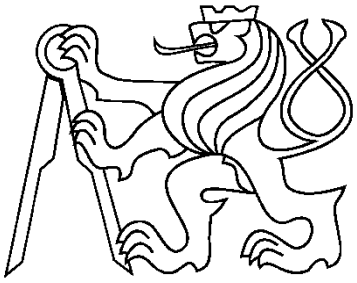
ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA JADERNÁ A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÁ

KATEDRA JADERNÉ CHEMIE

Obor: Jaderná chemie

VLASTNOSTI EXTRAKČNÍCH SYSTÉMŮ PRO SEPARACI MINORITNÍCH AKTINOIDŮ A LANTHANOIDŮ

Bakalářská práce



Autor: Ondřej Holas

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

Praha 2020

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma „Vlastnosti extrakčních systémů pro separaci minoritních aktinoidů a lanthanoidů“ vypracoval samostatně. Použitou literaturu a podkladové materiály uvádím v přiloženém seznamu literatury.

V Praze dne 13. srpna 2020 …….

Podpis

Poděkování:

Tímto bych chtěl poděkovat RNDr. Ing. Petru Distlerovi, Ph.D. et Ph.D., za vedení mé práce a za podnětné návrhy. Dále bych chtěl poděkovat paní Janě Steinerové za pomoc při měření vzorků.

Ondřej Holas

Název práce: Vlastnosti extrakčních systémů pro separaci minoritních aktinoidů a lanthanoidů

Autor: Ondřej Holas

Obor: Jaderná chemie

Druh práce: Bakalářská 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: Ve vyhořelém jaderném palivu se nachází mnoho radiotoxických prvků a část z nich má dlouhý poločas přeměny. To je příčinou dlouhodobého nebezpečí při jeho ukládání. Možností, jak toto nebezpečí eliminovat, je přepracování vyhořelého paliva. V rešeršní části práce je uvedena prvková charakterizace paliva, doplněná o možné separační procesy a nástin transmutačních procesů. V praktické části jsou zkoumány tři systémy pro separaci Am^{3+} od Eu^{3+} s využitím extrakčních činidel $CyMe_4$-BTPhen a $CyMe_4$-BTBP. Jejich charakteristika (vliv koncentrace extrakčního činidla, vliv rozpouštědla, vliv přítomnosti obou extrakčních činidel) je uvedena pomocí hodnot distribučních koeficientů, D, a separačních faktorů, $SF_{Am/Eu}$. U většiny vzorků třetího systému byl pozorován mírný synergický efekt, jehož interpretace však není jednoznačná vzhledem k chybě měření, tvorbě třetí fáze během třepání a řádově jiným hodnotám D pro testovaná extrakční činidla.

Klíčová slova: kapalinová extrakce, $CyMe_4$-BTPhen, $CyMe_4$-BTBP, synergický efekt

Title of Thesis: Properties of Extraction Systems for Minor Actinoids and Lanthanoids Partitioning

Author: Ondřej Holas

Department: Nuclear Chemistry

Type of Thesis: Bachelor Project

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

Supervisor specialist: prof. Ing. Jan John, CSc.

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

Abstract: In spent nuclear fuel there are many radiotoxic elements and one of them have long half-life. That is where the danger lies regarding its storage. An option to eliminate the danger is to reprocess the spent fuel. In research part of the thesis is listed the fuel element characteristic as well as various separation processes and transmutation processes. In practical part are studied three systems for separation Am(III) and Eu(III) using separating agents. Their characteristic (influence of oncentration of extracting agent, influence of solvent, influence of both extracting agents) is stated as a value of their Distribution coefficients D, and separation factors $SF_{Am/Eu}$. In most of the samples of the third system was observed a slight synergic effect. This can not be interpreted clearly taking into account measurement error, the creation of third phase whilst shaking and different values of D for the extracting agents.

Keywords: Liquid Extraction, $CyMe_4$-BTPhen, $CyMe_4$-BTBP, Synergic Effect

Obsah

Seznam zkratek 7

Úvod 9

Cíl práce 12

Teoretická část 13

Složení vyhořelého jaderného paliva 13

Transmutace 18

Separace uranu a plutonia 20

Separace aktinoidů spolu s lanthanoidy 25

Separace aktinoidů od lanthanoidů 28

Vzájemná separace aktinoidů mezi sebou 32

Alternativní procesy 33

Synergický efekt 36

Praktická část 41

Seznam chemikálií a přístrojů 41

Extrakční činidla a rozpouštědla 41

Veličiny popisující extrakci 41

Metodologie 44

Výsledky a diskuze 46

Závěr 63

Zdroje 64

Seznam zkratek

ADS	Accelerator Driven System
BTBP	6,6´-*bis*(5,6-dialkyl-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2´-bipyrimidin
BTP	2,6-*bis*(1,2,4-triazin-3-yl)pyridin
CMPO	oktyl-fenyl-(*N*,*N*-diisobutyl)acetamidylfosfanoxid
$CyMe_4$-BTBP	6,6′-*bis*(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzo-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2′-bipyridin
$CyMe_4$-BTP	2,6-*bis*(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-1,2,4-benzotriazin-3-yl)pyridin
$CyMe_4$-BTPhen	2,9-*bis*(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzo-1,2,4-triazin-3-yl)-1,10-fenanthrolin
D	Distribuční koeficient
DEHiBA	*N*,*N*-di(2-ethylhexyl)-2-isomáselnamid
DEHP	Bis(2-ethylhexyl)-ftalát
DIAMEX	DIAMide EXtraction
DMDBTDMA	*N*,*N*´-dimethyl-*N*,*N*´-dibutyl-2-tetradecyl-malonamid
DMDOHEMA	*N*,*N*´-dimethyl-*N*,*N*´-dioktyl-2-hexylethoxy-malonamid
DTPA	kyselina diethylentriaminpentaoctová
EDTA	kyselina etylendiamintetraoctová
GANEX	Group ActiNide EXtraction
HDEHP	di(2-ethylhexyl)hydrogenfosfát
HEDTA	kyselina hydroxyethylethylendiamintrioctová
HTP	2,4,6-trimethylnonan
IAEA	Mezinárodní agentura pro atomovou energii
MOX	Mixed Oxide fuel
PUREX	Plutonium Uranium Redox EXtraction
R	Aktivitní bilance
RBMK	Reaktor, kanálový reaktor velkého výkonu
SANEX	Selective ActiNide EXtraction
SEC	Synergický koeficient
SESAME	Selective Extraction of AMericium by Electrochemical method

SF	Separační faktor
TALSPEAK	Trivalent Actinide Lanthanide Separation by Phosphorus reagent Extraction from Aqueous Komplexes
TBP	TriButylFosfát
TODGA	*N,N,N´,N´*-tetraoktyldiglykolamid
TRPO	The Chinese TRi-alkyl Phospine Oxides process
TRUEX	Trans Uranium EXtraction
VVER	Vodo-vodní energetický reaktor

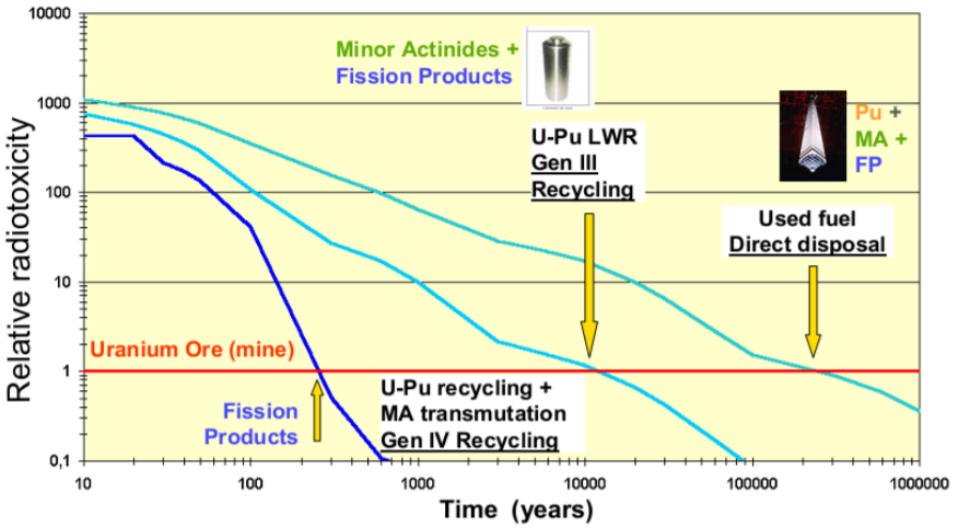
Úvod

První jaderná elektrárna vyrábějící elektrickou energii byla spuštěna v roce 1954 v ruském Obninsku (Obrázek 1). Od sedmdesátých let po devadesátá léta byl vývoj počtu jaderných reaktorů v čase víceméně lineární. Od té doby se počet funkčních jaderných reaktorů drží na zhruba 430 reaktorech. V současné době je v provozu 440 reaktorů vyrábějících elektrickou energii, z toho 109 je v EU (ty pokrývají čtvrtinu spotřeby) [Tiseo, 2020], [Drábová, 2019]. Od 70. let ušetřily jaderné elektrárny vypuštění 64 miliard tun oxidu uhličitého a tím zachránily hypotetických 1,84 milionu lidí před předčasnou smrtí. Při srovnání počtu úmrtí na jednotku vyrobené elektřiny vychází jaderná energie velmi dobře, a to včetně radiačních havárií. Větrné elektrárny jsou na tom skoro 2× hůře, fotovoltaické 5× hůře a uhelné elektrárny jsou na tom nejhůře. Jaderné elektrárny neprodukují během provozu žádné emise oxidu uhličitého a mohou vyrábět elektřinu až 93 % času (7 % je roční odstávka) [Muller, 2020]. Při započítání celého cyklu jaderné elektrárny vyprodukují zhruba stejné množství oxidu uhličitého (≈ 18 tun na 1 GWh) jako větrné elektrárny a jen třetinu toho co vyprodukují solární elektrárny. Oproti tomu uhelné elektrárny vyprodukují zhruba padesátkrát víc oxidu uhličitého (≈ 850 tun na 1 GWh). Kromě dalších aspektů vedou jaderné elektrárny například i v množství potřebného materiálu (betonu, oceli, skla a podobně) na jednotku energie [Nuclear Power in EU, 2020], [Nuclear, 2017].

Obrázek 1 První jaderný reaktor vyrábějící elektrickou energii v Obninsku (typ RBMK)

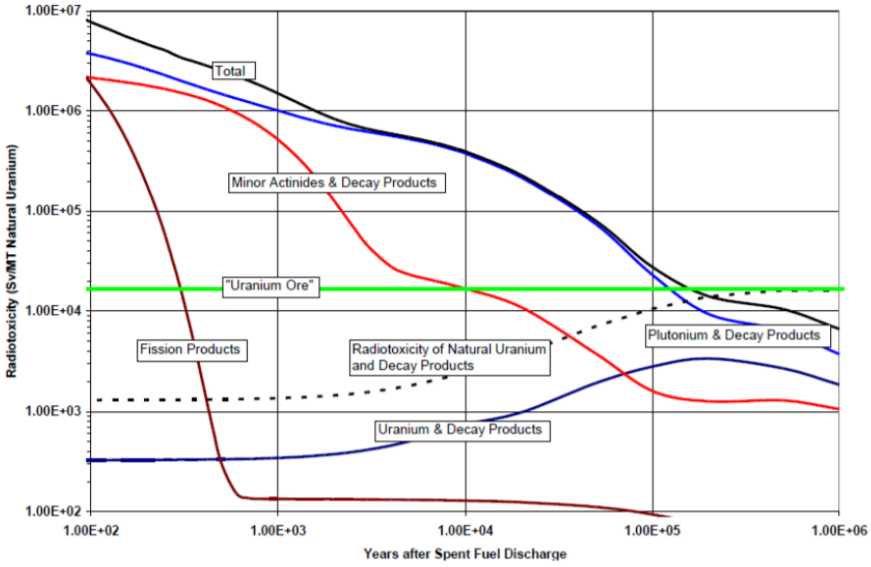
K nejzávažnějším nevýhodám jaderných elektráren patří produkce vyhořelého jaderného paliva. Vyhořelé palivo patří mezi nejjedovatější a pro život nejnebezpečnější substancí, kterou lidstvo zná. Od počátku jaderné energie bylo vyprodukováno 370 000 tun radioaktivního odpadu. V ČR bylo vyprodukováno přibližně 450 tun jaderného odpadu, z toho je 100 tun z jaderných elektráren a zbytek tvoří odpad ze zdravotnictví, výzkumu a podobně. Současná úložiště radioaktivních odpadů nejsou trvalá, vyžadují dohled kvůli údržbě a kontrole a nejsou odolná vůči zemětřesení nebo třeba ledovcové aktivitě, se kterou je třeba v dlouhodobém výhledu počítat [Trade-off, 2019]. Trvalé řešení vyžaduje hlubinné úložiště bez tektonické aktivity. V tomto případě dosáhne uložené vyhořelé palivo radiotoxicity srovnatelné s přírodním uranovou rudou až po stovkách tisíc let.

Lepší možností než palivo uskladnit je jeho přepracování, které ale není zatím ekonomicky výhodné. Přepracování nabízí mnoho výhod. K té největší patří výrazné snížení radiotoxicity, viz následující Graf 1. Při úplném přepracování, tedy odstranění všech aktinoidů, se výrazně zkrátí nutnost sledování vyhořelého paliva a palivo bude mít radiotoxicitu srovnatelnou s přírodním uranovou rudou už po stovkách let od uskladnění. V tomto případě je nepřesné tomu říkat palivo, protože z původního vyhořelého paliva zbydou jen štěpné produkty. Pokud je odstraněn z vyhořelého paliva jen uran a plutonium (tedy je použit jen proces PUREX), palivo bude mít radiotoxicitu srovnatelnou s přírodním uranovou rudou po desítkách tisíc let.



Graf 1 Vývoj radiotoxicity pro různě přepracovaná paliva

Další výhodou přepracování je možnost vytvoření nového paliva z vyhořelého. Takto lze udělat ze sedmi palivových kazet jednu novou kazetu paliva typu MOX. V následujícím Graf 2 lze vidět příspěvek jednotlivých skupin prvků k dlouhodobé radiotoxicitě, vyjádřen v sievertech na tunu počátečního uranové rudy při vyhoření 60 GWdní na tunu uranové rudy.



Graf 2 Vývoj příspěvků jednotlivých skupin prvků ve vyhořelém palivu

V grafu lze vidět, že dlouhodobými přispěvateli k radiotoxicitě jsou plutonium spolu s minoritními aktinoidy a jejich produkty přeměny. To je důvodem jejich separace, po které separaci jsou transmutovány. Oproti tomu štěpné produkty mají minimální příspěvek po tisícím roce od uskladnění na rozdíl od předešlých skupin prvků.

Jak bylo uvedeno, jaderné elektrárny disponují celou řadou výhod, ale i nevýhod v porovnání s ostatními zdroji pro výrobu elektrické energie. V bakalářské práci čtenáře postupně seznámím se složením vyhořelého jaderného paliva, vlastnostmi vybraných izotopů, extrakčních pocesů pro jejich separace a nakládání s nimi. V praktické části jsem se pokusil přispět k rozšíření znalostí o vlastnostech extrakčních systémů pro dělení americia (jako příklad minoritních aktinoidů) a europia (příklad lanthanoidů) se zaměřením na synergický efekt při použití dvou extrakčních činidel $CyMe_4$-BTPhen a $CyMe_4$-BTBP. Pokud se tato separace minoritních aktinoidů od lanthanoidů podaří jednoho dne úspěšně zvládnout, dopomůže to k uzavírání jaderného palivového cyklu, a tím se jaderná energetika může stát přívětivější k životnímu prostředí a zároveň může být i lépe vnímána veřejností.

Cíl práce

Cílem této práce v rámci teoretické části se naučit pracovat s českou i zahraniční literaturou a odbornými články a popsat aktuální stav jaderné energetiky s důrazem na charakterizaci vyhořelého jaderného paliva a možnosti nakládání s ním. Při řešení experimentální části se zdokonalit při práci v radiochemické laboratoři, ovládat měřicí přístroje, vyhodnocovat spektra a po vyhodnocení interpretovat získané výsledky. Konkrétním cílem experimentální části byla charakterizace extrakčních systémů pro separaci Am^{3+} od Eu^{3+} s využitím extrakčních činidel $CyMe_4$-BTBP a $CyMe_4$-BTPhen ve dvou vybraných rozpouštědlech z prostřední kyseliny dusičné a zjištění, zda existuje mezi těmito činidly synergický efekt.

Teoretická část

Cílem teoretické části je v první části seznámení se složením vyhořelého jaderného paliva se zaměřením na dlouhodobé radionuklidy. V další části je řešena problematika transmutace. Třetí část uvádí, jak se z vyhořelého jaderného paliva separují různé skupiny prvků se zaměřením na chemické hledisko těchto separací. V závěru je popsán synergický efekt.

Složení vyhořelého jaderného paliva

Štěpení ^{235}U tepelnými neutrony vytváří nové lehčí prvky. Ty se řadí mezi štěpné produkty (s, p, d prvky periodické soustavy prvků a lanthanoidy). Kromě štěpení se v palivu odehrává např. radiační záchyt neutronů na uranu 238, tím vznikají po β^- přeměně aktinoidy s protonovým číslem vyšším než uran (takzvaně transurany). Vyhořelé palivo tedy tvoří směs všech těchto prvků. V této směsi lze detekovat okolo 40 prvků periodické soustavy a některé radioizotopy prvků jsou velmi nebezpečné. Kromě aktivních produktů štěpení se v palivu vyskytují i neaktivní štěpné produkty. Těch je několikanásobně více než aktivních štěpných produktů.

