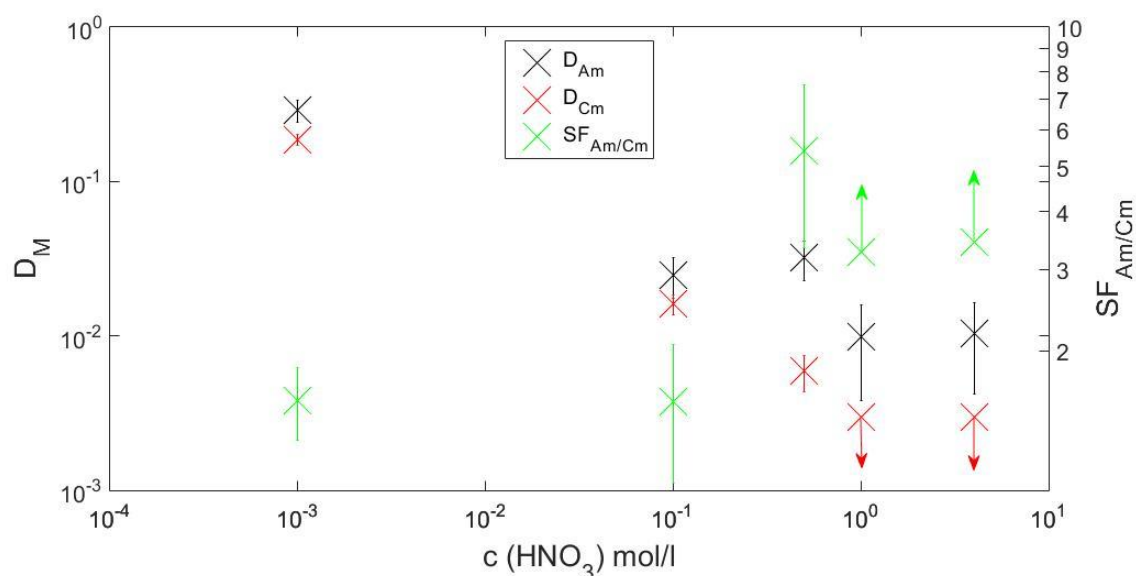
4.1 Extrakční vlastnosti Tetra-Hydroxy-Fenyl-BTPhenu v oktanolu

Rozdělovací poměr Tetra-Hydroxy-Fenyl-BTPhenu dosahuje poměrně malých hodnot při použití oktanolu jako organické fáze, jak je možné vidět na obr. 13. Rozdělovací poměry obou kovů nabývají své maximální hodnoty při koncentraci kyseliny dusičné 0,001 M, $D_{Am} = 0,329 \pm 0,020$ a $D_{Eu} = 0,107 \pm 0,009$. Při ostatních koncentracích kyseliny dusičné jsou naměřené hodnoty europia pod spodním limitem detekce. Při všech koncentracích kyseliny dusičné je rozdělovací poměr americia vyšší než europia. Separační faktor dosahuje nejvyšší hodnoty při koncentraci kyseliny dusičné 0,1 M, konkrétně $SF_{Am/Eu} > 10,0$.



Obr. 13: Výsledky kapalinové extrakce Am(III) a Eu(III), získané z měření gama rozpadu, v závislosti na koncentraci HNO_3 . Extrakčním činidlem byl Tetra-Hydroxy-Fenyl-BTPhen rozpuštěný v oktanolu. Koncentrace extrakčního činidla v oktanolu byla 0,005 mol/l. Bylo třepáno po dobu 90 minut, při laboratorní teplotě 23 °C (nebylo termostatováno). Hranice detekce $D_{min} = 0,003$.

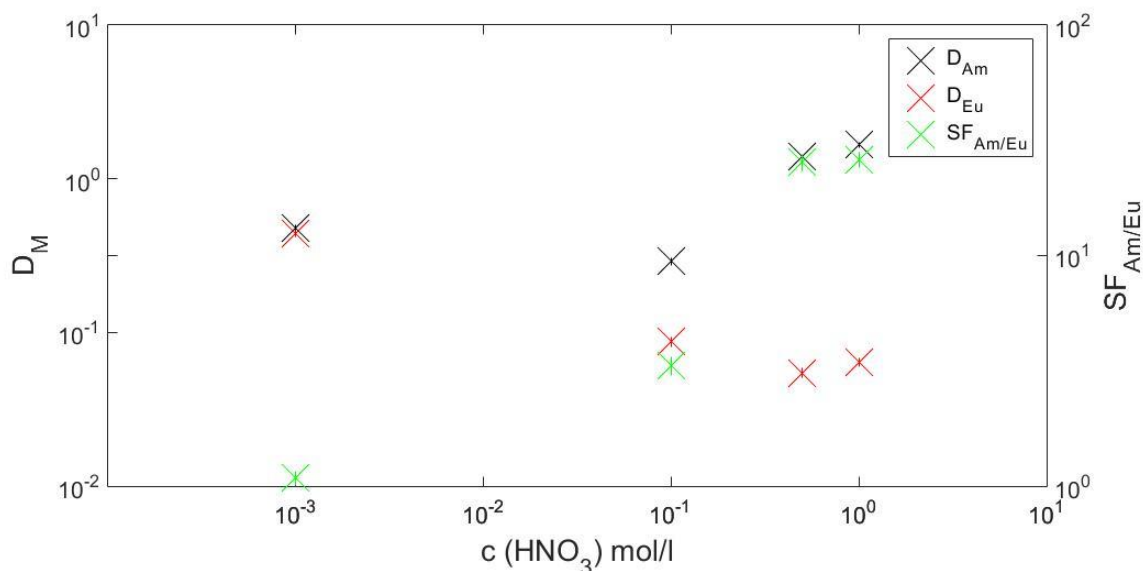
Z grafu na obr. 14 je patrné, že hodnota rozdělovacích poměrů obou kovů je opět nejvyšší při koncentraci kyseliny dusičné 0,001 M. Strmější pokles rozdělovacího poměru s rostoucí koncentrací kyseliny dusičné sledujeme u curia. Separáčnı́ faktor nabývá maximální hodnoty při koncentraci kyseliny dusičné 0,5 M, konkrétně $SF_{Am/Cm} = 5,4 \pm 2,1$. Rozdělovací poměr curia byl pro koncentraci kyseliny dusičné 1 M, resp. 4 M pod spodním limitem detekce.