Během prvních 20 let uskladnění jsou štěpné produkty radiotoxičtější než aktinoidy kvůli jejich velkému zastoupení. S výjimkou ^{99}Tc, ^{135}Cs, ^{129}I, ^{126}Sn se to ale po dvaceti letech mění, protože jejich příspěvek klesá z důvodu místo přeměny na základě jejich krátkého poločasu. Už po sto letech je příspěvek k radiotoxicitě od štěpných produktů jen 20 %, po 300 letech 0,35 %. Při bližším pohledu je radiotoxicita u štěpných produktů během prvních stovek let nejvýznamnější u ^{90}Sr a ^{137}Cs (jejich separací se sníží radiotoxicita až 100krát), poté převládají zmíněné dlouhodobé radionuklidy ^{99}Tc, ^{129}I, ^{93}Zr, (^{79}Se, ^{107}Pd, ^{135}Cs a ^{126}Sn). Radionuklidy uvedené v závorkách mají sice dlouhý poločas přeměny, ale nejsou tak nebezpečné z radiologického hlediska a jejich transmutaci brání jejich nízký účinný průřez nebo neoddělitelnost od ostatních izotopů.

Největšího snížení radiotoxicity vyhořelého paliva se ale dosáhne separací uranu, neptunia, plutonia, americia a curia. Poslední dva prvky se vyskytují v gramových množstvích. Množství dalších transuranů je malé a poločas přeměny těchto transuranů je krátký. S výjimkou ^{247}Bk je jejich poločas přeměny v řádu maximálně stovek let.

Teoreticky nejvyšší aktinoid, který může vzniknout, je fermium s protonovým číslem 100. Důvod je ten, že ani jeden izotop fermia se nerozpadá β^- rozpadem.

U jednotlivých radionuklidů se může dále v textu objevit pojem štěpný výtěžek a účinný průřez. Štěpný výtěžek je pravděpodobnost, že se z jednoho štěpení vytvoří tento nuklid (nebo nuklid z jeho izobarické řady). Nejvyšší štěpný výtěžek mají prvky s protonovým číslem mezi 35–45 a 51–62 (to odpovídá bromu–rhodiu a antimonu–samariu). Tedy když má nuklid štěpný výtěžek v blízkosti nebo v maximu, tak bude jeho výskyt daleko vyšší, oproti jiným nuklidům s nižším štěpným výtěžkem. Součet všech štěpných výtěžků dává 200 % (2 štěpné produkty). Mikroskopický účinný průřez (dále jen účinný průřez) udává, jak moc jde nuklid transmutovat pomocí záchytu neutronu. Účinný průřez je míra pravděpodobnosti nuklidu zachytit neutron s energií 0,025 eV s následnou deexcitací díky emisi gama záření pomocí nového jádra. Účinný průřez má jednotku cm^2, případně má alternativní jednotku barn, kde jeden barn odpovídá 10^{-24} cm^2.

Mezi významnější reakce patří kromě štěpení i záchyt neutronu na uranu. Kvůli tomu vznikne nový izotop uranu s nukleonovým číslem o jedno větší, který se rozpadá β^- přeměnou, zatímco ^{235}U i ^{238}U se přeměňují za uvolnění alfa částice. Tak vznikají prvky těžší než uran, kterým se říká transurany. Nejvýznamnějšími transurany jsou neptunium a plutonium. Ty samotné mají vliv na provoz reaktoru, protože ho svým štěpením ovlivňují. Ve vyhořelém palivu je množství vzniklého plutonia 1,1 % (počítáno s obohacením paliva na 4,13 %) [Gerasimov, 2005].

Následující informace o střednědobých a dlouhodobých radionuklidech pochází zejména z publikace [Gerasimov, 2005] a z dat z [Magill, 2018], ale mohou být doplněné i z další literatury doplněné ve zdrojích.

Střednědobé radionuklidy ($T_{1/2}$ pod 100 let)

Tyto radionuklidy mají výrazný efekt na chování (radiotoxicitu, vývin tepla atp.) během prvních desítek až stovek let od vyřazení paliva z provozu. V této kategorii se vyskytují převážně štěpné produkty.

^{90}Sr ($T_{1/2}$ = 28,9 r)

Mezi štěpnými produkty je ^{90}Sr společně s ^{137}Cs hlavním producentem tepla během prvních 300 let skladování paliva. Stroncium má vysoký štěpný výtěžek, ale velmi nízký účinný průřez pro záchyt neutronů. Proto se nevyplatí stroncium transmutovat, místo toho se uloží ve speciálních úložištích spolu s ^{137}Cs.

^{137}Cs ($T_{1/2}$ = 30,08 r)

^{137}Cs má velmi podobné vlastnosti jako ^{90}Sr. Navíc má jeden z největších štěpných výtěžků. Cesium se nevyplatí transmutovat, místo toho se uloží ve speciálních úložištích spolu se ^{90}Sr. Sloučeniny cesia jsou rozpustné ve vodě, tím pádem dobře migrují.

^{238}Pu ($T_{1/2}$ = 87,7 r)

Mezi aktinoidy vytváří během prvních 10 let skladování 30 % tepla. Je to štěpný materiál, který se využívá v reaktorech s palivem MOX. Využití má i v termočláncích (například u vesmírných sond).

^{244}Cm ($T_{1/2}$ = 18,11 r)

Mezi aktinoidy vytváří během prvních 10 let skladování 60 % tepla. Curium má v lidském těle kumulativní účinek. Tento izotop se ve vyhořelém palivu vyskytuje z 88 % oproti všem izotopům curia [Culbreth, 2002].

Dlouhodobé radionuklidy ($T_{1/2}$ nad 100 let)

Tyto radionuklidy udávají vlastnosti paliva při dlouhodobém skladování.

^{93}Zr ($T_{1/2}$ = 1,64×10^6 r)

I přes to, že se ^{93}Zr vyskytuje ve vyhořelém palivu jen ze 14 % oproti všem izotopům Zr, se štěpný výtěžek Zr jako prvku nachází v blízkosti maxima štěpného výtěžku. Kvůli

nemožnosti separace od ostatních izotopů a nízkému účinnému průřezu nejde efektivně transmutovat.

^{99}Tc ($T_{1/2} = 2{,}11\times10^5$ r)

Po uplynutí 1 000 let od uskladnění je společně s ^{126}Sn hlavním producentem tepla. Účinný průřez má desítky barnů. Štěpný výtěžek technecia je v blízkosti maxima, na tunu použitého paliva se vytvoří asi kilogram Tc. Výhodná je společná transmutace ^{99}Tc spolu s ^{129}I. Problematika transmutace je popsána níže.

^{126}Sn ($T_{1/2} = 1{,}98\times10^5$ r)

Po uplynutí 1 000 let od uskladnění je hlavním producentem tepla společně s ^{99}Tc. Sloučeniny cínu jsou rozpustné ve vodě. V poslední době se uvažuje o přidání tohoto izotopu do terčů v ADS zařízeních, ale kvůli nízkému účinnému průřezu nejde ^{126}Sn efektivně transmutovat.

^{129}I ($T_{1/2} = 1{,}57\times10^7$ r)

I přes malý štěpný výtěžek je to velmi toxický prvek kvůli metabolismu a zadržování jódu v těle. Zhruba 80 % veškerého vyprodukovaného jódu v reaktoru je ve formě tohoto radioizotopu. Účinný průřez se pohybuje v desítkách barnů, proto je poměrně snadné jód transmutovat. To se dělá společně s ^{99}Tc. Sloučeniny jódu jsou rozpustné ve vodě.

^{135}Cs ($T_{1/2} = 2{,}3\times10^6$ r)

Štěpný výtěžek ^{135}Cs se blíží maximu, přesto je ho ve vyhořelém palivu $10^6\times$ méně než ^{137}Cs. V podloží je cesium dobře difundující, protože sloučeniny cesia jsou dobře rozpustné ve vodě. Protože nejde ^{135}Cs efektivně separovat od ostatních izotopů a protože má nízký účinný průřez, nejde ho efektivně transmutovat.

^{240}Pu ($T_{1/2}$ = 6 561 r)

Mezi aktinoidy je hlavním producentem tepla po 3 000 letech od doby uskladnění paliva.

^{239}Pu ($T_{1/2} = 2{,}41 \times 10^4$ r)

Mezi 30 000 až 100 000 lety po uskladnění paliva generuje mezi aktinoidy nejvíce tepla.

^{237}Np ($T_{1/2} = 2{,}14 \times 10^6$ r)

Tento izotop má nejdelší poločas přeměny mezi izotopy neptunia.

^{241}Am ($T_{1/2}$ = 432,6 r)

Americium je hlavní producent tepla mezi aktinoidy od 100 let od skladování paliva. Tento izotop nacházel využití v detektorech kouře jako zdroj alfa částic.

Transmutace

Transmutace obecně je přeměna prvku na jiný. Jedná se o možný způsob, jak odstranit radionuklidy rychleji než se samy přemění. Vystavením radionuklidů toku neutronů lze transmutovat dlouhodobé radionuklidy na nové, většinou s výrazně kratším poločasem přeměny, nebo stabilní nuklidy. Lanthanoidy mají obecně velký účinný průřez pro záchyt neutronů.

Transmutace ^{99}Tc a ^{129}I

Při transmutaci v reaktoru nastává rozdíl mezi transmutací aktinoidů a ostatních štěpných produktů. Štěpné produkty jako Tc a I snižují reaktivitu reaktoru, protože u této reakce nevznikají nové neutrony, zatím co u aktinoidů mohou vznikat nové neutrony. Tento efekt u štěpných produktů sníží výkon reaktoru a je potřeba obohatit palivo na vyšší úroveň (je uvažována transmutace v klasických reaktorech). Existuje i možnost přidání Tc a I do absorpčních tyčí, závislost účinného průřezu na energii neutronů však není konstantní (podobně jako účinný průřez pro štěpení ^{235}U).

Zkoumá se i alternativní způsob k transmutaci, a to je vytvoření sloučenin technecia a jódu, které mají nízkou mobilitu v podloží. Přeměny Tc a I pomocí záchytu neutronu jsou v následujících rovnicích 1 a 2. Účinné průřezy jsou uvedeny v barnech. Hodnoty účinných průřezů platí pro tepelné neutrony s energií 0,0253 eV.

$$^{99}Tc \xrightarrow{(n,\gamma),\ \sigma = 22{,}8} {}^{100}Tc \xrightarrow{\beta^-,\ T = 15{,}8\ \mathrm{s}} {}^{100}Ru\ (\mathrm{stab.}) \qquad (1)$$

^{100}Ru, ^{101}Ru a ^{102}Ru mají nízké účinné průřezy (6, 5, respektive 1 barn), proto lze ruthenium považovat za finální produkt přeměny nepodléhající dalšímu neutronovému záchytu [Kloosterman, 1995], [Gerasimov].

$$^{129}I \xrightarrow{(n,\gamma),\ \sigma = 30{,}3} {}^{130}I \xrightarrow{\beta^-,\ T = 12{,}4\ h} {}^{130}Xe\ (\mathrm{stab.}) \qquad (2)$$

Transmutace aktinoidů

Transmutace štěpných produktů se výrazně liší od transmutace aktinoidů. Za hlavní rozdíl se považuje fakt, že štěpné produkty se transmutují na nové radionuklidy s krátkým poločasem, jejichž dceřiné produkty jsou typicky stabilní, zatímco aktinoidy jsou

transmutovány na jiné aktinoidy. Tyto nové aktinoidy se dále řízeně štěpí na štěpné produkty, u kterých radiotoxicita klesá. V mezifázi, která je tvořena jinými aktinoidy, se radiotoxicita zvyšuje.

Některé příklady jsou uvedeny v následujících rovnicích 3, 4 a 5. Konkurenční reakce jsou znázorněny pod šipkami. Účinné průřezy platí pro tepelné neutrony s energií 0,0253 eV a jsou uvedeny v barnech. Reakce ale obdobně probíhají i pro rychlé neutrony. Vzniklé ^{238}Pu se může použít pro výrobu termočlánků nebo se řízeně štěpit tepelnými neutrony ve směsném palivu MOX.

$$^{237}Np \xrightarrow{(n,\gamma),\,\sigma = 170} {}^{238}Np \xrightarrow{\beta^-,\,T = 2{,}1\ d} {}^{238}Pu \tag{3}$$

$$^{241}Am \xrightarrow{(n,\gamma),\,\sigma = 700} {}^{242}Am \xrightarrow[\sigma_f = 2100]{\beta^-,\,T\ = 16\ h} {}^{242}Cm \xrightarrow{\alpha,\,T = 162\ d} {}^{238}Pu \tag{4}$$

$$^{243}Am \xrightarrow{(n,\gamma),\,\sigma = 80} {}^{244}Am \xrightarrow[\sigma_f = 2200]{\beta^-,\,T = 10\ h} {}^{244}Cm \xrightarrow{\alpha,\,T = 118{,}1\ \mathrm{r}} {}^{240}Pu \tag{5}$$

Při transmutaci americia a curia se radiotoxicita vyšplhá na své maximum (kvůli ^{238}Pu) zhruba po roce ozařování neutronovým tokem 5×10^{13} cm^{-2}s^{-1}. Po roce ozařování se radiotoxicita snižuje [Gerasimov, 2005].

ADS

Accelerator Driven System je nejlepším řešením pro transmutace. U zrodu tohoto zařízení stál G. T. Seaborg. V té době však sloužilo toto zařízení k přesně opačnému účelu, tedy k produkci plutonia a tento pokus byl úspěšný. Systém se skládá z urychlovače (ať už lineárního, nebo kruhového) protonů urychlených až na energii GeV, které bombardují terč, jenž je složen z wolframu, tantalu nebo olova, případně může být použita kombinace těchto prvků. V terči dochází k tříštivým reakcím, při kterých se uvolní desítky neutronů. Díky tomu může ADS poskytnout více neutronů než kritické řetězové reaktory. Terč je obklopen štěpným materiálem (například ^{235}U) v podkritickém množství a materiálem, který je transmutován.

Terče můžou být v různém tvaru, a dokonce mohou být i v kapalném stavu. Jako chladivo systému se používají plyny nebo tekuté kovy, jako jsou například slitiny olova

a bizmutu. Toto chladivo se ale stává radioaktivním kvůli kontaminaci radionuklidy z reaktoru a tyto radionuklidy jsou jiné než ty, které se vyskytují v normálních reaktorech [Abderrahim, 2010].

Separace uranu a plutonia

Uran společně s plutoniem tvoří 96 % vyhořelého paliva. Jedním z důvodů separace uranu a plutonia je další využití jako paliva MOX (Mixed OXides).

PUREX

Plutonium Uranium Redox EXtraction je metoda k separaci uranu a plutonia z vyhořelého paliva. Účinnost separace uranu a plutonia je minimálně 99,9 %. Některé zdroje uvádějí separační faktor až 10^8, což odpovídá účinnosti (výtěžku) přes 99,99999 %. PUREX je využíván v průmyslovém měřítku ve Francii a Velké Británii [Modolo, 2012].

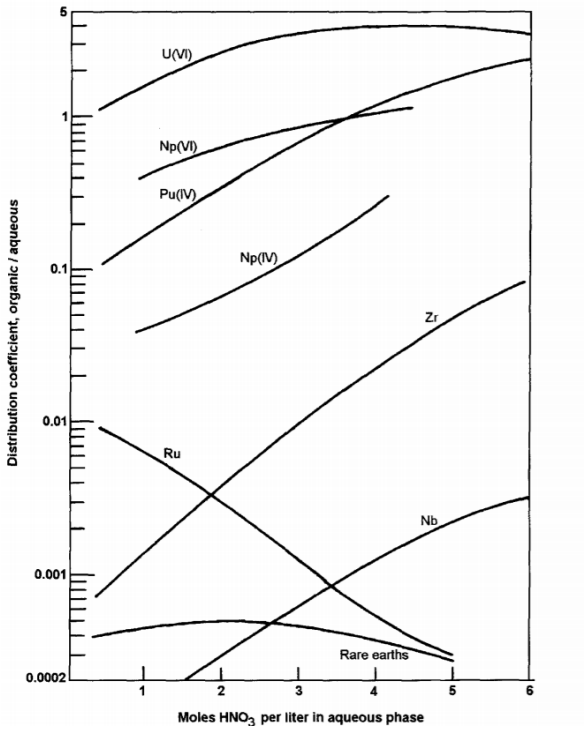
Fáze procesu probíhají následovně. Nejdříve se palivo namele na malé kousky, ty jsou následně rozpuštěny v horké kyselině dusičné o koncentraci 8-10 M. Nerozpuštěný zůstane jen zirkoniový obal paliva nebo ocel, případně malé množství ušlechtilých kovů. Při rozpouštění se všechen uran zoxiduje na dusičnan uranylu a všechno plutonium na dusičnan plutoničitý. Následně se roztok naředí, aby koncentrace kyseliny dusičné byla mezi 2 až 3 M. Spolu s tím je všechno plutonium upraveno do oxidačního stavu 4+ pomocí dusitanu sodného, dimeru oxidu dusičitého nebo hydroxylaminu, viz kapitola Chemie plutonia. Poté proběhne extrakce. Po extrakci se uran a plutonium dostanou zpátky do vodnaté fáze (scrubbing) pomocí roztoku uhličitanu sodného. Pro čištění uranu a plutonia se využívá krystalizace jejich dusičnanů. Pro převedení dusičnanů na oxidy jsou dusičnany zahřáty na vysokou teplotu s hydroxidem sodným. Tím vzniknou oxidy šestimocných kovů. Pro jejich převedení na čtyřmocné oxidy jsou tyto oxidy redukovány ve vodíkové atmosféře [Sood, 1996], [Tuset, 2019], [Enghusen, 1992], [Velavendan, 2013].

Metoda PUREX používá jako extrakční činidlo tributylfosfát (správně *tris*(butyl)ester fosfátu). Použití této látky je bezpečnější oproti REDOX procesu, organické látky méně těkají, a tak mají nižší bod samovznícení. Proces REDOX bude uveden později. Kyselina dusičná se recykluje pomocí destilace, což snižuje množství vyprodukovaných odpadů. Proces rozpouštění uranylových kationtů do organické fáze

se uskutečňuje pomocí vzniku látky, která chemicky připomíná hydráty solí, jen je místo vody vázaná na organický tributylfosfát. Výsledkem mísení je tedy bis(tributylfosfát) dusičnanu uranylu, viz následující rovnice 6.

$$UO_2^{2+} + 2NO_3^- + 2TBP \rightleftarrows UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP \tag{6}$$

Obdobná reakce probíhá s plutoničitými kationty, kde vzniká bis(tributylfosfát) dusičnanu plutoničitého. K přenosu do organické fáze přispívá i vysoká koncentrace kyseliny dusičné tlačící rovnováhu reakce směrem k produktům. Za nasycenou organickou fázi se považuje stav, kdy je v organické fázi složené z 30 objemových procent z tributylfosfátu a 70 objemových procent z alkanů (petrolej nebo dodekan) rozpuštěno 12,4 g uranu a 3,34 g plutonia na 100 ml organické fáze. Koncentrace tributylfosfátu je navržena tak, aby hustota organické fáze po nasycení uranem a plutoniem nepřesáhla hustotu vodné fáze [Gupta, 2003]. Přechod kovů do organické fáze je znázorněn v následujícím Graf 3. Distribuční koeficienty v závislosti na vyšší teplotě se pro U^{6+} zvyšují a pro Pu^{4+} se snižují, a to zejména za vyšších koncentrací kyseliny dusičné. Jiné formy uranu než je 6+ (ve formě UO_2^{2+}) nejsou extrahovatelné pomocí TBP.



Graf 3 Distribuční koeficienty látek v závislosti na koncentraci kys. dusičné při teplotě 25 °C, 80% nasycení uranem

Z Graf 3 vyplývá, že nejlépe se extrahuje uranový kation, poté plutoničitý kation s plutoniovým kationtem. Optimální koncentrace se nachází na koncentraci 3 molů kyseliny dusičné na litr. V rozpuštěném palivu je pár štěpných produktů, které dělají při extrakci potíže. Konkrétně jsou to ^{95}Zr, ^{95}Nb, ^{103}Ru a ^{106}Ru. Hlavním důvodem extrakce Zr a Nb je jejich komplexace s produkty radiolýzy a hydrolýzy TBP (například mono- a di- butyl ester kyseliny fosforečné, kyselina fosforečná, butanol) a jiných látek v organické fázi (například alkyl-nitráty, nitroalkany, karbonyly, estery, alkoholy, karboxylové kyseliny a pomocí sekundárních reakcí různé povrchově aktivní látky, kompletační činidla, emulgátory). Zjištění důvodu spoluúčasti ruthenia komplikuje množství jeho chemických sloučenin (komplexy s ligandy NO_3^-, NO_2^-, OH^- a H_2O) a jejich pomalé přeměny. S odkazem na rozpouštění paliva v horké kyselině dusičné zůstane 30 až 50 % všeho ruthenia nerozpuštěno. Dalšími problémovými prvky jsou Tc a I. Technecium katalyzuje rozklad hydrazinu. Ten je použit při následných reakcích. Jód se při rozpouštění paliva zredukuje na elementární jód, který sublimuje obzvlášť v horké kyselině dusičné. Takto unikne 99 % jódu. Zbytek zůstane rozpuštěn ve formě jodičnanu.

Tímto způsobem se tedy oddělí uran a plutonium od zbytku paliva. Vzájemné oddělení uranu od plutonia zajišťuje významný rozdíl v distribučním koeficientu mezi U^{6+} a Pu^{3+} ($D_{Pu^{3+}}$ je v řádu setin), takže se plutonium převede do oxidačního čísla 3+, viz kapitola Chemie plutonia [Irish, 1957].

Určitými změnami lze separovat i neptunium. Neptunium se vyskytuje v rafinátu hlavně jako Np^{5+} a v této formě nejde do TBP extrahovat. Oproti tomu ve formě Np^{6+} je dobře extrahovatelné, ale v Np^{4+} jen mírně. Neptunium je oxidováno pomocí kyseliny dusičné, jak je uvedeno v následující reakci 7.

$$2NpO_2^+ + HNO_3 + 2H^+ \rightleftharpoons 2NpO_2^{2+} + HNO_2 + H_2O \qquad (7)$$

Jedná se o jednu z nejsložitějších reakcí při zpracování paliva. Zásadní vliv má koncentrace kyseliny dusité. Pro konverzi plutonia zpátky na neextraktibilní Np^{5+} bylo objeveno redukční činidlo butyraldehyd (butanal), který selektivně redukuje jen Np a neredukuje Pu^{4+} na Pu^{3+}. Díky tomu se daří odstranit z rafinátu přes 99 % Np.

Neptunium může být následně uchováváno ve formě oxidů neptunia. Pro trvalé uskladnění se neptunium může smísit se synroc-em (směs zirkonolitu, hollanditu a perowskitu). Ten je oproti sklu (vitrifikaci) méně rozpustný ve vodě. Třetí možnost je zamíchání plutonia do keramického terče vhodného k ozařování například v ADS zařízeních. Nebo také bývají tyto terče uskladněny, dokud nebude jejich transmutace v budoucnu výhodnější. Všechny tyto postupy se aplikují nejen na neptunium, ale i na všechny transurany [Chen, 2017], [Sood, 1996].

Proces PUREX není do dnešní doby vyzkoumán do finální podoby, stále se vyvíjí, například v oblasti snižování odpadů, zjednodušení procesů a podobně.

Existuje i alternativní proces zvaný REDOX, který ale používá jiná činidla. Jako činidla v procesu REDOX používají 4-methylpentan-2-on (methylisobutylketon, hexon) a dusičnan hlinitý. Mimo REDOX existoval proces BUTEX, který využíval etherové sloučeniny a byl používán v britském Windscale (dnes Sellafield) [Kok, 2009], [Sood, 1996], [IAEA, 2004].

Chemie plutonia

Cílem je převedení plutonia do oxidačního stavu 4+, který je nejlépe extrahovatelný. Ze šestimocného plutonia vznikne čtyřmocné podle následující reakce 8, ta probíhá při teplotě 50 °C. Reakce je velmi rychlá.

$$PuO_2^{2+} + NO_2^- + 2H^+ \rightarrow Pu^{4+} + NO_3^- + H_2O \quad (8)$$

Dusitanové anionty mohou být přidány pomocí dusitanu sodného nebo jako dimer plynného oxidu dusičitého nebo pomocí hydroxylaminu. Oxid dusičitý v reakcích s vodou vytvoří kyselinu dusičnou a kyselinu dusitou. Poslední studie ukazují, že jde dosáhnout plutoničitých kationtů i pomocí elektrochemie.

Plutonité kationty reagují s dusitanovými anionty, které jsou v této reakci oxidačním činidlem, protože se redukují až na plynný dusík podle následující reakce 9.

$$6Pu^{3+} + 2NO_2^- + 8H^+ \rightarrow 6Pu^{4+} + N_2 + 4H_2O \quad (9)$$

Použití dusitanových aniontů na místě oxidačního činidla není obvyklé, přesto se pro tuto reakci hodí, protože oxidují plutonium jen do oxidačního čísla 4+.

Pro oddělení plutonia od uranu je nutné převést plutonium opět do oxidačního stavu 3+, které na rozdíl od uranu nepřechází při extrakci do organické fáze. Tím je docíleno následující reakce 10.

$$Pu^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow Pu^{3+} + Fe^{3+} \quad (10)$$

Tato reakce proběhne téměř okamžitě. Při reakci je ale potřeba přidat kyselinu amidosulfanovou (NH_2HSO_3), která vychytává stopy dusitanových aniontů, se kterými vytvoří plynný dusík, vodu a kyselinu sírovou. Kdyby amidosulfanové anionty nebyly přidány, dusitanové anionty by oxidovaly železnaté kationty místo plutoničitých kationtů. Při tom je ale nutno kontrolovat množství síranových aniontů, jež v nadbytku tvoří sírany plutonia. Tyto sírany jsou neextrahovatelné, tím by se tedy narušil celý proces.

Předchůdcem PUREXu byl proces na bázi fosforečnanu bizmutitého. Ten byl vyvinut v USA během studené války pro separaci plutonia z paliva pro výrobu jaderných zbraní. Proces extrahoval jen plutonium a pouze ve formě plutoničitého kationtu [Irish, 1957], [Sood, 1996].

Palivo MOX

Ochuzený uran spolu s plutoniem, získaným třeba v procesu PUREX se může použít pro výrobu paliva MOX (Mixed OXides). V Česku toto palivo není používáno, přesto ale celosvětově tvoří 5 % veškerého paliva. V Evropě je lídrem Francie, která ročně vyprodukuje 124 tun paliva MOX. Přidání štěpitelného plutonia do paliva je jednodušší a levnější (a bude ještě víc do budoucna) než obohacování uranu.

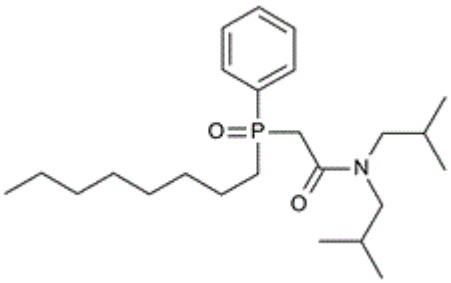
Stojí za zmínku, že štěpné produkty plutonia se lehce liší od štěpných produktů uranu, a to zvýšením dolního píku v grafu závislosti štěpného výtěžku na hmotnostním čísle. Obsah plutonia v palivu MOX bývá 10 %, ale může sahat až ke 30 %. V rychlých množinových reaktorech obsahuje 30 až 50 % palivových proutků palivo MOX [Puchnar, 2016], [IAEA, 2004].

Separace aktinoidů spolu s lanthanoidy

Důvodem separace lanthanoidů je jejich vysoký účinný průřez bránící transmutaci aktinoidů v jejich směsi. Na rozdíl od procesu PUREX je separace všech minoritních aktinoidů z vodné fáze, která zbyla z PUREXu, ve stádiu výzkumu. Této vodnaté fázi se říká rafinát. Na výzkumu separace aktinoidů spolu s lanthanoidy se podílejí Čína, Indie, Francie, Japonsko, USA a některé další země. Mezi nejvíce zkoumané procesy patří DIDPA, TRUEX, TRPO a DIAMEX. TRUEX a DIAMEX jsou zkoumány mimo jiné v EU a oba mají slibnou účinnost separace.

TRUEX

TRans Uranium EXtraction byl vyvinut v USA (kvůli velkému hromadění transuranů v dobách studené války) a dnes je zkoumán v Itálii, Japonsku, Rusku a USA. Jako extrakční činidlo používá CMPO (oktyl-fenyl-(*N*,*N*-diisobutyl)acetamidylfosfanoxid) (Obrázek 2) spolu s TBP. Toto činidlo je velmi efektivní pro extrakce troj-, čtyř- a šestimocných aktinoidů a lanthanoidů. Výhody procesu jsou extrakce solí aktinoidů (a lanthanoidů) přímo z kyselého roztoku (1 až 3 M koncentrace HNO_3) a dobrá znalost procesu v průmyslovém měřítku a to celosvětově. Nevýhody jsou použití vysokých koncentrací tributylfosfátu, který se tentokrát používá jako látka zabraňující tvoření třetí fáze, poměrně nízká efektivita separace iontů kovu z organické fáze do vodné (tento proces se označuje jako stripping) a čištění rozpouštědla. Při strippingu se využívá malé koncentrace HNO_3, redukčního činidla a komplexačního činidla. Proto stripping probíhá ve třech krocích, v prvním se odseparují trojmocné aktinoidy (Am a Cm) v 0,05 M HNO_3, ve druhém kroku čtyřmocné (Pu a Np) v 0,05 M HNO_3 spolu s 0,05 M HF nebo kyselině šťavelové a v posledním U^{6+} (pokud je přítomen) a TcO_4^- v roztoku Na_2CO_3 [IAEA, 2004], [Kok, 2009], [Horwitz, 2007].

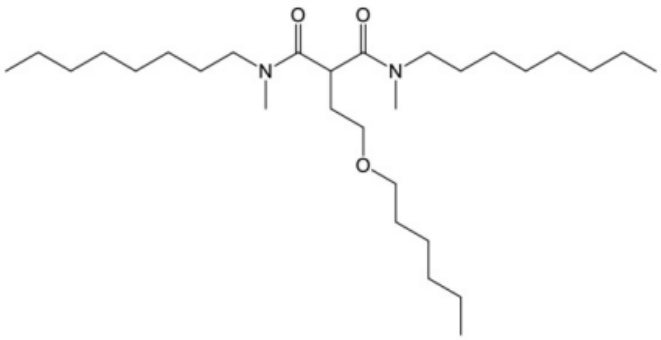


Obrázek 2 CMPO

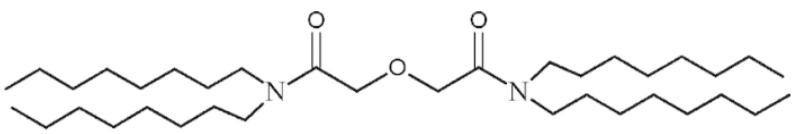
DIAMEX

DIAMide EXtraction je metoda k separaci americia, curia a lanthanoidů. Proces byl vyvinut ve Francii, dnes je zkoumán ve státech EU, Indii, Japonsku a USA. Za extrakční činidlo nejčastěji používá *N,N´*-dimethyl-*N,N´*-dioktyl-2-hexylethoxy-malonamid (DMDOHEMA). Kromě tohoto činidla bylo ve výzkumu mnoho dalších činidel, například *N,N´*-dimethyl-*N,N´*-dibutyl-2-tetradecyl-malonamid (DMDBTDMA) (Obrázek 3). Kromě činidla je v organické fázi ještě 2,4,6-trimethylnonan (HTP), které plní úlohu rozpouštědla spolu s kyselinou šťavelovou, která brání ko-extrakci zirkonia, molybdenu a platiny. Tato kyselina se ze stejného důvodu přidává i u jiných procesů.

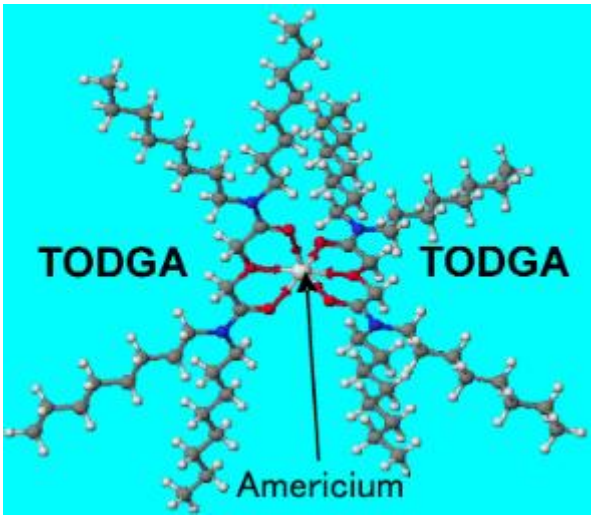
Výhodou procesu je, že je možná separace aktinoidů (popřípadě lanthanoidů) přímo z kyselého roztoku, a kromě toho je proces vyzkoušen v průmyslovém měřítku ve Francii. Další přínos je ten, že všechen odpad obsahuje jen čtyři základní organické prvky, proto může být odpad spálen, tím pádem nevzniká žádný pevný odpad. Proces má vysoké distribuční koeficienty, okolo 200 pro lanthanoidy a více jak 300 pro aktinoidy. V Japonsku se testuje použití *N,N,N´,N´*-tetraoktyldiglykolamidu (TODGA) (Obrázek 4 a Obrázek 5) v TBP místo DMDOHEMA. TODGA má tři donorová místa pro vytvoření komplexní vazby, a proto má větší afinitu k aktinoidům s oxidačním číslem 3+ [McLachlan, 2016], [Modolo, 2012].