Obr. 14: Výsledky kapalinové extrakce Am(III) a Cm(III), získané z měření alfa rozpadu, v závislosti na koncentraci HNO_3 . Extrakčním činidlem byl Tetra-Hydroxy-Fenyl-BTPPhen rozpuštěný v oktanolu. Koncentrace extrakčního činidla v oktanolu byla 0,005 mol/l. Bylo třepáno po dobu 90 minut, při laboratorní teplotě 23 °C (nebylo termostatováno). Hranice detekce $D_{min} = 0,003$.

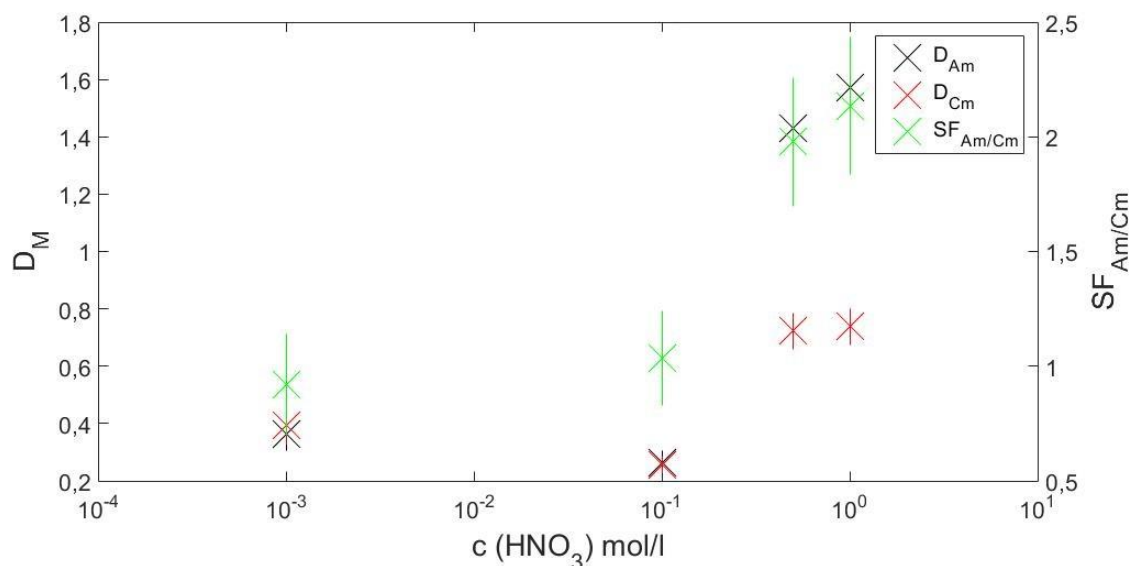
4.2 Extrakční vlastnosti Tetra-Hydroxy-Fenyl-BTPhenu v cyklohexanonu

Na obr. 15 je patrné, že oba kovy mají při koncentraci kyseliny dusičné 0,001 M téměř shodné rozdělovací poměry, a tudíž je separační faktor roven $SF_{Am/Eu} = 1,1 \pm 0,1$. S rostoucí koncentrací kyseliny dusičné roste i separační faktor. Od koncentrace 0,5 M sledujeme nárůst separačního faktoru oproti hodnotám při nižších koncentracích kyseliny dusičné. Při koncentraci kyseliny dusičné 1 M je separační faktor nejvyšší, $SF_{Am/Eu} = 26,1 \pm 2,1$, stejně tak je i nejvyšší hodnota rozdělovacího poměru americia, $D_{Am} = 1,667 \pm 0,072$.



Obr. 15: Výsledky kapalinové extrakce Am(III) a Eu(III), získané z měření gama rozpadu, v závislosti na koncentraci HNO_3 . Extrakčním činidlem byl Tetra-Hydroxy-Fenyl-BTPhen rozpuštěný v cyklohexanonu. Koncentrace extrakčního činidla v cyklohexanonu byla 0,01 mol/l. Bylo třepáno po dobu 90 minut, při laboratorní teplotě 23 °C (nebylo termostatováno).

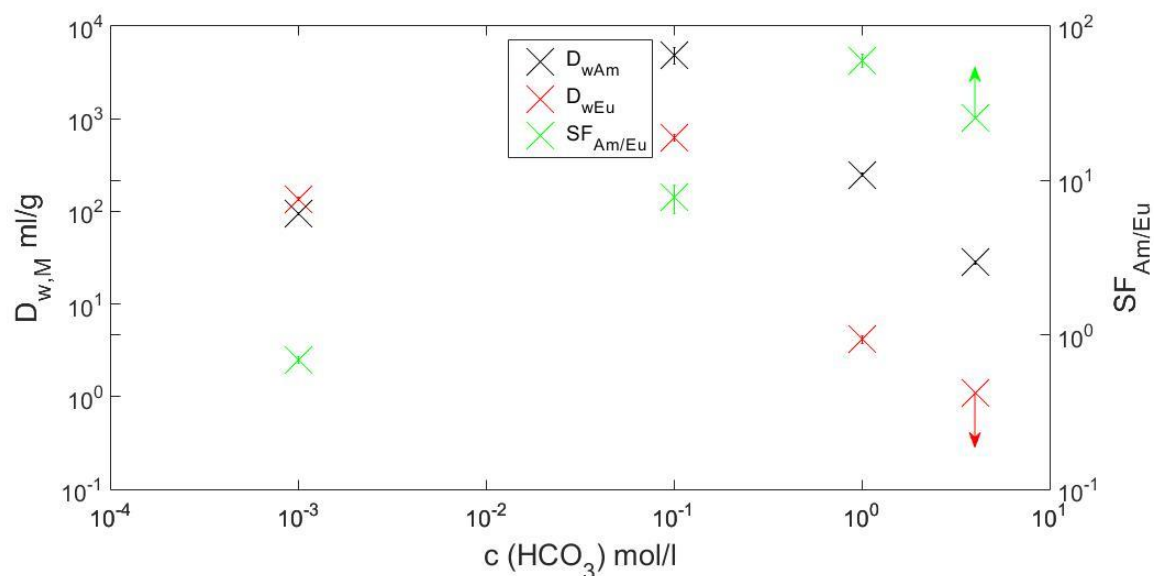
Z obr. 16 je patrné, že rozdělovací poměr obou kovů narůstá od hodnoty koncentrace kyseliny dusičné 0,1 M. Při všech koncentracích kyseliny dusičné je rozdělovací poměr americia větší než rozdělovací poměr curia. Nejvyšší hodnoty rozdělovacích poměrů spatřujeme při koncentraci kyseliny dusičné 1 M, kdy hodnoty D_{Am} , D_{Cm} , resp. $SF_{Am/Cm}$ dosahují $1,573 \pm 0,172$, $0,737 \pm 0,065$, resp. $2,1 \pm 0,3$.