Obrázek 3 DMDOHEMA



Obrázek 4 TODGA



Obrázek 5 Komplex TODGA s Am

TRPO

The Chinese TRi-alkyl Phospine Oxides je metoda vyvinutá v Číně a zkoumaná taktéž v Číně a v Indii. Extrakční činidla jsou trialkyl deriváty fosfanoxidu O=P(R,R´,R´´), kde R mají čtyři až osm uhlíků. Nejčastěji jde o trioktylfosfanoxid, podobně jako u procesu TRUEX. Proces byl opět prověřen v průmyslovém měřítku. Nevýhodou je, že je potřeba zvýšit pH roztoku a použití koncentrované kyseliny dusičné pro přechod lanthanoidů a aktinoidů z organické fáze do vodné. Přidání kyseliny komplikuje následné separace aktinoidů a lanthanoidů mezi sebou [IAEA, 2004], [Sood, 1996].

Porovnání procesů

Kromě zřejmého porovnávání účinnosti separace je důležité vzít v úvahu množství vyprodukovaného sekundárního odpadu. Nejlepší účinnost separace a výtěžky vykazují DIAMEX a TRPO. DIAMEX má výhodu, že se oproti TRPO nemusí měnit pH vodné fáze. V porovnání DIAMEXu s TRUEXem jsou diamidy lehce syntetizovatelné a jdou dobře čistit. Také jsou levnější a jdou zničit pomocí termolýzy v přítomnosti vody. DIAMEX se jeví jako nevhodnější možnost. Tudíž nejlepší zpracování paliva je pomocí PUREXu, DIAMEXu [IAEA, 2004], [Sood, 1996].

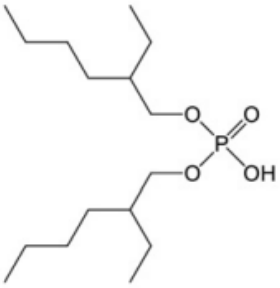
Separace aktinoidů od lanthanoidů

Když už je oddělena směs aktinoidů a lanthanoidů od uranu, plutonia a štěpných produktů, je dalším krokem jejich vzájemné oddělení. Jak již bylo zmíněno, lanthanoidy se separují od aktinoidů z důvodu jejich vysokého účinného průřezu, který brání transmutaci aktinoidů v případné směsi. Kvůli chemické podobnosti lanthanoidů a aktinoidů je jejich separace obtížná a je k ní potřeba vysoce selektivní extrakční činidlo na bázi dusíku, síry nebo chloru. Tyto prvky snáz interagují s trojmocnými aktinoidy než s lanthanoidy [Bhattacharyya, 2019].

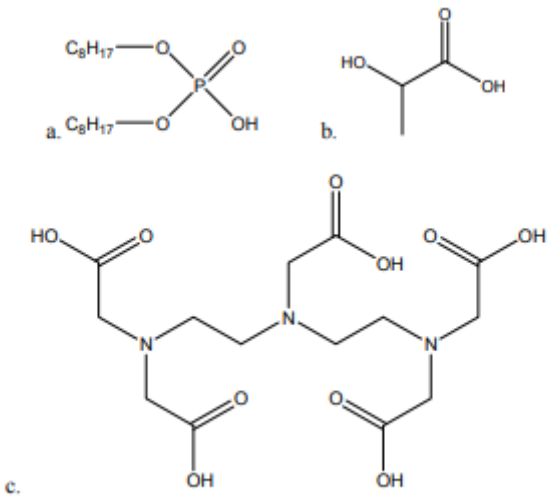
V literatuře je popsáno spoustu látek, které mají separační vlastnosti, ale jejich efektivita není vysoká. Většina látek, které i vykazují vysokou efektivitu, buď není vhodná pro rafináty po PUREXu nebo DIAMEXu, nebo vytváří další sekundární odpady. Momentálně se proto zkoumají procesy SAMEX, ALINA, BTP-proces a proces na bázi Cyamex 301 [Modolo, 2012].

TALSPEAK

Trivalent Actinide Lanthanide Separation by Phosphorus reagent Extraction from Aqueous Komplexes byl vyvinut v USA, následně byl adaptován ve Švédsku jako CTH proces. Jako extrakční činidlo používá HDEHP (di(2-ethylhexyl)hydrogenfosfát) (Obrázek 6). To extrahuje aktinoidy i lanthanoidy do organické fáze. Následně je do nové vodné fáze přidána kyselina mléčná (oObrázek 7) spolu s DTPA (kyselina diethylentriaminpentaoctová) (oObrázek 7). Tyto dvě kyseliny jsou selektivní pro aktinoidy, které vychytají z organické fáze, ve které zůstanou jen lanthanoidy. Výhodami jsou bohaté celosvětové zkušenosti s tímto procesem a dobrá účinnost procesu. Mezi hlavní nevýhody patří nutnost upravení pH vodného roztoku, limitující množství iontů kovů ve fázích a problematické čištění organické fáze. V Indii je zkoumáno použití podobného činidla HDEHPu, což také ukazuje dobré oddělení lanthanoidů a aktinoidů. Nevýhody se od HDEHPu neliší [IAEA, 2004].



Obrázek 6 HDEHP



Obrázek 7 HDEHP (a), kyselina mléčná (b), DTPA (c)

SANEX

Selective ActiNide EXtraction je zkoumán v EU, Číně a Indii. Proces separuje minoritní aktinoidy od lanthanoidů. Proces byl také testován v průmyslovém měřítku a vykázal dobré výsledky – separační faktory jsou v řádu tisíců pro americium a curium při jejich dělení od lanthanoidů. Nevýhodou je nutnost upravit pH do rozmezí 3 až 5, což se v průmyslovém měřítku dělá obtížně. Dalším handicapem je náročné čištění organické fáze. V Indii se používá perspektivní spojení derivátů S=P(SH,R,R´) spolu s 2,2´-bipyridinem. V EU na začátku výzkumu bylo zkoumáno extrakční činidlo BTP (2,6-*bis*(5,6-dialkyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridin) (Obrázek 8). BTP však významně podléhá radiolýze a hydrolýze. Z tohoto důvodu se používají jeho deriváty, které tento efekt potlačují [Ekberg, 2008]. V Německu využívají n-propyl-BTP, který vykazuje slibné výsledky a odolává hydrolýze a radiolýze. Ve Francii se zkoumá použití derivátů 1,3,5-triazinu spolu s kyselinou oktanovou [Modolo, 2012], [Kondé, 2016].

Bylo zjištěno, že přidání skupiny $CyMe_4$ do struktury molekuly zlepšuje odolnost proti radiolýze a hydrolýze. Proto se zkoumá také použití $CyMe_4$-BTP (2,6-*bis*(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-1,2,4-benzotriazin-3-yl)pyridin) (Obrázek 9). U tohoto činidla se vyskytuje zajímavý efekt, a to takový, že extrakční činidlo je tak dobře vázáno s aktinoidy, že jejich zpětné vyloučení (stripping) do nové (čisté) vodnaté fáze je téměř nemožné (separační faktory

v oktan-1-olu má v řádech tisíců pro aktinoidy) a tento jev se vyskytuje i u jiných sloučenin [Hudson, 2006], [Foreman, 2006].

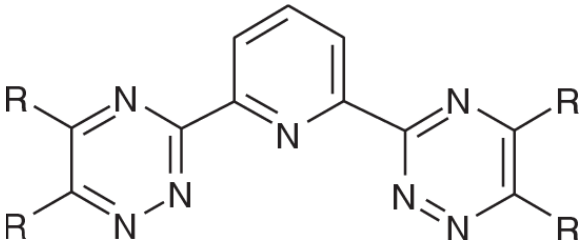
Na základě BTP bylo vyvinuto extrakční činidlo 6,6´-*bis*(5,6-dialkyl-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2´-bipyrimidin (BTBP) (Obrázek 10), které má o jeden aromatický kruh víc než BTP a umožňuje stripping. Tato látka vykazuje dobré extrakční výsledky, které byly demonstrovány v praxi. Nevýhodou této látky je její různá stabilita v závislosti na dávkách různých typů záření. Pro gama záření a pro dávky až v řádů kGy vykazuje dobrou stabilitu v cyklohexanonu a hexanolu. Kvůli většímu počtu uhlíků v molekule je BTBP více nepolární než BTP, tím pádem je míň selektivní pro aktinoidy [Hill, 2007].

Jak již bylo zmíněno, přidáním skupiny $CyMe_4$ se zlepšuje odolnost proti radiolýze a hydrolýze, proto byla vytvořena látka $CyMe_4$-BTBP (6,6′-*bis*(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzo-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2′-bipyridin) (Obrázek 11). Kromě BTP se i tato činidlo bere jako referenční pro extrakci aktinoidů v procesu SANEX od lanthanoidů. $CyMe_4$-BTBP je velmi rezistentní - neztrácí extrakční schopnost ani při vysoké absorbované dávce záření (zkoumáno při 20 kGy v hexanolu). Distribuční koeficienty pro americium má okolo jedné, separační faktor oproti europiu má 140 (při použití 1 M kyseliny dusičné a 10 mM $CyMe_4$-BTBP ve směsi TPH:oktan-1-ol 1:1 objemově). Nejlepších výsledků bylo dosaženo při použití systému obsahující 10 mM $CyMe_4$-BTBP s 25 mM DMDOHEMA v oktan-1-olu. Distribuční koeficient pro americium je okolo desíti a separační faktor je 120, ale rovnováhy bylo dosaženo už po pěti minutách míchání. Testuje se i použití $CyMe_4$-BTBP ve směsi s TODGA. $CyMe_4$-BTBP tvoří komplexy s aktinoidy a kyselinou dusičnou v poměru 2:1:3, zatímco s většinou lanthanoidů tvoří komplexy v poměru jen 1:1. Tyto poměry jsou ale závislé na koncentracích. Hlavní nevýhodou $CyMe_4$-BTBP je právě pomalá kinetika [Ekberg, 2008], [Retegan, 2012], [Modolo,2012].

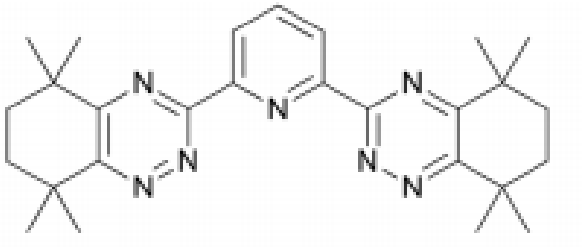
Další sloučeninou, která stojí za pozornost, je 2,9-*bis*(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzo-1,2,4-triazin-3-yl)-1,10-fenanthrolin ($CyMe_4$-BTPhen) (Obrázek 11). Výhodu má v existenci jen jedné pseudoizomerie, zatímco $CyMe_4$-BTBP může mít dvě (rotace kolem σ vazby, která je mezi dvěma pyridiny). Tato schopnost negativně ovlivňuje kinetiku a termodynamiku reakce.

$CyMe_4$-BTPhen vykazuje ještě lepší efektivitu než předchozí $CyMe_4$-BTBP, distribuční koeficient se pro $CyMe_4$-BTPhen pohybuje okolo 17 a separační faktor okolo 250

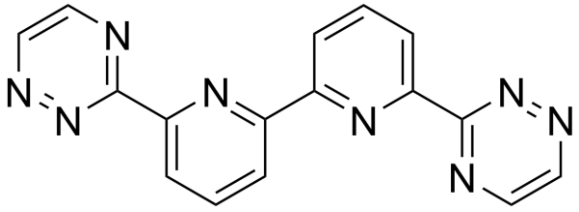
pro rozpouštědlo oktan-1-ol a 1 M HNO_3. Hlavní výhodou $CyMe_4$-BTPhen oproti $CyMe_4$-BTBP je rychlejší rychlost reakcí. Naneštěstí je této sloučeniny projevuje stejný efekt jako u $CyMe_4$-BTP - moc vysoké distribuční koeficienty bránící strippingu. Proto se zkoumá použití jiných rozpouštědel, než je oktan-1-ol [Panak, 2013].



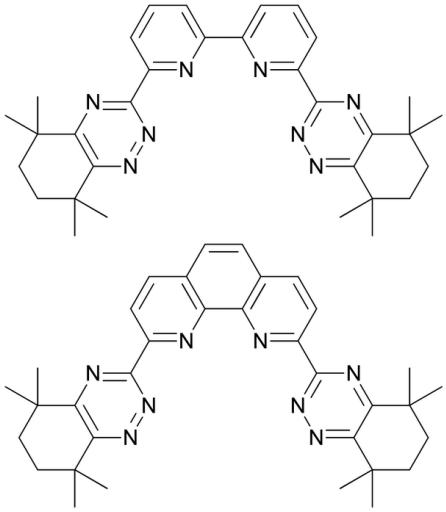
Obrázek 8 BTP



Obrázek 9 $CyMe_4$-BTP



Obrázek 10 trans BTBP



Obrázek 11 $CyMe_4$-BTBP (nahoře) a $CyMe_4$-BTPhen (dole)

Vzájemná separace aktinoidů mezi sebou

Vzájemná separace aktinoidů mezi sebou je ještě náročnější úkol než oddělení lanthanoidů od aktinoidů. V principu jde aktinoidy transmutovat společně, neoddělené v ADS, viz kapitola o ADS. Práce s aktinoidy je oproti práci s jinými prvky jedna z nejnáročnějších, například kvůli jejich vysoké aktivitě, zahřívání v důsledku rozpadu a kvůli emisi neutronů. Z tohoto důvodu se s nimi pracuje ve speciálních horkých komorách s dálkovým řízením, chlazením a stíněním proti neutronům.

Nejlepší výsledky v oblasti vzájemné separace vykazuje rozdílnost oxidačních čísel transuranů. Tento jev vychází z toho, že aktinoidy od thoria po uran se chemicky podobají prvkům nad nimi, tedy hafnia až wolframu. Chemické chování americia a curia se podobá lanthanoidům. Kromě rozdílnosti oxidačních čísel jde použít k separaci nerozpustnost některých jejich sloučenin. V následující Tabulka 1 jsou uvedeny nejběžnější oxidační čísla aktinoidů.

Tabulka 1 Nejběžnější oxidační čísla aktinoidů

	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
1+															
2+															
3+															
4+															
5+															
6+															
7+															

I jiné transurany jsou štěpné materiály (například neptunium, plutonium, americium a curium, zbytek se vyskytuje v nedostatečných množstvích, i přestože jsou štěpitelné). Některé dokonce více než samotný ^{235}U. Nejlépe štěpitelnými jsou ^{236}Np, ^{238}Pu, ^{243}Cm, ^{247}Cm. Z tohoto důvodu musí být při separaci těchto prvků kladen ještě větší důraz na bezpečnost a dohled mezinárodních agentur (například IAEA – Mezinárodní agentura pro atomovou energii) [Modolo, 2012].

SESAME

Selective Extraction of AMericium by Electrochemical method je metoda založená na oxidaci americia na oxidační číslo 6+ nebo 5+, zatímco curium zůstane v přirozeném oxidačním čísle 3+, což dovoluje vzájemnou separaci těchto dvou prvků. Ve Francii se používá při oxidaci elektrolýza a katalyzátory. Americium, které zůstalo v oxidačním čísle 3+, je extrahováno do organické fáze obsahující například tributylfosfát. Během více jak dvacetiletého výzkumu se podařilo separovat kilogramová množství. Nevýhodu má tento proces v tvorbě sekundárních odpadů a také v tom, že americium v oxidačním čísle 5+ je poměrně nestabilní (disproporcionuje na oxidační stavy 3+ a dva stavy 6+). V Japonsku oxidují americium pomocí peroxodisíranu amonného. K extrakci americia se opět používá tributylfosfát [IAEA, 2004].

Vysrážení americia s oxidačním číslem 5+

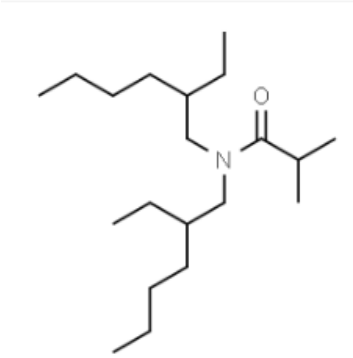
Vysrážení americia v oxidačním čísle 5+ je jedna z nejstarších metod pro separaci americia od curia, objevená v šedesátých letech minulého století v USA. Dnes je zkoumána v Japonsku spolu s předchozí metodou založenou na rozdílnosti oxidačních čísel. Nejdříve se americium chemicky, například ozonem nebo elektrolýzou, zoxiduje do oxidačního stavu 5+. Do roztoku se přidá uhličitan draselný, aby měl roztok koncentraci uhličitanu 2 M. Zde se americium 5+ vysráží v podobě krystalických hydrátů $K_5AmO_2(CO_3)_3$ a $K_3AmO_2(CO_3)_2$. Nevýhodami jsou ztráty (nízký výtěžek) a vznik sekundárních odpadů [IAEA, 2004].

Alternativní procesy

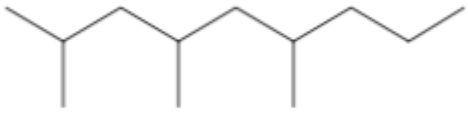
GANEX

Group ActiNide EXtraction je alternativní proces, kde se v prvním kroku rozpustí vyhořelé palivo v kyselině dusičné. Z této směsi se vyextrahuje uran pomocí *N*,*N*-di(2-ethylhexyl)-2-isomáselnamidu (DEHiBA) (Obrázek 12) v 2,4,6-trimethylnonanu (HTP) (Obrázek 13). DEHiBA je speciálně selektivní jen pro uran. Následná separace aktinoidů je adaptace DIAMEXu spolu se SANEXem. Nejdříve se aktinoidy separují do organické fáze spolu s lanthanoidy, ve které je extrakční činidlo *N*,*N*´-dimethyl-*N*,*N*´-dioktyl-hexylethoxy-malonamid (DMDOHEMA) (Obrázek 3) spolu s HDEHP (Obrázek 6) v HTP. Z této organické fáze se vyextrahují aktinoidy (Np, Pu, Am, Cm) pomocí 2-hydroxyethylethylendiamintrioctové kyseliny (HEDTA) spolu s kyselinou

citrónovou v pH = 3. HEDTA je EDTA bez jednoho oxo-kyslíku na karboxylové skupině. Lanthanoidy přejdou z organické fáze do vodné pomocí kyseliny dusičné o koncentraci 1 M. Proces byl opět testován v průmyslovém měřítku [Miguirditchian, 2008].