Obr. 16: Výsledky kapalinové extrakce Am(III) a Cm(III), získané z měření alfa rozpadu, v závislosti na koncentraci HNO_3 . Extrakčním činidlem byl Tetra-Hydroxy-Fenyl-BTPhen rozpuštěný v cyklohexanonu. Koncentrace extrakčního činidla v cyklohexanonu byla 0,01 mol/l. Bylo třepáno po dobu 90 minut, při laboratorní teplotě 23 °C (nebylo termostatováno).

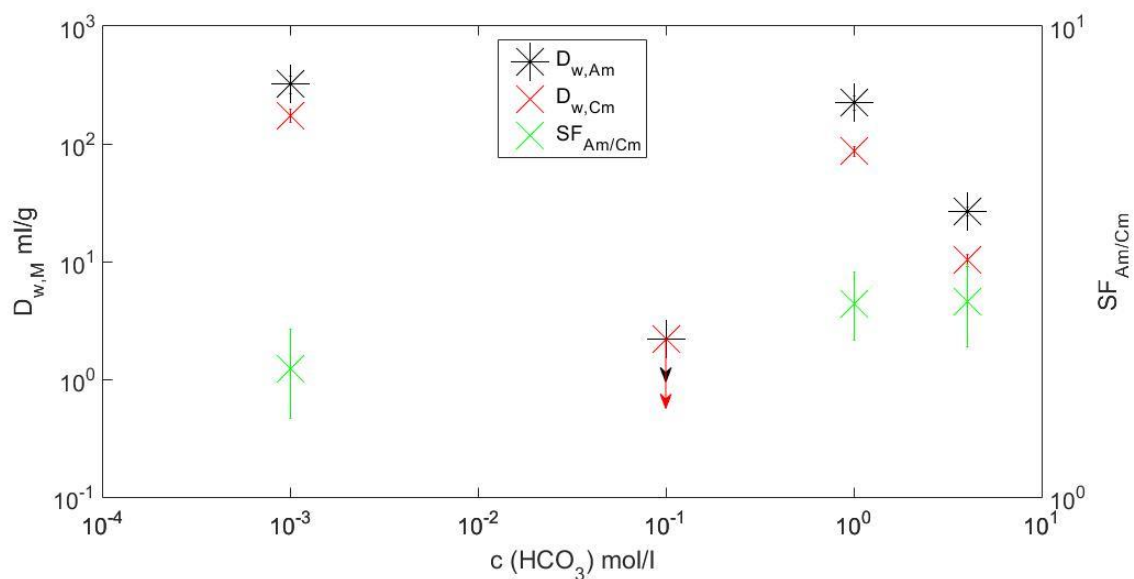
4.3 Extrakční vlastnosti Tetra-Hydroxy-Fenyl-BTPhen-SiO₂

Maximálních hodnot nabývají hmotnostní rozdělovací poměry obou kovů při koncentraci kyseliny dusičné 0,1 M, konkrétně $D_{w,Am} = 4883 \pm 974$ ml/g a $D_{w,Eu} = 630 \pm 51$ ml/g. Dále je důležité věnovat pozornost růstu separačního faktoru, způsobeným poklesem hodnot rozdělovacích poměrů europia. Separací faktor nabývá při koncentraci kyseliny dusičné 1 M, resp. 4 M hodnot $SF_{Am/Eu} = 60 \pm 6$, resp. $SF_{Am/Eu} > 25,5$. Jelikož byl hmotnostní rozdělovací poměr europia pod detekčním limitem, je z toho měření podstatný především výsledek při koncentraci kyseliny dusičné 4 M, jelikož je značně pravděpodobné, že tato hodnota bude vyšší, než separační faktor při koncentraci kyseliny dusičné 1 M.



Obr. 17: Výsledky extrakce na pevné fázi Am(III) a Eu(III), získané z měření gama rozpadu, v závislosti na koncentraci HNO₃. Poměr hmotnosti ligandu a objemu třepané fáze byl 16,8 ml/g. Bylo třepáno po dobu 90 minut, při laboratorní teplotě 23 °C (nebylo termostatováno). Hranice detekce $D_{w,min} = 1,1$ ml/g.

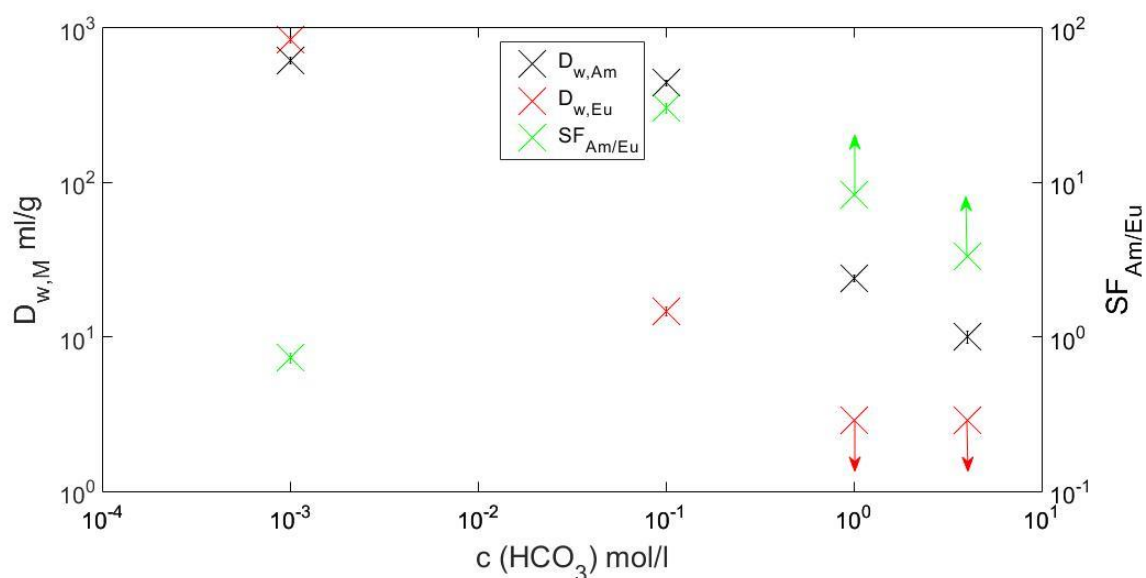
Z Obr. 18 je patrné, že nejvyšších hodnot dosahují rozdělovací poměry obou kovů při koncentraci kyseliny dusičné 0,001 M, $D_{w,Am} = 323 \pm 56$ ml/g a $D_{w,Cm} = 173 \pm 22$ ml/g. Dále je nutné poznamenat, že nejvyšší separační faktor dosahuje hodnot pouze $SF_{Am/Cm} = 2,7 \pm 0,5$ při koncentraci kyseliny dusičné 4 M. Fakt, že oba kovy jsou při koncentraci kyseliny dusičné 0,1 M navázány na ligand, resultuje v nižší rozdělovací poměr americia a curia než je limit detekce.



Obr. 18: Výsledky extrakce na pevné fázi Am(III) a Cm(III), získané z měření alfa rozpadu, v závislosti na koncentraci HNO₃. Poměr hmotnosti ligandu a objemu třepané fáze byl 16,8 ml/g. Bylo třepáno po dobu 90 minut, při laboratorní teplotě 23 °C (nebylo termostatováno). Hranice detekce $D_{w,min} = 2,2$ ml/g.

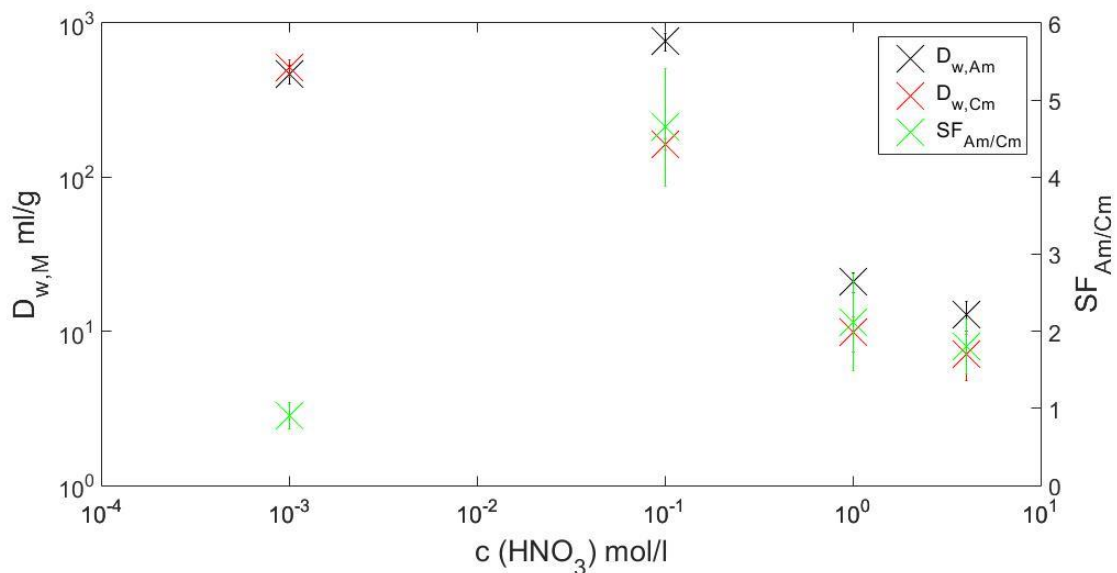
4.4 Extrakční vlastnosti Tetra-Hydroxy-Fenyl-BTPhen-SiO₂-Fe₂O₃

Z obr. 19 je patrné, že hmotnostní rozdělovací poměry obou kovů jsou nejvyšší při koncentraci kyseliny dusičné 0,001 M. S dalším nárůstem koncentrace kyseliny dusičné klesají rozdělovací poměry obou kovů. Při měření rozdělovacího poměru europia, při koncentraci kyseliny dusičné 1 M, resp. 4 M, byly vypočteny hodnoty nižší, než je detekční limit. Jiná situace nastává u americia, kde při koncentraci kyseliny dusičné 1 M, resp. 4 M jsou rozdělovací poměry $D_{w,Am} = 24 \pm 1$ ml/g, resp. $D_{w,Am} = 9,6 \pm 0,9$ ml/g.



Obr. 19: Výsledky extrakce na pevné fázi Am(III) a Eu(III), získané z měření gama rozpadu, v závislosti na koncentraci HNO₃. Poměr hmotnosti ligandu a objemu třepané fáze byl 44,8 ml/g. Bylo třepáno po dobu 90 minut, při laboratorní teplotě 23 °C (nebylo termostatováno). Hranice detekce $D_{w,min} = 2,9$ ml/g.

Z obr. 20 je patrné, že separační faktor nabývá nejvyšší hodnoty při koncentraci kyseliny dusičné 0,1 M, konkrétně hodnoty $SF_{Am/Cm} = 4,7 \pm 0,8$. Se změnou koncentrace kyseliny dusičné je patrný pokles rozdělovacích poměrů obou kovů (výjimkou je rozdělovací poměr europia při koncentraci kyseliny dusičné 0,001 M) i separačních faktorů.



Obr. 20: Výsledky extrakce na pevné fázi Am(III) a Cm(III), získané z měření alfa rozpadu, v závislosti na koncentraci HNO_3 . Poměr hmotnosti ligandu a objemu třepané fáze byl 44,8 ml/g. Bylo třepáno po dobu 90 minut, při laboratorní teplotě 23 °C (nebylo termostatováno).

5 Závěr

Pro Tetra-Hydroxy-Fenyl-BTPhen rozpuštěný v cyklohexanonu a oktanolu jsou charakteristické velmi nízké hodnoty veličin popisující extrakční systém v porovnání s ligandy uvedenými v podkapitole 2.5.1.