Obrázek 12 DEHiBA



Obrázek 13 HTP

Bezvodé procesy

Myšlenka zpracovávat palivo bez použití vody byla už od počátku technologií zpracování. Byl udělán široký výzkum, ale jen tři procesy by mohly dosáhnout průmyslového měřítka. Je to proces na základě sublimace fluoridů, pyrochemické zpracování a proces solného cyklu. Každý z nich řeší některé problémy související s vodnatým zpracováním.

Proces na základě sublimace fluoridů dokáže snadno odseparovat uran v podobě UF_6, ale získávání plutonia je velmi problematické kvůli nestabilitě PuF_6 při procesních teplotách a radiační zátěži.

Pyrochemický proces spoléhá na reakce v roztavených solích. Ty jsou vhodné, pokud je vyhořelé palivo ve formě soli nebo kovu. Navíc jsou tyto roztavené soli, jako jsou například Mg-Zn nebo Mg-Cu, vysoce korozivní a vyžadují speciální odolná kovová zařízení,

jako jsou technologické nádoby, potrubí a míchačky usazenin. Pyrochemický proces je znovu zkoumán ve spojitosti s novým typem reaktoru – integrální rychlý reaktor.

Proces solného cyklu spočívá v selektivním rozpouštění uranylu a plutonylu v chloridu sodno-draselném. Následně se kovy redukují na katodě. Při tomto zpracování se uran a plutonium znečistí chloridy, které významně přesáhnou limit pro chloridy, jenž je maximálně 10 ppm [Sood, 1996], [Amamoto, 2004], [Benedict, 1960].

Synergický efekt

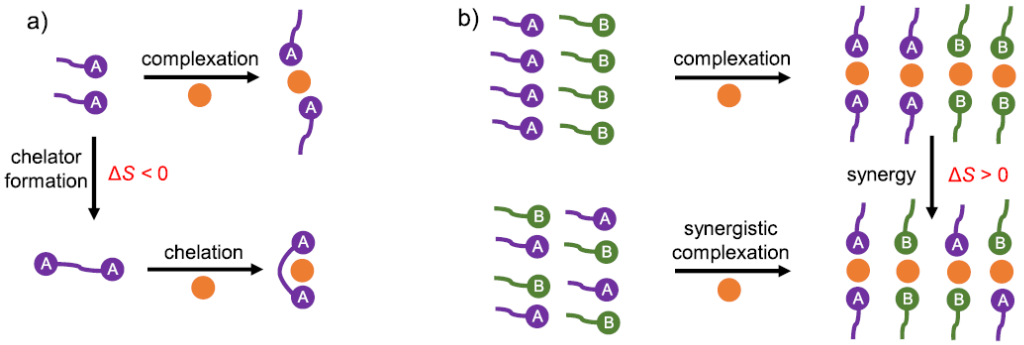
V kapalinových extrakcích je vylepšení extrakčních vlastností, konkrétně pomocí synergického efektu, velmi důležitým a studovaným jevem. Chápání a kontrolování těchto interakcí je klíčové pro efektivitu separace. V současné době je studováno spoustu aspektů tohoto efektu například ve spojitosti s termodynamickými aktivitami látek - je pozorována korelace mezi tvorbou aduktů (produkt reakce při smísení dvou látek) a aktivitními koeficienty. Fyzikálně-chemické vlastnosti rozpouštědla ovlivní distribuční koeficienty a rovnovážné konstanty reakcí v organické fázi, protože termodynamické aktivitní koeficienty jsou velmi citlivé na povahu a složení rozpouštědla. Při studiu tohoto synergického vlivu je potřeba ponechat konstantní pH, teplotu, čas třepání atp. a měnit jen koncentrace extrakčních činidel, případně vliv rozpouštědel [Zhao, 2014].

Při studiu synergického vlivu je potřeba ponechat konstantní pH, rozpouštědlo, teplotu, čas třepání atp. a měnit jen koncentrace extrakčních činidel. Vždy ale platí, že celková koncentrace extrakčních činidel v organické fázi je zachována. Pokud jsou tyto podmínky dodrženy, je možné ze znalostí hodnot distribučních poměrů D dopočítat synergický koeficient SEC podle rovnice 11 kde D_{mix} je hodnota distribučního poměru ve směsi činidel A a B, D_{A} je hodnota pouze pro činidlo A, analogicky D_{B} je hodnota pouze pro extrakční činidlo B. Pokud je hodnota SEC vyšší než jedna, hovoříme o synergii, pokud je nižší než jedna, jedná se o negativní efekt činidel.

$$SEC = \frac{D_{mix}}{D_A + D_B} \tag{11}$$

Při extrakci se může uplatnit např. efekt chelatace nebo komplexace, jak je znázorněno na Obrázku 12. Chelatace zlepšuje komplexaci, protože stojí za snížením entropie volných extrakčních činidel. Jinými slovy, extrakční činidla mají nižší entropii, když se nacházejí v jedné chelatační molekule a tak je pro ně snazší udělat v tomto stavu komplex. To je znázorněno na Obrázek 14 a). Naopak synergický efekt zlepšuje extrakci jednoduše proto, že mohou být zformovány směsné komplexy. Toto je znázorněno na Obrázek 14 b). Pokud není mezi extrakčními činidlo synergický efekt, vytváří se jen komplexy AA a BB. Pokud je efekt přítomen, pak mohou vznikat komplexy AA, BB a AB. Tudíž entropie spojená s extrakcí kovu se zvýší, protože se teď vytvoří tři možnosti formování komplexů. Jednoduše

řečeno, když má kov více možností, jak udělat nějaký komplex, tak tím více si nějakou možnost vybere.



Obrázek 14 Synergický efekt z pohledu entropie

Pro lepší pochopení bude nyní princip synergie demonstrován na obecném příkladě [Narayanan, 1983]. Při extrakci nastává v roztoku mnoho rovnováh, ty jsou obsaženy v následujících rovnicích 12 až 17. Cílem zmiňování těchto rovnováh je, že v kapalinové extrakci dochází k mnoho dějům a jedná se o složitý systém. Přitom je $x+$ oxidační číslo kovu M, HA_{aq} značí ligand s odštěpitelným protonem ve vodné fázi, HA_{org} je ligand v organické fázi, a S pomocný ligand. Ka je disociační konstanta, ta určuje poměr mezi disociovaným ligandem a vodíkovým protonem (tedy ne všechny ligandy jsou schopny kompletace), β_n je konstanta stability komplexu ligandu s kovem (ne všechen kov je kompletován). Dalšími konstantami charakterizující rovnováhu jsou konstanty popisující koordinační obal kovu K_H a K_S a spolu s rovnovážnými konstantami přechodů kovů a ligandů do organické fáze P_{HA} a P_{MA}. (tedy ligandy a kovy jsou rozděleny mezi vodnou a organickou fázi).

$$HA_{aq} \overset{P_{HA}}{\rightleftharpoons} HA_{org} \tag{12}$$

$$HA_{aq} \overset{Ka}{\rightleftharpoons} H^+_{aq} + A^-_{aq} \tag{13}$$

$$M^{x+}_{aq} + nA^-_{aq} \overset{\beta_n}{\rightleftharpoons} MA^{(x-n)+}_{n,aq} \tag{14}$$

$$MA_{n,aq} \overset{P_{MA}}{\rightleftharpoons} MA_{n,org} \tag{15}$$

$$MA_{n,org} + yHA_{org} \overset{K_H}{\rightleftharpoons} MA_n \cdot yHA \tag{16}$$

$$MA_{n,org} + zS_{org} \overset{K_S}{\rightleftharpoons} MA_n \cdot zH \tag{17}$$

Obecně při kapalinových extrakcích se kovy vyskytují ve vodné fázi ve formě kationtů. Pro zachování nábojů se musí při přechodech kovů do organické fáze uvolnit do vodné fáze vodíkové kationty (a tím se změní pH vodné fáze) (rovnice 18) nebo se můžou kovy přejít do organické fáze ve formě neutrálních solí (například rovnice 6).

$$M_{aq}^{x+} + xHA_{org} \rightleftarrows MA_{x,org} + xH_{aq}^{+} \tag{18}$$

Oproti tomu se v synergické extrakci připojí pomocný ligand, viz rovnice 19.

$$M_{aq}^{x+} + xHA_{org} + nS_{org} \rightleftarrows MA_xS_{n,org} + xH^{+} \tag{19}$$

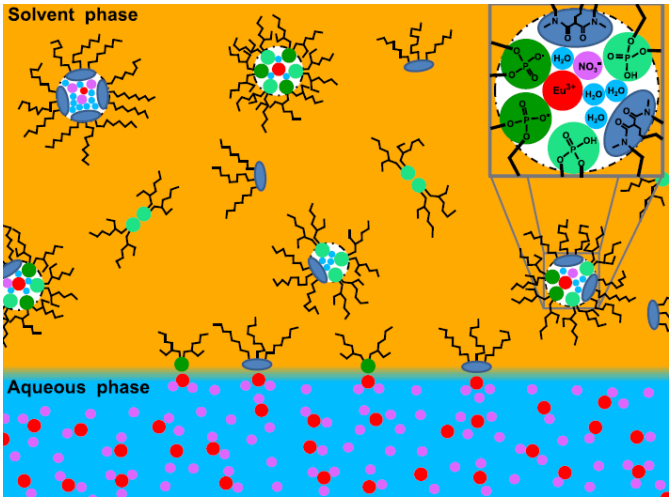
Druhý bude příklad synergie v již zmíněných extrakčních systémech DIAMEX, GANEX (a EXAM) používají v organické fázi DMDOHEMA (≈ 0,6 M) s HDEHP (≈ 0,3 M) v HTP [Muller, 2017]. V kyselém prostředí o koncentraci c(HNO_3) > 3 M přecházejí podle očekávání lanthanoidy a aktinoidy do organické fáze. Aktinoidy jdou strippovat do vodnaté fáze pomocí selektivního komplexačního činidla za pH ≈ 3, zatímco lanthanoidy zůstanou v organické fázi. Některá činidla tvoří jednomolekulové adukty, jiná vícemolekulové adukty a tato závislost se může měnit s různou koncentrací rozpouštědel. Za hlavní příčinu efektu se považuje zvýšení hydrofóbního charakteru iontů kovů. To může být způsobeno tím, že první činidlo vytlačí vodu z okolí kovu tedy z hydratačního obalu. Druhé činidlo nahradí první, obalí ion a vytvoří jeho koordinační slupku. Je známo, že HDEHP tvoří s ionty kovů (lanthanoidů a aktinoidů) adukty $Ln(DEHP)_3(HDEHP)_3$ a DMDOHEMA tvoří $Ln(NO_3)_3(DMDOHEMA)_x(H_2O)_y$. Na jeden ion kovu připadají průměrně dvě až čtyři molekuly DMDOHEMA s ohledem na teplotu, pH, koncentraci iontů a tak podobně. Určení přesných poměrů a stechiometrie všech látek je v tomto případě znemožněno shlukováním. HDEHP způsobuje, že ion přejde do organické fáze bez vody a bez dusičnanového aniontu tím, že předá do vodnaté fáze tři protony. DMDOHEMA odstraní koordinační slupku iontu

z HDEHDPu za vzniku nehydratovaného smíšeného komplexu. Nadbytek DMDOHEMA nahrazujícího HDEDHP způsobí, že DMDOHEMA vytvoří pouze jednu vazbu s iontem, což zapříčiní větší stabilitu komplexu a extraktibilitu bez nutnosti zvyšování koordinačního čísla.

Synergie je tedy způsobena přítomností obou extrakčních činidel v komplexu, kde DMDOHEMA vytlačuje HDEHP, který vytlačuje vodu, a dusičnanový aniont, který brání napojení DODHEMA. Jinými slovy, když je DODHEMA samotná, koextrahuje i vodu a dusičnanové anionty, čemuž se tak neděje v přítomnosti HDEHPu. Nevýhodou je, že tento proces byl studován ve stabilním stavu pH = 3, zatímco v reálném rafinátu je pH daleko nižší (kyselejší), což způsobuje vnikání dusičnanových aniontů do koordinační slupky iontu kovu.

Dalším z parametrů ovlivňující synergický efekt je poloměr iontů kovů. Kovy s menšími poloměry mají nižší koordinační číslo, proto jsou obaleny menším počtem molekul extrakčních činidel a díky tomu se u nich nemusí projevit synergický efekt v takové míře [Tong, 2013].

V kapalinové extrakci je přenos iontu kovu do organické fáze doprovázen uspořádání organických molekul do pravidelných tvarů. I přes význam tohoto jevu pro extrakce, tak není tento jev zcela objasněn. Příklad takového uspořádání je zobrazen na obrázku 15 [Špadina, 2019].



Obrázek 15 Synergický efekt

Závěrem je možné říci, že smícháním dvou extrakčních činidel může dojít ke zlepšení efektivity separace, ale i k větší selektivitě. Při tomto efektu má zásadní vliv volba

organického rozpouštědla. Ne vždy je ale synergický efekt prospěšný, protože tento efekt může fungovat s látkami, které se do organické fáze nemají dostat. Cílem je využití synergického efektu pro zvýšení extrakčních vlastností látky, které potřebuje, na rozdíl od ostatních látek.

Praktická část

Seznam chemikálií a přístrojů

$CyMe_4$-BTPhen	Technocomm Ltd	čistota 98+ %
$CyMe_4$-BTBP	Technocomm Ltd	čistota 98+ %
Oktan-1-ol pro HPLC	Sigma-Aldrich	čistota 99+ %
Cylkohexanon	Sigma-Aldrich	čistota 99+ %
Kyselina dusičná	Lach-Ner	koncentrace 65 %
zásobní roztok ^{241}Am	Isotope Products Cesio s.r.o. Praha	
zásobní roztok ^{152}Eu	REu-2, Polatom	

Gamma spektrometr	EG&G Ortec s PGT HPGe detektorem
Třepačka	Heidolph Multi REAX
Centrifuga	Merci s.r.o.
Váhy	Anselma-Industrie (SA210D)

Extrakční činidla a rozpouštědla

Jednou z nejslibnějších skupin extrakčních činidel jsou pro separaci aktinoidů od lanthanoidů v dnešní době deriváty BTBP používané v procesu SANEX. Za extrakční činidla v experimentální části byla vybrána $CyMe_4$-BTPhen a $CyMe_4$-BTBP (Obrázek 11). Kromě vlivu rozpouštědel byl zkoumán synergický efekt těchto dvou extrakčních činidel. Jako rozpouštědlo byl zvolen oktan-1-ol, protože toto rozpouštědlo je bráno jako referenční. Za druhé zkoumané rozpouštědlo rozpouštědlo byl zvolen cyklohexanon, protože je na katedře Jaderné chemie dlouhodobě studován v této spojitosti.

Veličiny popisující extrakci

Důležitým ukazatelem efektivity separace je distribuční koeficient D (někdy označovaný jako DF), též známý jako rozdělovací koeficient nebo rozdělovací poměr. Distribuční koeficient je definován jako koncentrace látky v organické fázi c_{org} vydělená koncentrací látky ve vodné fázi c_{aq}. Koncentrace radioaktivních látek souvisí s jejich

aktivitou, proto je přímo úměrná počtu naměřených impulzů. Vztah pro výpočet distribučního koeficientu je definovan v rovnici 20. I_{org} a I_{aq} je počet naměřených impulzů v organické a vodné fázi pro studovaný radionuklid.

$$D = \frac{c_{org}}{c_{vod}} = \frac{I_{org}}{I_{vod}} \tag{20}$$

Čím je tento koeficient větší, tím víc látky přejde do organické fáze a tím lépe se látka extrahuje. Distribuční koeficient lze vyjádřit i pomocí výtěžku *x*, viz následující rovnice 21. Výtěžek je množství látky v původním roztoku ku množství látky v organické fázi. Pohybuje se v rozmezí od 0 do 1, kde 0 znamená nefunkčnost reakce a 1 (neboli 100 %) odpovídá přechodu veškerého množství látky do organické fáze.

$$D = \frac{1}{1 - x} \tag{21}$$

Chyba distribučního koeficientu se vypočítá podle rovnice 22. Chyby jsou počítány pro směrodatnou odchylku 1σ a vycházejí z naměřených hodnot pro počty impulzů. Přitom I_{org} a I_{aq} je počet naměřených impulzů v organické a vodné fázi a $\pm I_{org}$ a $\pm I_{aq}$ jsou chyby příslušných počtů impulzů v jednotlivých fází.

$$\pm D = D\sqrt{\left(\frac{\pm I_{org}}{I_{org}}\right)^2 + \left(\frac{\pm I_{aq}}{I_{aq}}\right)^2} \tag{22}$$

Distribuční koeficient je definován jak pro kov, který chceme extrahovat, tak i pro kovy, které mají zůstat ve vodné fázi. Proto byl zaveden separační faktor *SF*, který je definován, jako poměr distribučního koeficientu kovu *A*, který chceme, aby přešel do organické fáze, k distribučnímu koeficientu kovu *B*, který má zůstat ve vodné fázi, viz rovnice 23.

$$SF = \frac{D_A}{D_B} \tag{23}$$

Aktivitní bilance udává, zda se naměřený počet impulzů ve vodné a organické fázi po protřepání každého prvku liší od naměřeného počtu impulzů ve standardu, viz rovnice 24.

$$R = \frac{I_{org} + I_{aq}}{I_{st}} * 100\ [\%] \tag{24}$$

Pro konkrétní příklad $CyMe_4$-BTPhen a $CyMe_4$-BTBP má rovnice pro výpočet *SEC* tvar 25.

$$SEC = \frac{D_{BTPhen+BTBP}}{D_{BTPhen} + D_{BTBP}} \tag{25}$$

Principy kapalinové extrakce jsou velmi dobře popsány v knize [Rydberg, 2004].