Pro Tetra-Hydroxy-Fenyl-BTPhen rozpuštěný v oktanolu je maximální $SF_{Am/Eu} > 10$ při extrakci z 0,1M HNO₃. Maximálního $SF_{Am/Cm} = 5,4 \pm 2,1$ je dosaženo při extrakci z 0,5M HNO₃.

Pro Tetra-Hydroxy-Fenyl-BTPhen rozpuštěný v cyklohexanonu je maximální $SF_{Am/Eu} = 26,1 \pm 2,1$ při nasycení 1M HNO₃. Nejvyšší hodnota $SF_{Am/Cm} = 2,1 \pm 0,3$ je při nasycení 4M HNO₃.

Naopak velmi slibné výsledky byly získány při extrakci na pevné fázi. Použité extrakční činidla byly Tetra-Hydroxy-Fenyl-BTPhen-SiO₂ a Tetra-Hydroxy-Fenyl-BTPhen-SiO₂-Fe₂O₃.

Při extrakci ligandem Tetra-Hydroxy-Fenyl-BTPhen-SiO₂ byly naměřeny vysoké rozdělovací poměry americia a europia. Ty dosahují nejvyšších hodnot $D_{w,Am} = 4883 \pm 974$ ml/g a $D_{w,Eu} = 630 \pm 51$ ml/g při koncentraci kyseliny dusičné 0,1 M. Pro možné budoucí využití jsou podstatné především $SF_{Am/Eu} 60 \pm 6$, resp. $SF_{Am/Eu} > 25,5$ při koncentraci kyseliny dusičné 1 M, resp. 4 M. Nejvyšší hodnota $SF_{Am/Cm} = 2,7 \pm 0,5$ je při koncentraci kyseliny dusičné 4 M.

Při extrakci pomocí Tetra-Hydroxy-Fenyl-BTPhenu-SiO₂-Fe₂O₃ je, stejně jako v minulém případě, nejdůležitějším faktem vysoký separační faktor $SF_{Am/Eu}$. Pro $SF_{Am/Cm}$ je nejvyšší hodnota $4,7 \pm 0,8$ při koncentraci kyseliny dusičné 0,1 M. $SF_{Am/Eu}$ při daných detekčních podmínkách nebylo možné přesně určit ve dvou případech, a to při koncentraci kyseliny dusičné 1 M, resp. 4 M, neboť rozdělovací poměry europia byly nižší než detekční limit. Osobně předpokládám, že separační faktory budou nabývat hodnot okolo 10².

Poděkování

Rád bych tímto způsobem poděkoval všem, kteří mi pomohli při přípravě bakalářské práce. Jmenovitě bych poděkoval především mému konzultantovi prof. Ing. Janu Johnovi, CSc a vedoucímu bakalářské práce RNDr. Ing. Petru Distlerovi 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, Ch. et al. Assessment of the environmental footprint of nuclear energy systems. Comparison between closed and open fuel cycles. *ENERGY*. 2014, (69), 199-211.
- [3] Technologie a bezpečnost. Skupina ČEZ [online]. [cit. 2017-06-22]. Dostupné z: <https://www.cez.cz/cs/vyroba-elektriny/jaderna-energetika/jaderne-elektrarny-cez/edu/technologie-a-zabezpeceni.html#p5>
- [4] CASHMORE, Roger et al. *Fuel cycle stewardship in a nuclear renaissance*. 2011. The Royal Society. ISBN 978-0-85403-891-6.
- [5] Mixed Oxide (MOX) Fuel. *World Nuclear Association* [online]. 2017 [cit. 2017-06-22]. Dostupné z: <http://www.world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/fuel-recycling/mixed-oxide-fuel-mox.aspx>
- [6] NARBUTT, Jerzy. *New trends in the reprocessing of spent nuclear fuel. Separation of minor actinides by solvent extraction*. 2016, (LXXI, 1).
- [7] The Nuclear Fuel Cycle. *World Nuclear Association* [online]. 2017 [cit. 2017-06-22]. Dostupné z: <http://www.world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/introduction/nuclear-fuel-cycle-overview.aspx>
- [8] *Status of minor actinide fuel development*. Vienna : International Atomic Energy Agency, 2009. ISBN 978-92-0-106909-2.
- [9] Production of minor actinides in thermal nuclear reactors and nonproliferation [online]. 2011 [cit. 2017-06-22]. Dostupné z: http://www.partnershipforglobalsecurityarchive.org/Documents/actinides_report1_eng.pdf
- [10] BRUNO, Jordi a Rodney C. EWING. Spent Nuclear Fuel. *Elements*. 2006, (2), 343-349.
- [11] AFSAR, Ashfaq et al. Exploring electronic effects on the partitioning of actinides(III) from lanthanides(III) using functionalised bis-triazinyl phenanthroline ligands. *CHEMICAL COMMUNICATIONS*. (49), 8534-8536.
- [12] EGBERG, C. et al. 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*. 2008, (96), 225-233.

- [13] NENOT, J. C. a J. W. STATHER. *The Toxicity of Plutonium, Americium and Curium*. Elsevier, 1979. ISBN 978-0-08-023440-3.
- [14] The Lund/LBNL Nuclear Data Search. *Nuclear Data etc.* [online]. 1998 [cit. 2017-06-25]. Dostupné z: <http://nucleardata.nuclear.lu.se/toi/>
- [15] STARÝ, Jiří, Miroslav KYRŠ a Milan MARHOL. *Separální metody v radiochemii*. 1975.
- [16] ŠNITA, Dalimil, Pavel HASAL a Igor SCHREIBER. *CHEMICKÉ INŽENÝRSTVÍ I*. Druhé, přepracované. Praha, 2005.
- [17] ZABUNOGLU, Okan H. a Ozdemir LEVENT. Purex co-processing of spent LWR fuels: comparative fuel cycle cost analyses. *ANNALS OF NUCLEAR ENERGY*. 2005, (32), 137-149.
- [18] PAIVA, A. P. a P. MALIK. 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*. 2004, (2), 485-496.
- [19] BAESTELÉ, L. H. et al. *STATUS AND ASSESSMENT REPORT ON ACTINIDE AND FISSION PRODUCT PARTITIONING AND TRANSMUTATION*. 1999.
- [20] Nukleares Recycling. In: *Wasserchemische Gesellschaft* [online]. [cit. 2017-06-23]. Dostupné z: <http://archiv.aktuelle-wochenschau.de/2010/w45/woche45.html>
- [21] MAGNUSSON, Daniel et al. Flow-sheet design for an innovative SANEX process using TODGA and SO₃-Ph-BTP. *ATALANTE 2012 INTERNATIONAL CONFERENCE ON NUCLEAR CHEMISTRY FOR SUSTAINABLE FUEL CYCLES*. 2012, (7), 245-250.
- [22] KAMIL, Záruba et al. *Analytická chemie 1. díl*. VŠCHT Praha, 2016.
- [23] MORSS, Lester R. et al. *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*. Springer Netherlands, 2006. ISBN 978-94-007-0210-3.
- [24] TAYLOR, Robin. *Reprocessing and Recycling of Spent Nuclear Fuel 1st Edition*. 2015. ISBN 9781782422174.
- [25] RETEGAN, T. et al. The behaviour of organic solvents containing C5-BTBP and CyMe₄-BTBP at low irradiation doses. *Radiochim. Acta*. 2007, (95), 637-642.
- [26] Nilsson, M., Andersson, S., Ekberg, C., Foreman, M. R. S., Hudson, M. J., Skarnemark, G. Inhibiting radiolysis of BTP molecules by addition of nitrobenzene. *Radiochim. Acta*. 2007, (94), 103.

- [27] EKBERG, Christian et al. Thermodynamics of Dissolution for Bis(triazine)–Bipyridine-Class Ligands in Different Diluents and Its Reflection on Extraction. *J. Chem. Eng. Data.* 2010, (55), 5133-5137.
- [28] HAMATA, Michael, ed. *Strategies and Tactics in Organic Synthesis.* 12. Elsevier, 2016. ISBN 978-0-08-100756-3.
- [29] SALVATORES, M. a G. PALMIOTTI. Radioactive waste partitioning and transmutation within advanced fuel cycles: Achievements and challenges. *PROGRESS IN PARTICLE AND NUCLEAR PHYSICS.* 2011, (1), 144-166.
- [30] *Implications of Partitioning and Transmutation in Radioactive Waste Management.* Technical Reports Series, 2004. ISBN ISBN:92-0-115104-7.
- [31] MANSUR, Louis K. et al. Materials needs for fusion, Generation IV fission reactors and spallation neutron sources - similarities and differences. *JOURNAL OF NUCLEAR MATERIALS.* 2004, (329), 166-172.
- [32] HILL, Clement et al. Study of the stability of BTP extractants under radiolysis. *GLOBAL.* 2005, (25).
- [33] LEWIS, Frank W. et al. BTBPs versus BTPHens: Some Reasons for Their Differences in Properties Concerning the Partitioning of Minor Actinides and the Advantages of BTPHens. *INORGANIC CHEMISTRY.* 2013, (9), 4993-5005.
- [34] AFSAR, Ashfaq. Utilizing electronic effects in the modulation of BTPhen ligands with respect to the partitioning of minor actinides from lanthanides. *CHEMICAL COMMUNICATIONS.* 2013, (76), 8534-8536.
- [35] ASFAR, Ashfaq et al. Effective separation of Am(III) and Eu(III) from HNO₃ solutions using CyMe₄-BTPhen-functionalized silica-coated magnetic nanoparticles. *CHEMICAL COMMUNICATIONS.* 2014, (95), 15082-15085.
- [36] HIGGINSON, Matthew A. et al. Synthesis of functionalised BTPhen derivatives - effects on solubility and americium extraction. *DALTON TRANSACTIONS.* 2015, (37), 16547-16552.
- [37] AFSAR, Asfaq et al. IMMOBILISATION OF PHENANTHROLINE-BIS TRIAZINE (C1-BTPHEN) ON MAGNETIC NANOPARTICLES FOR CO-EXTRACTION OF AMERICIUM(III) AND EUROPIUM(III). *HETEROCYCLES.* 2014, (1), 613-620.
- [38] *Separation nanotechnology of diethylenetriaminepentaacetic acid bonded magnetic nanoparticles for spent nuclear fuel.* 2013, (1), 124-132.
- [39] AFSAR, Ashfaq et al. Extraction of minor actinides, lanthanides and other fission products by silica-immobilized BTBP/BTPhen ligands. *Chem. Commun.* 2017, (53), 4010-4013.

7 Seznam obrázků

Obr. 1: Přibližné složení ozářeného jaderného paliva [4]	10
Obr. 2: Schéma jaderných reakcí následujících zachycení neutronu ^{235}U . [9]	10
Obr. 3: Schéma jaderných reakcí následujících zachycení neutronu ^{238}U . [9]	10
Obr. 4: Schéma jaderných reakcí následujících zachycení neutronu, resp. beta minus rozpad ^{241}Pu . [9]	11
Obr. 5: Studium radiotoxicity ozářeného jaderného paliva s použitím, resp. bez použití P&T v závislosti na čase [8]	12
Obr. 6: Princip kapalinové extrakce [16]	16
Obr. 7: Sled separačních metod, s přehledem, které prvky jsou během jednotlivých kroků separovány [20]	18
Obr. 8: Závislost procenta extrakce E na rozdělovacím poměru D [15]	19
Obr. 9: Jedny z prvních SANEX extrakčních činidel: aromatizovaná dithiofosforečná kyselina a alkylovaný bistriazinylpyridin	20
Obr. 10: Porovnání poměru štěpení/absorpce pro jednotlivé radionuklidy v PWR (Pressurized Water Reactor) a SFR (Sodium Fast Reactor) [29]	24
Obr. 11: Struktura ligandů $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$ a $\text{CyMe}_4\text{-BTPhen}$	25
Obr. 12: Graf závislosti stechiometrie C5-BTPhen a Lu v závislosti na zastoupení Lu [34].	26
Obr. 13: Výsledky kapalinové extrakce Am(III) a Eu(III)	31
Obr. 14: Výsledky kapalinové extrakce Am(III) a Cm(III)	32
Obr. 15: Výsledky kapalinové extrakce Am(III) a Eu(III).	33
Obr. 16: Výsledky kapalinové extrakce Am(III) a Cm(III)	34
Obr. 17: Výsledky extrakce na pevné fázi Am(III) a Eu(III)	35
Obr. 18: Výsledky extrakce na pevné fázi Am(III) a Cm(III)	36
Obr. 19: Výsledky extrakce na pevné fázi Am(III) a Eu(III)	37
Obr. 20: Výsledky extrakce na pevné fázi Am(III) a Cm(III)	38