Experiment 1: Činidla v oktan-1-olu o celkové koncentraci 1 mM

Bylo naváženo 2,8 mg $CyMe_4$-BTPhen a 2,7 mg $CyMe_4$-BTBP. Obě tato množství byla rozpuštěna v 3,125 ml organického rozpouštědla. Tím vznikly dva roztoky o koncentracích 1,6 mM. Následně byly z těchto roztoků odpipetovávány potřebné objemy pro ředění roztoku, viz Tabulka 3, tak, aby podle

Tabulka 2 vzniklo 5 vzorků $CyMe_4$-BTPhen o koncentraci 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1 mM rozpuštěných v 1 ml organického rozpouštědla, 5 vzorků $CyMe_4$-BTBP o stejných koncentracích a 4 směsné vzorky, u kterých byla společná koncentrace extrakčního činidla vždy 1 mM, tedy první vzorek obsahuje 0,2 mM $CyMe_4$-BTPhen a 0,8 mM $CyMe_4$-BTBP, druhý obsahuje 0,4 mM $CyMe_4$-BTPhen a 0,6 mM $CyMe_4$-BTBP atp.

Tabulka 2 Koncentrace a množství extrakčních činidel se souřadnicemi

	c(BTPhen) [mM]	*m*(BTPhen) [mg]
	0	0
B1	0,2	0,11
C1	0,4	0,22
D1	0,6	0,34
E1	0,8	0,45
F1	1	0,56
	celkem mg	1,67

	c(BTBP) [mM]	*m*(BTBP) [mg]
	0	0
E2	0,8	0,43
D2	0,6	0,32
C2	0,4	0,21
B2	0,2	0,11
A2	1	0,53
	celkem mg	1,60

	c(BTPhen)/*c*(BTBP) [mM]	*m*(BTPhen+BTBP) [mg]
	0 / 1	*0,53*
B3	0,2 / 0,8	0,54
C3	0,4 / 0,6	0,54
D3	0,6 / 0,4	0,55
E3	0,8 / 0,2	0,55
	1 / 0	*0,56*
	celkem mg	3,28

Tabulka 3 Ředění roztoků

původní *c* [mM]	nová *c* [mM]	původní *V* [ml]	nový *V* [ml]	přidaný *V* rozpouštědla [ml]
	1,6		3,125	
1,6	1,2	2,625	3,500	0,875
1,2	1,0	3,000	3,600	0,600
1,0	0,8	2,600	3,250	0,650
0,8	0,6	1,750	2,330	0,583
0,6	0,4	1,330	2,000	0,667
0,4	0,2	0,500	1,000	0,500

V další části byl označen roztok kyseliny dusičné (1 M, 16 ml) 30 µl roztoku ^{241}Am a 30 µl roztoku ^{152}Eu. Z tohoto zásobního roztoku byl odpipetován 1 ml do každého vzorku a 200 µl do vzorku s označením standard. Vzorky byly zazátkovány a obaleny parafilmem z důvodu zamezení případné kontaminace při netěsnění zátky. Vzorky byly dány do třepačky

na dobu 90 minut při třepání 1800 RPM. Následně byly vzorky dány do centrifugy na dobu tří minut při 6000 RPM. Z každého vzorku bylo následně dvakrát odpipetováno 20 µl do dvou měřicích vialek a to z každé fáze. Tedy z jednoho vzorku byly vyrobeny čtyři preparáty. Do každé vialky byl přidán 1 ml rozpouštědla podle typu fáze – destilovaná voda nebo organické rozpouštědlo (a to i do standardu) za účelem spláchnutí odpipetovaných roztoků fází ze stěn vialek. Tyto vialky byly změřeny gama spektrometrem. Všechny naměřené počty impulzů ve všech experimentech byly odečteny z čistých ploch píků s maximem 59,5 keV pro Am a 121,8 keV pro Eu. Všechny experimenty proběhly při laboratorní teplotě cca 24 °C.

Experiment 2: Činidla v cyklohexanonu o celkové koncentraci 1 mM

Provedeno obdobně jako Experiment 1, pouze:

- jako rozpouštědlo byl použit cyklohexanon
- bylo odpipetováno 200 µl z každého vzorku
- vodný roztok byl označen 100 µl Am a 100 µl Eu

Experiment 3: Činidla v oktan-1-olu o celkové koncentraci 5 mM

Provedeno obdobně jako Experiment 1, pouze:

- pouze navážky obou extrakčních činidel byly pětinásobné, bylo naváženo 14,0 mg $CyMe_4$-BTPhen a 13,4 mg $CyMe_4$-BTBP. Tím pádem první vytvořený roztok má koncentraci 5 mM a všechny koncentrace a hmotnosti v
- Tabulka 2 jsou pětinásobné.
- bylo odpipetováno 200 µl z každého vzorku

Experiment 1: Činidla v oktan-1-olu o celkové koncentraci 1 mM

Z chybné interpretace objemu pipety bylo u tohoto experimentu odpipetováno vždy 20 µl místo 200 µl ze vzorků do měřicích vialek, tudíž jsou aktivity desetkát menší než by měly být. Chyba byla objevena až po provedení experimentu 2, proto byla v experimentu 2 zvýšena aktivita značení z 30 µl Am a Eu na 100 µl. Výsledky měření počtu impulzů za 1000 s jednotlivých vialek pro $CyMe_4$-BTPhen jsou znázorněny v Tabulka 4 a 5. Souřadnice Tabulka 4 a 5 odpovídají značení v

Tabulka 2. Průměrný naměřený počet impulzů standardu je pro Am 703 ± 29 a pro Eu 619 ± 29 impulzů.

Extrakce samotným $CyMe_4$-BTPhen v oktan-1-olu

V tabulce 4 a 5 jsou naměřené počty impulzu za 1000 s.

Tabulka 4 Výsledky měření počtu impulzů vodné fáze $CyMe_4$-BTPhen v oktan-1-olu

	I(Am)	*± I(Am)*	*I(Eu)*	*± I(Eu)*
B1_aq1	562	29	695	32
B1_aq2	577	28	571	29
C1_aq1	349	25	682	30
C1_aq2	347	26	663	31
D1_aq1	187	15	622	28
D1_aq2	216	19	672	33
E1_aq1	181	17	682	33
E1_aq2	174	18	697	31
F1_aq1	118	16	658	31
F1_aq2	94	11	597	27

Tabulka 5 Výsledky měření počtu impulzů organické fáze $CyMe_4$-BTPhen v oktan-1-olu

	I(Am)	*± I(Am)*	*I(Eu)*	*± I(Eu)*
B1_org1	133	13	PDL	PDL
B1_org2	135	13	PDL	PDL
C1_org1	312	20	PDL	PDL
C1_org2	308	19	PDL	PDL
D1_org1	473	26	PDL	PDL
D1_org2	448	23	PDL	PDL
E1_org1	547	27	PDL	PDL
E1_org2	542	25	PDL	PDL
F1_org1	541	25	PDL	PDL
F1_org2	428	21	PDL	PDL

V tabulce 5u vzorků F1_org1 a 2 lze vidět, že vzorek 2 má o více jak 100 menší počet impulzů pro americium. To je nejspíš způsobeno odpipetováním menšího množství organické fáze, nebo nasátím i části vodné fáze. Některé naměřené počty impulzů byly pod detekčním limitem, proto jsou označeny PDL. Proto nemohou být určeny distribuční koeficienty (rostly by nade všechny meze) a separační faktory. Pro výpočty v Tabulka 6 byly použity aritmetické průměry počtu impulzů aq1 s aq2 a org1 s org2.

Tabulka 6 Spočítané distribuční koeficienty a aktivitní bilance pro $CyMe_4$-BTPhen v oktan-1-olu

	D(Am)	*± D(Am)*	*R (Am)*
B1	0,24	0,03	100,1
C1	0,89	0,09	93,7
D1	2,3	0,2	94,2
E2	3,1	0,3	102,8
F1	4,7	0,7	86,0

V tabulce 6 lze vidět přímou spojitost mezi zvyšující se koncentrací $CyMe_4$-BTPhen a rostoucí hodnotou distribučního koeficientu pro americium, D_{Am}. Pro 0,2 mM $CyMe_4$-BTPhen byl D_{Am} = 0,24 ± 0,03, tato hodnota postupně rostla až do hodnoty D_{Am} = 4,7 ± 0,7. Hodnota aktivitní bilance se pohybovala v rozmezí 86 až 102,8 %.

Extrakce samotným $CyMe_4$-BTBP v oktan-1-olu

Výsledky měření počtu impulzů za 1000 s jednotlivých vialek pro $CyMe_4$-BTBP jsou znázorněny v tabulce 7 a 8.

Tabulka 7 Výsledky měření počtu impulzů vodné fáze $CyMe_4$-BTBP v oktan-1-olu

	I(Am)	*± I(Am)*	*I(Eu)*	*± I(Eu)*
B2_aq1	738	32	686	31
B2_aq2	747	29	674	28
C2_aq1	640	31	604	30
C2_aq2	681	28	636	28
D2_aq1	661	31	659	31
D2_aq2	631	27	647	27
E2_aq1	743	33	672	32
E2_aq2	641	27	631	27
A2_aq1	748	32	695	32
A2_aq2	663	28	645	29

Tabulka 8 Výsledky měření počtu impulzů organické fáze $CyMe_4$-BTBP v oktan-1-olu

	I(Am)	*± I(Am)*	*I(Eu)*	*± I(Eu)*
B2_org1	PLD	PLD	PLD	PLD
B2_org2	PLD	PLD	PLD	PLD
C2_org1	PLD	PLD	PLD	PLD
C2_org2	PLD	PLD	PLD	PLD
D2_org1	21	9	PLD	PLD
D2_org2	18	6	PLD	PLD
E2_org1	48	11	PLD	PLD
E2_org2	29	8	PLD	PLD
A2_org1	25	8	PLD	PLD
A2_org2	42	7	PLD	PLD

U vzorku A2_org a E2_org jsou hodnoty počtu impulzů blízké v rámci chyby při takto nízkých počtech. V Tabulka 7 a 8 lze vidět, že oba dva kovy zůstaly ve vodné fázi a k extrakci nedošlo, protože koncentrace $CyMe_4$-BTBP je příliž nízká k extrakci. Distribuční koeficienty pro europium nemohly být určeny.

Tabulka 9 Spočítané distribuční koeficienty a aktivitní bilance pro $CyMe_4$-BTBP v oktan-1-olu

	D(Am)	*± D(Am)*	*R (Am)*	*R (Eu)*
B2	x	x	105,7	110,5
C2	x	x	94,0	100,7
D2	0,03	0,01	94,7	106,1
E2	0,06	0,01	104,0	105,8
A2	0,05	0,02	105,2	108,9

Z naměřených počtů impulzů lze vidět, že extrakce Am začala až při koncentraci 0,6 mM $CyMe_4$-BTBP (vzorky D2, E2, A2). Pro všechny zmíněné koncentrace $CyMe_4$-BTBP však byly hodnoty D_{Am} velmi malé a nepřesáhly hodnotu $D_{Am} \approx 0{,}006$. Extrakce Eu v tomto systému neprobíhala při žádné z testovaných koncentrací $CyMe_4$-BTBP.

Extrakce směsi CyMe$_4$-BTPhen s CyMe$_4$-BTBP v oktan-1-olu

Naměřené počty impulzů směsi extrakčních činidel jsou v tabulkách 10 a 11.

Tabulka 10 Výsledky měření počtu impulzů vodné fáze mixu činidel v oktan-1-olu

	I(Am)	*± I(Am)*	*I(Eu)*	*± I(Eu)*
B3_aq1	494	27	682	32
B3_aq2	533	25	639	28
C3_aq1	289	22	716	31
C3_aq2	332	20	692	28
D3_aq1	255	21	542	29
D3_aq2	226	18	640	28
E3_aq1	235	21	650	31
E3_aq2	141	13	601	27

Počty impulzů pro Eu ve vzorku E3_aq1 a 2 sedí, ale počet impulzů pro Am je u vzorku 2 skoro poloviční.

Tabulka 11 Výsledky měření počtu impulzů organické fáze mixu činidel v oktan-1-olu

	I(Am)	*± I(Am)*	*I(Eu)*	*± I(Eu)*
B3_org1	226	19	PDL	PDL
B3_org2	244	16	PDL	PDL
C3_org1	436	24	PDL	PDL
C3_org2	358	20	PDL	PDL
D3_org1	518	25	PDL	PDL
D3_org2	508	25	PDL	PDL
E3_org1	569	28	37	11
E3_org2	535	24	26	12

Tabulka 12 Spočítané distribuční koeficienty a aktivitní bilance pro mix činidel v oktan-1-olu

	D(Am)	*± D(Am)*	*R (Am)*	*D(Eu)*	*± D(Eu)*	*R (Eu)*
B3	0,46	0,04	106,5	x	x	x
C3	1,3	0,1	100,7	x	x	x
D3	2,1	0,2	107,3	x	x	x
E3	2,9	0,3	105,3	0,05	0,02	106,7

V Tabulka 12 lze vidět přímou spojitost mezi zvyšující se koncentrací CyMe$_4$-BTPhen v mixu extrakčních činidel a zvyšujícími se hodnotami distribučních koeficientů americia, D_{Am}. To potvrzuje fakt, že distribuční koeficienty americia byly velmi malé při použití CyMe$_4$-BTBP, až sotva spočítatelné. Pokud porovnáme hodnoty D_{Am} v tabulce 12 s daty v tabulce 6, tak ve vzorcích B3 a C3 je v mixu mírně vyšší hodnota $D_{Am,}$ než byla při samotné extrakci. Vzhledem k tomu, že pro CyMe$_4$-BTBP nedocházelo k extrakci, mohlo by se jednat

o slabý náznak synergie. Oproti tomu hodnoty D_{Am} u D3 a E3 jsou v rámci chyby stejné, jako byly u samotného $CyMe_4$-BTPhen.

Tabulka 13 Synergický efekt pro americium v oktan-1-olu

Am	*D(BTPhen)*	*D(BTBP)*	*D(MIX)*	*SEC*
A	x	0,05	x	x
B	0,24	x	0,46	x
C	0,89	x	1,28	x
D	2,29	0,03	2,13	0,92
E	3,07	0,06	2,97	0,94
F	4,70	x	x	x

Podle Tabulka 13 lze vidět, jak vyšly první synergické efekty pro Am. Jejich hodnota menší než jedna naznačuje, že jednalo o antisynergický efekt. Tento závěr ale není směrodatný, protože distribuční koeficienty $CyMe_4$-BTBP jsou na hranici detekce.

Experiment 2: Činidla v cyklohexanonu o celkové koncentraci 1 mM

Za organické rozpouštědlo byl zvolen i cyklohexanon. Zvolená extrakční činidla jsou v cyklohexanonu lépe rozpustná. Při zvýšení rozpustnosti se obvykle zvyšuji i hodnoty distribučních koeficientů. Dále by měly mít extrakce rychlejší kinetiku než v oktan-1-olu. Byla ale zvýšena aktivita značení na 100 µl Am i Eu. Průměrný počet impulzů standardu byla 390 ± 39 pro Am a 23278 ± 50 impulzů pro Eu. Malá aktivita Am ve vodné fázi je pravděpodobně způsobena chybou při značení (napipetovaný vzduch).

Extrakce samotným CyMe$_4$-BTPhen v cyklohexanonu

Výsledky měřené počtuí pro CyMe-$_4$BTPhen v cyklohexanonu jsou znázorněny v tabulkách 14 a 15.

Tabulka 14 Výsledky měření počtu impulzů vodné fáze CyMe$_4$-BTPhen v cyklohexanonu

	I(Am)	*± I(Am)*	*I(Eu)*	*± I(Eu)*
B1_aq1	74	38	22229	161
B1_aq2	99	34	21684	163
C1_aq1	PDM	PDM	20893	155
C1_aq2	PDM	PDM	21360	164
D1_aq1	PDM	PDM	20098	154
D1_aq2	PDM	PDM	19893	157
E1_aq1	PDM	PDM	18321	147
E1_aq2	PDM	PDM	35497	215
F1_aq1	PDM	PDM	16569	140
F1_aq2	PDM	PDM	16433	141

Vzhledem k vysokému počtu impulzů nebyl vzorek E1_aq2 uvažován.