8 Seznam tabulek

Tab. 1: Základní charakteristika radionuklidů ^{237}Np a ^{233}Pa [9]	13
Tab. 2: Základní charakteristika radionuklidu ^{241}Am [9]	14
Tab. 3: Základní charakteristika radionuklidů ^{243}Am a ^{239}Np [9]	14
Tab. 4: Základní charakteristika radionuklidů ^{242}Cm a ^{238}Pu [9]	14
Tab. 5: Základní charakteristika radionuklidu ^{244}Cm [9]	14
Tab. 6: Rozpustnost BTBP molekul v různých rozpouštědlech při třech různých teplotách [27]	22
Tab. A1: Výsledky kapalinové extrakce Am(III) a Eu(III)	47
Tab. A2: Výsledky kapalinové extrakce Am(III) a Cm(III)	47
Tab. A3: Výsledky kapalinové extrakce Am(III) a Eu(III)	47
Tab. A4: Výsledky kapalinové extrakce Am(III) a Cm(III)	48
Tab. A5: Výsledky extrakce na pevné fázi Am(III) a Eu(III)	48
Tab. A6: Výsledky extrakce na pevné fázi Am(III) a Cm(III)	48
Tab. A7: Výsledky extrakce na pevné fázi Am(III) a Eu(III)	48
Tab. A8: Výsledky extrakce na pevné fázi Am(III) a Cm(III)	49

9 Seznam zkratek a symbolů

An(III)	Trojmocné aktinoidy
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-fenanthrolin
D _M	Rozdělovací poměr
D _{w,M}	Rozdělovací poměr
DIAMEX	Diamide Extraction
EPF	Extrakce na pevné fázi
DMDBTDMA	Dimethyl-dibutyl-tetradecyl-malonamid
DMDOHEMA	Dimethyl-dioctyl-hexaethoxy-malonamid
K _D	Nernstova rozdělovací konstanta
Ln(III)	Trojmocné lanthanoidy
LWR	Light Water Reactor
MOX	Mixed Oxide
P&T	Partitioning and Transmutation
PUREX	Plutonium Uranium Redox Extraction
SANEX	Selective Actinoids Extraction
SF	Separční faktor
SFR	Sodium Fast Reactor
TBP	Tributyl fosfát
Terpy	2,2':6',2''-terpyridin
Tetra-Hydroxy-Fenyl-BTPhen-SiO ₂	Tetra-Hydroxy-Fenyl-BTPhen kovalentně vázaný na obalovou vrstvu SiO ₂ gelu
Tetra-Hydroxy-Fenyl-BTPhen-SiO ₂ -Fe ₂ O ₃	Tetra-Hydroxy-Fenyl-BTPhen kovalentně vázaný na obalovou vrstvu SiO ₂ gelu pokrývající magneticky aktivní jádro Fe ₂ O ₃

Příloha A

Data, ze kterých byly vyneseny grafy na Obr. 13 až

Obr. 20

Tab. A1: Výsledky kapalinové extrakce Am(III) a Eu(III), získané z měření gama rozpadu, v závislosti na koncentraci HNO₃. Extrakčním činidlem byl Tetra-Hydroxy-Fenyl-BTPhen rozpuštěný v oktanolu. Koncentrace extrakčního činidla v oktanolu byla 0,005 mol/l. Bylo třepáno po dobu 90 minut, při laboratorní teplotě 23 °C (nebylo termostatováno). Hranice detekce $D_{min} = 0,003$.

c (HCO ₃) [mol/l]	D_{Am}	D_{Eu}	$SF_{Am/Eu}$
0,001	0,329 ± 0,020	0,107 ± 0,009	3,1 ± 0,3
0,1	0,030 ± 0,004	< 0,003	> 10,0
0,5	0,019 ± 0,003	< 0,003	> 6,3
1	0,012 ± 0,003	< 0,003	> 4,0
4	0,008 ± 0,002	< 0,003	> 2,7

Tab. A2: Výsledky kapalinové extrakce Am(III) a Cm(III), získané z měření alfa rozpadu, v závislosti na koncentraci HNO₃. Extrakčním činidlem byl Tetra-Hydroxy-Fenyl-BTPhen rozpuštěný v oktanolu. Koncentrace extrakčního činidla v oktanolu byla 0,005 mol/l. Bylo třepáno po dobu 90 minut, při laboratorní teplotě 23 °C (nebylo termostatováno). Hranice detekce $D_{min} = 0,003$.

c (HCO ₃) [mol/l]	D_{Am}	D_{Cm}	$SF_{Am/Cm}$
0,001	0,290 ± 0,047	0,186 ± 0,015	1,6 ± 0,3
0,1	0,025 ± 0,007	0,016 ± 0,002	1,6 ± 0,5
0,5	0,032 ± 0,009	0,006 ± 0,002	5,4 ± 2,1
1	0,010 ± 0,006	< 0,003	> 3,3
4	0,010 ± 0,006	< 0,003	> 3,3

Tab. A3: Výsledky kapalinové extrakce Am(III) a Eu(III), získané z měření gama rozpadu, v závislosti na koncentraci HNO₃. Extrakčním činidlem byl Tetra-Hydroxy-Fenyl-BTPhen rozpuštěný v cyklohexanonu. Koncentrace extrakčního činidla v oktanolu byla 0,01 mol/l. Bylo třepáno po dobu 90 minut, při laboratorní teplotě 23 °C (nebylo termostatováno).

c (HCO ₃) [mol/l]	D_{Am}	D_{Eu}	$SF_{Am/Eu}$
0,001	0,478 ± 0,024	0,439 ± 0,022	1,1 ± 0,1
0,1	0,289 ± 0,016	0,087 ± 0,007	3,3 ± 0,3
0,5	1,394 ± 0,057	0,055 ± 0,004	25,5 ± 2,1
1	1,667 ± 0,072	0,064 ± 0,004	26,1 ± 2,1

Tab. A4: Výsledky kapalinové extrakce Am(III) a Cm(III), získané z měření alfa rozpadu, v závislosti na koncentraci HNO₃. Extrakčním činidlem byl Tetra-Hydroxy-Fenyl-BTPhen rozpuštěný v cyklohexanonu. Koncentrace extrakčního činidla v oktanolu byla 0,005 mol/l. Bylo třepáno po dobu 90 minut, při laboratorní teplotě 23 °C (nebylo termostatováno).