Tabulka 15 Výsledky měření počtu impulzů organické fáze CyMe$_4$-BTPhen v cyklohexanonu

	I(Am)	*± I(Am)*	*I(Eu)*	*± I(Eu)*
B1_org1	307	20	728	31
B1_org2	322	19	425	23
C1_org1	339	22	1537	44
C1_org2	428	25	1515	42
D1_org1	400	24	2992	59
D1_org2	394	23	2994	60
E1_org1	396	26	4799	76
E1_org2	382	26	4759	75
F1_org1	376	27	6331	85
F1_org2	388	27	6309	86

B1_org1 byl přeměřen, ačkoliv počet impulzů pro Am je v obou vzorcích stejný, tak počet impulzů pro Eu nesedí.

Tabulka 16 Spočítané distribuční koeficienty a aktivitní bilance pro CyMe$_4$-BTPhen v cyklohexanonu

	D(Am)	*± D(Am)*	*R (Am)*	*D(Eu)*	*± D(Eu)*	*R (Eu)*
B1	3,6	1,9	102,8	0,026	0,001	96,8
C1	x	x	x	0,072	0,002	97,3
D1	x	x	x	0,150	0,003	98,8
E2	x	x	x	0,261	0,005	99,2
F1	x	x	x	0,383	0,006	98,0

Od 0,4 mM $CyMe_4$-BTPhen bylo již všechno americium v organické fázi, proto není možné dopočítat hodnoty D_{Am}. V tabulce 16 lze vidět přímou spojitost mezi zvyšující se koncentrací $CyMe_4$-BTPhen a rostoucí hodnotou distribučního koeficientu pro europium, D_{Eu}. Pro 0,2 mM $CyMe_4$-BTPhen bylo D_{Eu} = 0,026 ± 0,001, tato hodnota postupně rostla až do hodnoty D_{Eu} = 0,383 ± 0,006 pro 1 mM $CyMe_4$-BTPhen. Hodnota aktivitní bilance se pohybovala v rozmezí 96,8 až 102,8 %. Separační faktor pro B1 vyšel 140 ± 73.

Extrakce samotným $CyMe_4$-BTBP v cyklohexanonu

Opět jsou výsledky měření počtu impulzů pro $CyMe_4$-BTBP v tabulkách 17 a 18.

Tabulka 17 Výsledky měření počtu impulzů vodné fáze $CyMe_4$-BTBP v cyklohexanonu

	I(Am)	*± I(Am)*	*I(Eu)*	*± I(Eu)*
B2_aq1	304	30	22133	159
B2_aq2	330	32	21687	163
C2_aq1	153	18	11330	115
C2_aq2	173	27	11631	121
D2_aq1	239	24	22601	162
D2_aq2	274	34	18591	152
E2_aq1	301	27	18444	146
E2_aq2	270	33	22380	164
A2_aq1	343	33	22451	161
A2_aq2	338	43	22755	170

U vzorků C2, D2_aq2 a E2_aq1 si jsem vědom chyby, ale nepodařila se ji objasnit. Vzorky byly přeměřeny znovu, ale jejich počet impulzů zůstala stejná. Nejspíš šlo o záměnu vzorků při odebírání fází.

Tabulka 18 Výsledky měření počtu impulzů organické fáze $CyMe_4$-BTBP v cyklohexanon

	I(Am)	*± I(Am)*	*I(Eu)*	*± I(Eu)*
B2_org1	PDM	PDM	PDM	PDM
B2_org2	PDM	PDM	PDM	PDM
C2_org1	PDM	PDM	PDM	PDM
C2_org2	PDM	PDM	PDM	PDM
D2_org1	PDM	PDM	PDM	PDM
D2_org2	PDM	PDM	PDM	PDM
E2_org1	PDM	PDM	PDM	PDM
E2_org2	PDM	PDM	PDM	PDM
A2_org1	34	7	PDM	PDM
A2_org2	34	9	PDM	PDM

Bohužel většina vzorků nevykazovala měřitelný počet impulzů v organické fázi, což značí, že koncentrace $CyMe_4$-BTBP nestačila pro extrakci. Trend v cyklohexanonu byl velmi podobný jako v oktan-1-olu. Extrakce Am probíhala pouze v 1 mM $CyMe_4$-BTBP, europium nebylo extrahováno vůbec.

Extrakce směsí $CyMe_4$-BTPhen s $CyMe_4$-BTBP v cyklohexanonu

Výsledky měření směsných vzorků jsou uvedeny v tabulkách 19 a 20.

Tabulka 19 Výsledky měření počtu impulzů vodné fáze mixu činidel v cyklohexanonu

	I(Am)	*± I(Am)*	*I(Eu)*	*± I(Eu)*
B3_aq1	131	29	22214	163
B3_aq2	64	28	21868	161
C3_aq1	41	18	20164	154
C3_aq2	32	31	21036	159
D3_aq1	PDM	PDM	19358	149
D3_aq2	PDM	PDM	19718	150
E3_aq1	PDM	PDM	18088	145
E3_aq2	PDM	PDM	18533	149

B3_aq1 a 2 byly přeměřeny, ale vycházely opakovaně takto. Ačkoliv nesedí počet impulzů pro Am, tak počet impulzů pro Eu sedí. Není to tedy pipetovací chyba.

Tabulka 20 Výsledky měření počtu impulzů organické fáze mixu činidel v cyklohexanonu

	I(Am)	*± I(Am)*	*I(Eu)*	*± I(Eu)*
B3_org1	346	21	632	29
B3_org2	329	20	607	27
C3_org1	449	31	1638	49
C3_org2	368	22	1672	44
D3_org1	402	36	3148	67
D3_org2	438	25	2903	58
E3_org1	389	25	5009	78
E3_org2	395	24	4905	75

Tabulka 21 Spočítané distribuční koeficienty a aktivitní bilance pro mix činidel v cyklohexanonu

	D(Am)	*± D(Am)*	*R (Am)*	*D(Eu)*	*± D(Eu)*	*R (Eu)*
B3	3,5	0,8	111,5	0,028	0,001	97,3
C3	11	6	114,1	0,080	0,002	95,6
D3	x	x	x	0,155	0,003	96,9
E3	x	x	x	0,271	0,005	100,0

Hodnota u vzorku B3 je srovnatelná v rámci chyby s hodnotou u samotného $CyMe_4$-BTPhen. Hodnoty D_{Eu} korespondují s hodnotami získanými opět pro samotný $CyMe_4$-BTPhen. Hodnoty aktivitní bilance se pohybovaly v rozmezí 95,6 až 114,1 %. Z důvodu nízké koncentrace $CyMe_4$-BTBP nepřešly kovy do organické fáze, tím pádem nelze určit synergický efekt. Na základě provedeného experimentu 1 a experimentu 2 byla v příštím experimentu zvýšena koncentrace extrakčních činidel pětkrát.

Experiment 3: Činidla v oktan-1-olu o celkové koncentraci 5 mM

Průměrný počet impulzů standardu byl změřen pro Am na 7025 ± 85 a pro Eu 6155 ± 82 impulzů.

Extrakce samotným $CyMe_4$-BTPhen o celkové koncentraci 5 mM v oktan-1-olu

Výsledky měření počtů impulzů pro činidla o vyšší koncentraci jsou v následujících tabulkách 22 a 23.

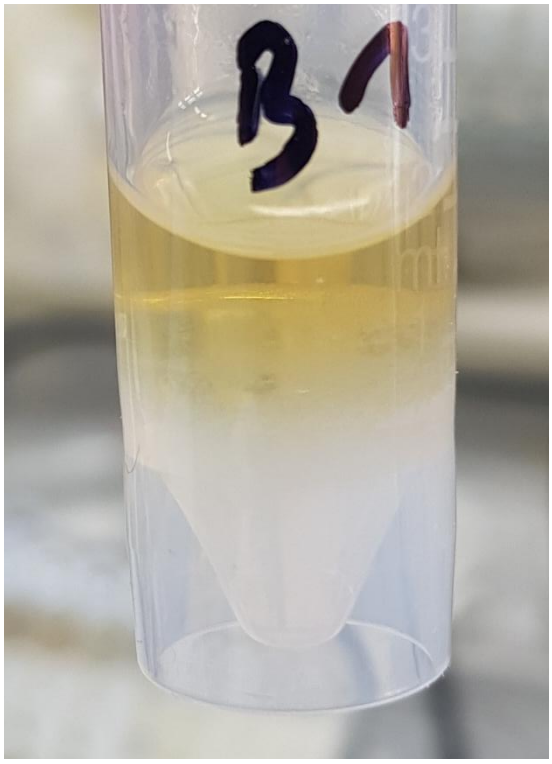
Tabulka 22 Výsledky měření počtu impulzů vodné fáze $CyMe_4$-BTPhen v oktan-1-olu pro vyšší koncentrace extrakčních činidel

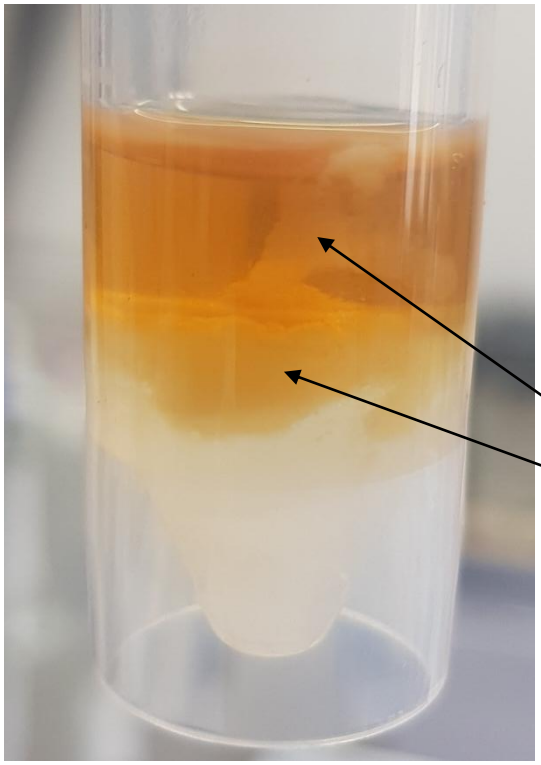
	I(Am)	*± I(Am)*	*I(Eu)*	*± I(Eu)*
B1_aq1	636	32	6195	84
B1_aq2	534	35	6279	89
C1_aq1	256	21	5582	80
C1_aq2	193	19	5502	80
D1_aq1	103	23	4676	73
D1_aq2	112	22	4806	76
E1_aq1	175	19	4107	68
E1_aq2	173	24	4002	71
F1_aq1	96	22	3249	62
F1_aq2	98	24	3272	60

Tabulka 23 Výsledky měření počtu impulzů organické fáze $CyMe_4$-BTPhen v oktan-1-olu pro vyšší koncentrace extrakčních činidel

	I(Am)	*± I(Am)*	*I(Eu)*	*± I(Eu)*
B1_org1	6141	83	341	21
B1_org2	5943	84	374	24
C1_org1	6656	86	1028	35
C1_org2	6259	86	951	35
D1_org1	6668	87	1759	46
D1_org2	6449	87	1581	44
E1_org1	6844	88	2460	54
E1_org2	6415	89	2306	53
F1_org1	7033	90	3121	61
F1_org2	6340	85	2971	59

Od vzorku D1 po F1 byla spatřena tvorba třetí fáze po třepání, která se vyskytovala u vzorků s nejvyšším obsahem $CyMe_4$-BTPhen. U všech vzorků $CyMe_4$-BTPhen byl pozorován lehký povlak na stěnách ampulí. U koncentrace 3 mM $CyMe_4$-BTPhen (D1) je tvorba třetí fáze patrná až při bližším pohledu, u koncentrace 4 mM je zřetelně viditelná (E1) a u koncentrace 5 mM tvoří významnou část vzorku F1 (obrázek 17). Tyto efekty jsou stejné v odpovídajících směsných vzorcích. Při odpipetovávání 200 µl z těchto vzorků bylo cílem odebrání čisté organické a vodné fáze bez zachycení třetí fáze. Překvapivě ale výsledky nejsou moc ovlivněny tvorbou této třetí fáze. Pro další zkoumání by bylo vhodné snížit koncentraci $CyMe_4$-BTPhen.





Obrázek 16 1 mM CyMe$_4$-BTPhen v oktan-1-olu *Obrázek 17 5 mM CyMe$_4$-BTPhen v oktan-1-olu*

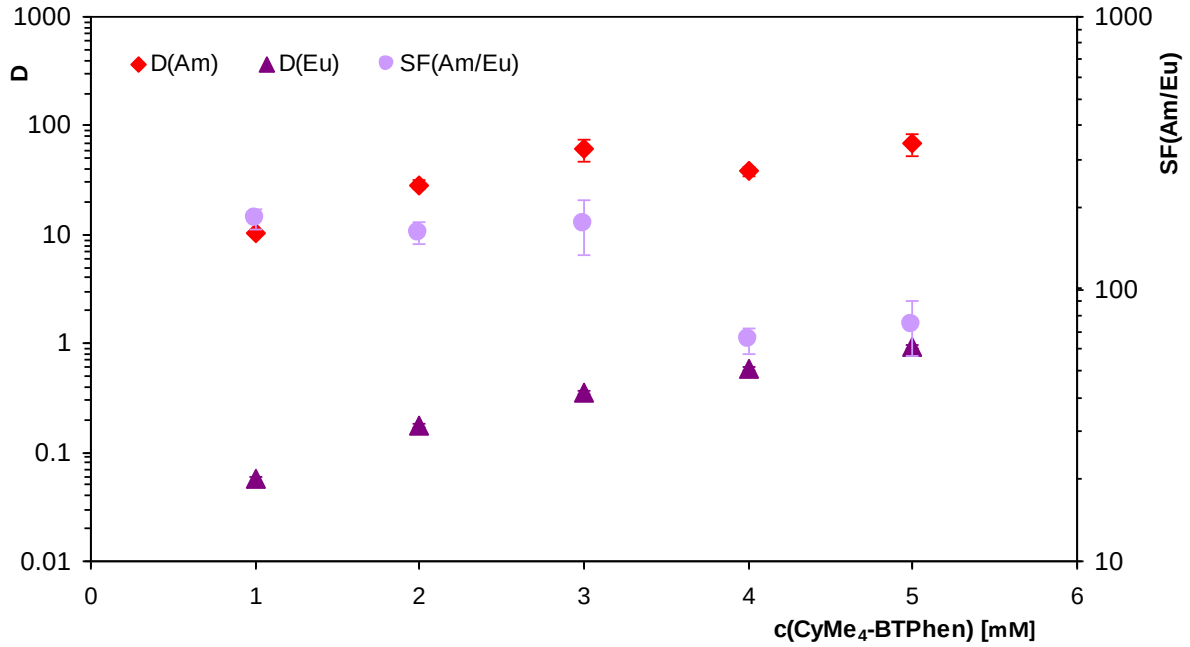
Na Obrázek 16 lze vidět, jak by mělo vypadat rozhraní fází. Oproti tomu lze na obrázku 17 vidět, že rozhraní je výrazně znečištěno třetí vrtsvou.

Tabulka 24 Spočítané distribuční koeficienty, aktivitní bilance a separační faktory pro CyMe$_4$-BTPhen v oktan-1-olu pro vyšší koncentrace extrakčních činidel

	D(Am)	*± D(Am)*	*R (Am)*	*D(Eu)*	*± D(Eu)*	*R (Eu)*	*SF(Am/Eu)*	*± SF*
B1	10,3	0,5	94,3	0,057	0,004	107,1	181	15
C1	29	2	95,1	0,179	0,007	106,1	161	15
D1	61	14	94,9	0,35	0,01	104,2	173	39
E2	38	4	96,8	0,59	0,02	104,6	65	7
F1	69	16	96,6	0,93	0,03	102,5	74	17

Lze pozorovat, že se zvyšující se koncentrací CyMe$_4$-BTPhen se zvyšuje přechod kovů do organické fáze. Pro americium byla nalezena stejná závislost i u experimentu 1 při použití nižší koncentrace extrakčního činidla a vypadá to, že tvorba třetí fáze u vyšších koncentrací tomuto nebrání. U europia se tato závislost u nízkých koncentrací nevyskytovala. Hodnoty D_{Am} tedy rostou od 10,3 ± 0,5 po 69 ± 16 pro americium. Stejný trend, ale v menším měřítku, vykazuje i europium, u europia se pohybují D_{Eu} od 0,057 ± 0,004 do 0,93 ± 0,03. Nejlepší hodnotu separačního koeficientu vykazuje nejnižší koncentrace CyMe$_4$-BTPhen, a to

$SF_{Am/Eu}$ 181 ± 15. Americium má aktivitní bilanci v rozmezí 94,3 do 96,8 % a europium od 102,5 do 107,1 %. Uvedená data jsou graficky znázorněná v grafu 4.



Graf 4 D a SF v závislosti na koncentraci $CyMe_4$-BTPhen pro Am a Eu

Extrakce samotným $CyMe_4$-BTBP o celkové koncentraci 5 mM v oktan-1-olu

V tabulkách 25 a 26 lze vidět naměřené počty imulzů za 1000 s.