c (HCO ₃) mol/l	D_{Am}	D_{Cm}	$SF_{Am/Cm}$
0,001	0,363 ± 0,058	0,395 ± 0,070	0,9 ± 0,2
0,1	0,262 ± 0,042	0,254 ± 0,030	1,0 ± 0,2
0,5	1,430 ± 0,160	0,723 ± 0,063	2,0 ± 0,3
1	1,573 ± 0,172	0,737 ± 0,065	2,1 ± 0,3

Tab. A5: Výsledky extrakce na pevné fázi Am(III) a Eu(III), získané z měření gama rozpadu, v závislosti na koncentraci HNO₃. Poměr objemu třepané fáze a hmotnosti Tetra-Hydroxy-Fenyl-BTPhen-SiO₂ byl 16,8 ml/g. Bylo třepáno po dobu 90 minut, při laboratorní teplotě 23 °C (nebylo termostatováno). Hranice detekce $D_{w,min} = 1,1$ ml/g.

c (HCO ₃) [mol/l]	$D_{w,Am}$ [ml/g]	$D_{w,Eu}$ [ml/g]	$SF_{Am/Eu}$
0,001	94 ± 3	136 ± 5	0,7 ± 0,0
0,1	4883 ± 974	630 ± 51	7,8 ± 1,7
1	248 ± 12	4,1 ± 0,4	60 ± 6
4	28 ± 1	< 1,1	> 25,5

Tab. A6: Výsledky extrakce na pevné fázi Am(III) a Cm(III), získané z měření alfa rozpadu, v závislosti na koncentraci HNO₃. Poměr objemu třepané fáze a hmotnosti Tetra-Hydroxy-Fenyl-BTPhen-SiO₂ byl 16,8 ml/g. Bylo třepáno po dobu 90 minut, při laboratorní teplotě 23 °C (nebylo termostatováno). Hranice detekce $D_{w,min} = 2,2$ ml/g.

c (HCO ₃) [mol/l]	$D_{w,Am}$ [ml/g]	$D_{w,Cm}$ [ml/g]	$SF_{Am/Cm}$
0,001	323 ± 56	173 ± 22	1,9 ± 0,4
0,1	< 2,2	< 2,2	-
1	223 ± 30	87 ± 8	2,6 ± 0,4
4	27 ± 2	10 ± 1	2,7 ± 0,5

Tab. A7: Výsledky extrakce na pevné fázi Am(III) a Eu(III), získané z měření gama rozpadu, v závislosti na koncentraci HNO₃. Poměr objemu třepané fáze a hmotnosti Tetra-Hydroxy-Fenyl-BTPhen-SiO₂-Fe₂O₃ byl 44,8 ml/g. Bylo třepáno po dobu 90 minut, při laboratorní teplotě 23 °C (nebylo termostatováno). Hranice detekce $D_{w,min} = 2,9$ ml/g.

c (HCO ₃) [mol/l]	$D_{w,Am}$ [ml/g]	$D_{w,Eu}$ [ml/g]	$SF_{Am/Eu}$
0,001	614 ± 30	843 ± 47	0,7 ± 0,1
0,1	444 ± 18	14 ± 1	31,7 ± 2,4
1	24 ± 1	< 2,9	> 8,3
4	9,6 ± 0,9	< 2,9	> 3,3

Tab. A8: Výsledky extrakce na pevné fázi Am(III) a Cm(III), získané z měření alfa rozpadu, v závislosti na koncentraci HNO₃. Poměr objemu třepané fáze a hmotnosti Tetra-Hydroxy-Fenyl-BTPPhen-SiO₂-Fe₂O₃ byl 44,8 ml/g. Bylo třepáno po dobu 90 minut, při laboratorní teplotě 23 °C (nebylo termostatováno).

c (HCO ₃) [mol/l]	$D_{w,Am}$ [ml/g]	$D_{w,Cm}$ [ml/g]	$SF_{Am/Cm}$
0,001	466 ± 62	513 ± 163	0,9 ± 0,2
0,1	759 ± 98	163 ± 14	4,7 ± 0,8
1	21 ± 3	10 ± 3	2,1 ± 0,6
4	13 ± 3	7,1 ± 2,4	1,8 ± 0,4

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student: **Jan Šebesta**

Studijní program: Aplikace přírodních věd

Obor: Jaderná chemie

Název práce: **Separace minoritních aktinoidů a lanthanoidů s využitím N-donorových činidel**
(česky)

Název práce: Partitioning of Minor Actinoids and Lanthanoids by Using N-donor
(anglicky) Compounds

Pokyny pro vypracování:

1. Rešerše doporučené literatury a dalších zdrojů zaměřených na separaci aktinoidů a lanthanoidů a na extrakční metody vhodné pro jejich separaci.
říjen 2016 – březen 2017
2. Příprava praktické části – zavedení experimentů.
prosinec 2016 – leden 2017
3. Studium separace minoritních aktinoidů a lanthanoidů novými N-donorovými činidly.
leden – duben 2017
4. Analýza získaných výsledků, sepsání bakalářské práce.
květen – červen 2016

Doporučená literatura:

- [1] Rydberg, J., Cox, M., Musikas, C. & Choppin, G. R.: Solvent extraction principles and practice. Second edition, revised and expanded. New York, USA: Marcel Dekker, 2004, 750 str.
- [2] Panak, P., Geist, A.: Complexation and Extraction of Trivalent Actinides and Lanthanides. Chemical Reviews - American Chemical Society, 2013, Volume 113 (2), str. 1199–1236.

[3] Lewis, F. W. a kolektiv: BTBPs versus BTPHens: Some Reasons for Their Differences in Properties Concerning the Partitioning of Minor Actinides and the Advantages of BTPHens. *Inorg. Chem.*, 2013, 52 (9), str. 4993–5005.

Jméno a pracoviště vedoucího práce:

RNDr. Ing. Petr Distler, 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 bakalářské práce: 20. 10. 2016

Termín odevzdání bakalářské práce: 10. 7. 2017

Doba platnosti zadání je dva roky od data zadání.

prof. Ing. Jan John, CSc.


vedoucí katedry



prof. Ing. Igor Jex, DrSc.


děkan

V Praze dne: 20. 10. 2016