Tabulka 25 Výsledky měření počtu impulzů vodné fáze $CyMe_4$-BTBP v oktan-1-olu pro vyšší koncentrace extrakčních činidel

	I(Am)	*± I(Am)*	*I(Eu)*	*± I(Eu)*
B2_aq1	5896	84	6401	86
B2_aq2	6118	92	6529	91
C2_aq1	4814	76	6570	87
C2_aq2	4771	79	6353	87
D2_aq1	3468	64	6597	87
D2_aq2	3372	69	6384	92
E2_aq1	2664	60	6531	87
E2_aq2	2743	60	6425	86
A2_aq1	1968	52	6499	87
A2_aq2	1954	55	6262	89

Tabulka 26 Výsledky měření počtu impulzů organické fáze $CyMe_4$-BTBP v oktan-1-olu pro vyšší koncentrace extrakčních činidel

	I(Am)	*± I(Am)*	*I(Eu)*	*± I(Eu)*
B2_org1	1246	38	23	10
B2_org2	1202	38	22	10
C2_org1	2580	54	19	10
C2_org2	2342	53	21	14
D2_org1	3709	64	56	11
D2_org2	3557	66	37	11
E2_org1	4572	72	80	10
E2_org2	4459	79	59	13
A2_org1	5169	76	120	15
A2_org2	4872	75	101	15

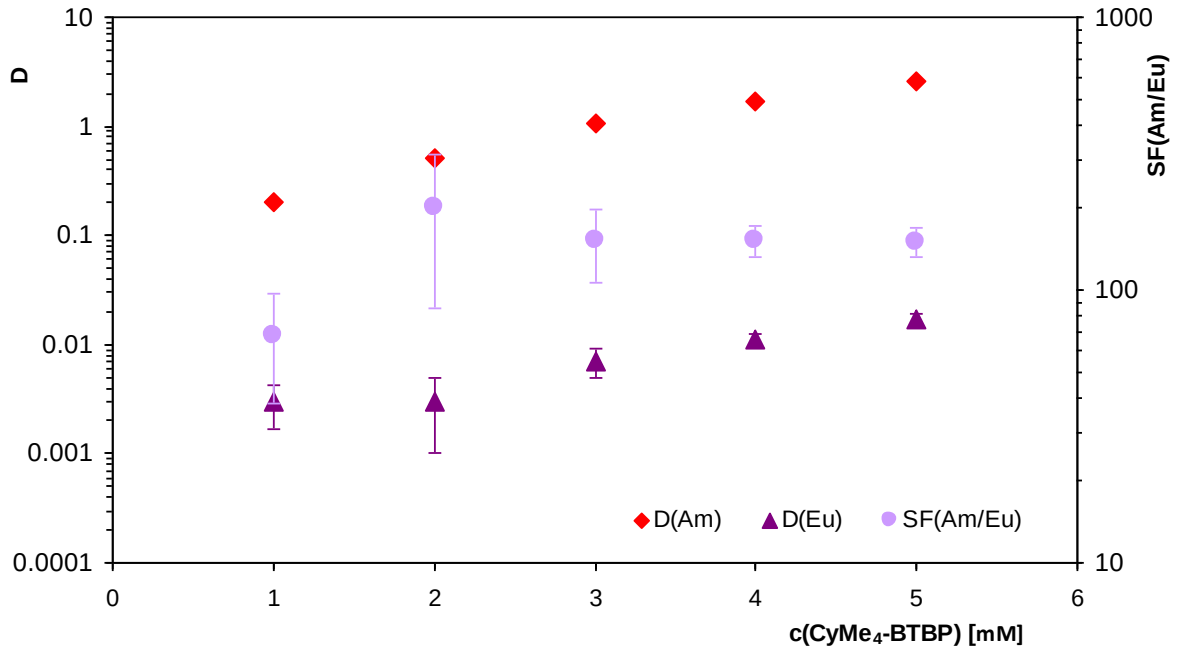
Opět lze vidět stejný trend jako u $CyMe_4$-BTPhen. C2 vzorky byly měřeny 3600 sekund s přepočítáním na 1000 sekund.

Tabulka 27 Spočítané distribuční koeficienty, aktivitní bilance a separační faktory pro $CyMe_4$-BTBP v oktan-1-olu pro vyšší koncentrace extrakčních činidel

	D(Am)	*± D(Am)*	*R (Am)*	*D(Eu)*	*± D(Eu)*	*R (Eu)*	*SF(Am/Eu)*	*± SF*
B2	0,20	0,01	102,9	0,003	0,001	105,4	68	30
C2	0,51	0,01	103,3	0,003	0,002	105,3	171	114
D2	1,06	0,03	100,4	0,007	0,002	106,2	152	45
E2	1,67	0,05	102,8	0,011	0,001	106,4	152	20
A2	2,6	0,1	99,4	0,017	0,002	105,5	151	19

V tabulce 27 lze pozorovat lineární závislost mezi koncentrací $CyMe_4$-BTBP a množstvím americia v organické fázi a i mezi množstvím europia v organické fázi. Maximální D_{Am} má hodnotu 2,6 ± 0,1 pro 5 mM $CyMe_4$-BTBP. Europium má distribuční

koeficienty velmi nízké, konkrétně se pohybují v intervalu 0,003 ± 0,001 až 0,017 ± 0,002. Hodnota separačního koeficientu je přibližně 150, v rozmezí koncentrací v rozmezí 3 až 5 mM. Hodnoty aktivitní bilance americia jsou velmi blízké 100 %, pro Eu jsou zhruba o 5 % vyšší. Uvedená data jsou graficky interpretována v grafu 5.



Graf 5 D a SF v závislosti na koncentraci $CyMe_4$-BTBP pro Am a Eu

Extrakce směsí $CyMe_4$-BTPhen a $CyMe_4$-BTBP o celkové koncentraci 5 mM v oktan-1-olu

Tabulky 28 a 29 ukazují počty imulzů pro směsné vzorky.

Tabulka 28 Výsledky měření počtu impulzů vodné fáze mixu činidel v oktan-1-olu pro vyšší koncentrace extrakčních činidel

	I(Am)	*± I(Am)*	*I(Eu)*	*± I(Eu)*
B3_aq1	533	29	6107	85
B3_aq2	333	26	6093	87
C3_aq1	192	20	5261	78
C3_aq2	229	25	5304	81
D3_aq1	131	18	4521	72
D3_aq2	128	19	4250	73
E3_aq1	131	16	3925	68
E3_aq2	135	19	3941	71

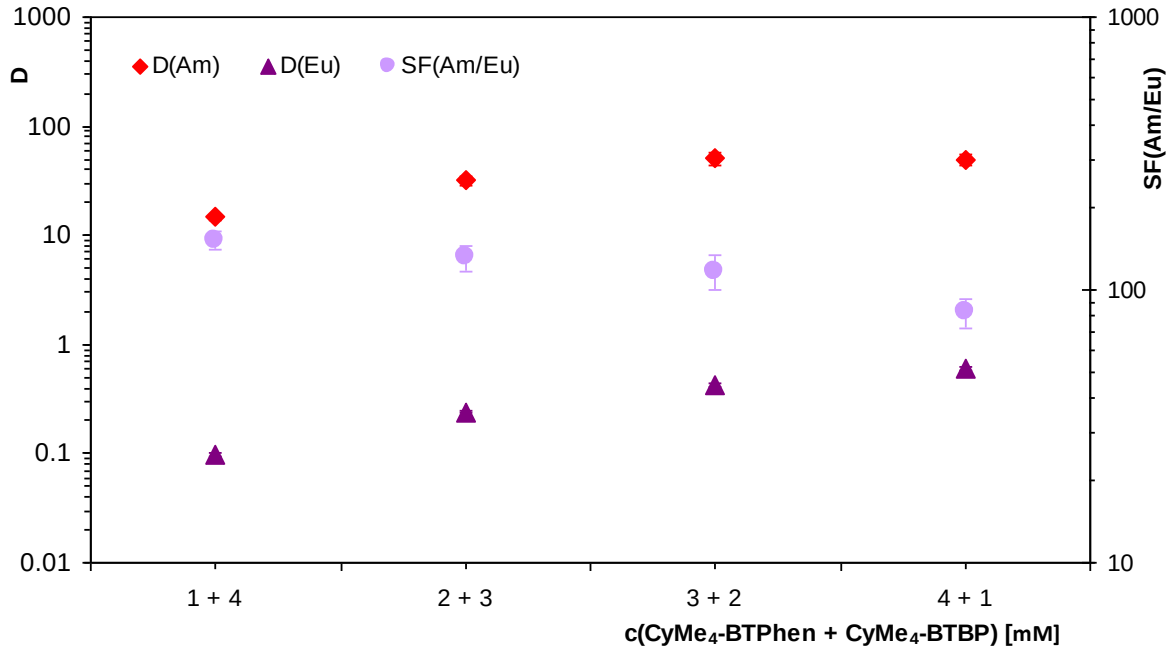
Tabulka 29 Výsledky měření počtu impulzů organické fáze mixu činidel v oktan-1-olu pro vyšší koncentrace extrakčních činidel

	I(Am)	*± I(Am)*	*I(Eu)*	*± I(Eu)*
B3_org1	6523	85	584	27
B3_org2	6304	92	597	29
C3_org1	6766	87	1350	40
C3_org2	6629	96	1212	40
D3_org1	6722	87	1913	48
D3_org2	6253	94	1846	50
E3_org1	6614	87	2391	53
E3_org2	6617	88	2341	53

Tabulka 30 Spočítané distribuční koeficienty, aktivitní bilance a separační faktory pro mix činidel v oktan-1-olu pro vyšší koncentrace extrakčních činidel

	D(Am)	*± D(Am)*	*R (Am)*	*D(Eu)*	*± D(Eu)*	*R (Eu)*	*SF(Am/Eu)*	*± SF*
B3	14,8	0,8	97,5	0,097	0,005	108,7	153	11
C3	32	3	98,3	0,242	0,008	106,6	131	14
D3	50	7	94,2	0,43	0,01	101,8	117	17
E3	50	6	96,1	0,60	0,02	102,3	83	10

Distribuční koeficienty obou kovů rostou s rostoucí koncentrací $CyMe_4$-BTPhen. Oproti použití nižší koncentrace extrakčních činidel tak byly získány hodnoty D_{Eu}, což umožnilo určení separačních faktorů. Nejlepšího separačního faktoru bylo dosaženo u vzorku 1 mM $CyMe_4$-BTPhen s 4 mM $CyMe_4$-BTBP, což není úplně očekávaný výsledek, když se vezme v úvahu, že nejlepšího separačního faktoru, $SF_{Am/Eu}$ 153 ± 11, samotného $CyMe_4$-BTPhen bylo dosaženo u koncentrace 3 mM a u samotného $CyMe_4$-BTPhen v koncentraci 2 mM. Aktivitní bilance americia jsou mezi hodnotami 94,2 a 98,3 % a europia mezi 101,8 a 108,7 %. Uvedená data jsou graficky znázorněna v grafu 6.



Graf 6 D a SF v závislosti na koncentraci extrakčních činidel pro Am a Eu

Tabulka 31 Synergický efekt v oktan-1-olu pro vyšší koncentrace extrakčních činidel pro Am

Am	*D(BTPhen)*	*D(BTBP)*	*D(MIX)*	*SEC*
A	x	2,6	x	x
B	10,3	0,20	14,8	1,4
C	28,8	0,51	31,8	1,1
D	61,0	1,06	50,1	0,8
E	38,1	1,67	49,7	1,3
F	68,9	x	x	x

Tabulka 32 Synergický efekt v oktan-1-olu pro vyšší koncentrace extrakčních činidel pro Eu

Eu	*D(BTPhen)*	*D(BTBP)*	*D(MIX)*	*SEC*
A	x	0,017	x	x
B	0,057	0,003	0,097	1,6
C	0,179	0,003	0,242	1,3
D	0,35	0,007	0,429	1,2
E	0,59	0,011	0,602	1,0
F	0,93	0,000	x	x

Ve třetím experimentu bylo dosaženo jistého synergického efektu – pro americium jsou hodnoty *SEC* pro tři vzorky větší než jedna, což naznačuje pozitivní synergický efekt při extrakci. Pro europium byl taktéž dosažen synergický efekt. Ale fakt, že všechny synergické efekty nepřesahují výrazně hodnotu 1, značí, že by mohlo jít o hodnoty v rámci chyby. Vzhledem k neperspektivnosti (nízkým hodnotám *SEC* pro Am i Eu – pro Eu by navíc

byly ideální hodnoty nižší než jedna), nebyl experiment opakován. U tohoto experimentu a u experimentu 2 se vyskytoval trend, že u $CyMe_4$-BTPhen (a to i v nízkých koncentracích) se skoro všechno americium vyskytovalo jen v organické fázi. To souhlasí s teorií, že $CyMe_4$-BTPhen má vyšší afinitu k americiu než $CyMe_4$-BTBP [Lewis, 2013]. V důsledku toho nezbylo americium ve vodné fázi, a proto nebylo možné určit distribuční koeficienty, separační faktory a synergický efekt u některých vzorků z těchto experimentů. Další obtížností by byl náročný (ne-li nemožný) stripping americia zpátky do vodné fáze. Z těchto důvodů je preferovanějším činidlem ve výzkumu $CyMe_4$-BTBP [Panak, 2013].

Součástí této kapitoly by měla být i diskuse získaných hodnot *D* a *SF* s daty uvedenými v literatuře. Ve většině prací se ale používají výrazně vyšší koncentrace extrakčních činidel v závislosti na použitém rozpouštědle. 1 mM $CyMe_4$-BTPhen bylo použito např. v publikaci [Lewis, 2018]. Obecně lze shrnout, že trendy pozorované v praktické části korespondují s trendy extrakčních vlastností uvedenými v již zmíněné publikaci [Lewis, 2018] nebo [Distler, 2012]. [Distler, 2012], [Lewis, 2018]

Závěr

V teoretické části bakalářské práce byl popsán vývoj a charakterizace vybraných prvků ve vyhořelém jaderném palivu. Tato kapitola byla doplněna přehledem separačních procesů pro dělení různých skupin prvků a představením synergického efektu při extrakci kovů na konkrétních příkladech.

Do této doby nebyl testován synergický efekt mezi dvěma perspektivními činidly využívaných zejména v procesu SANEX – $CyMe_4$-BTPhen a $CyMe_4$-BTBP. V praktické části byly proto testovány tři různé typy extrakčních systémů pro separaci Am^{3+} a Eu^{3+}. Postupným upravováním podmínek bylo ve třetí sadě experimentů možné změřit počty impulzů dělených kovů v organické a vodné fázi po extrakci a následně spočítat D_{Am} a D_{Eu} pro systém obsahující pouze $CyMe_4$-BTPhen, pouze $CyMe_4$-BTBP a obsahující mix obou extrakčních činidel. Organická fáze tohoto systému se skládala z extrakčního činidla o koncentraci 1 až 5 mM v oktan-1-olu, vodná fáze z 1 M HNO_3 označené ^{241}Am a ^{152}Eu. V systému s $CyMe_4$-BTPhen byl pozorován postupný nárůst D_{Am} do koncentrace 3 mM, pak již byla většina Am^{3+} v organické fázi. Při této koncentraci bylo $D_{Am} = 61 \pm 14$. Extrakce Eu^{3+} rostla s rostoucí koncentrací extrakčního činidla. Maximální hodnoty $SF_{Am/Eu}$ bylo dosaženo v 1 mM $CyMe_4$-BTPhen, kde $SF_{Am/Eu} = 181 \pm 15$. Hodnoty D_{Am} i D_{Eu} pro systém s $CyMe_4$-BTBP rostly s rostoucí koncentrací extrakčního činidla. Pro 1 až 3 mM roztok $CyMe_4$-BTBP byla hodnota $SF_{Am/Eu} \approx 150$. Pro směs obou extrakčních činidel pak rostly hodnoty D_{Eu} a klesaly hodnoty $SF_{Am/Eu}$ s rostoucí koncentrací $CyMe_4$-BTPhen. Hodnoty D_{Am} vykazovaly podobný trend jako v případě použití pouze $CyMe_4$-BTPhen. Ve třech případech extrakce Am^{3+} i Eu^{3+} byl pozorován mírný synergický efekt (hodnoty synergického koeficientu v rozmezí 1,1 až 1,6), jehož interpretace však není jednoznačná vzhledem k chybě měření, tvorbě třetí fáze během třepání a řádově vyšším hodnotám D při extrakci zmíněných kovů $CyMe_4$-BTPhen v porovnání s $CyMe_4$-BTBP.

Při řešení bakalářské práce jsem získal přehled o složení, radiotoxicitě a nakládání s vyhořelým jaderným palivem s důrazem na separaci minoritních aktinoidů, které jsem se věnoval i v praktické části. Dané problematice bych se rád věnoval i při dalším studiu jaderné chemie, a to zejména díky tomu, že by případně i mé výsledky mohly dopomoci k uzavření jaderného palivového cyklu.

Zdroje

[Abderrahim, 2010] ABDERRAHIM, H. Aït, J. GALAMBOS, Y. GOHAR, et al. *Accelerator and Target Technology for Accelerator Driven Transmutation and Energy Production* [online]. FERMILAB-FN-0907-DI, September 17, 2010 [cit. 2020-08-06]. Dostupné z: https://s3.cern.ch/inspire-prod-files-f/f5ea26142bae73acd1eab011e923daac

[Amamoto, 2004] AMAMOTO, I. a K. SATO. *REPROCESSING METHOD BY FLUORIDE VOLATILITY PROCESS USING SOLD-GAS SEPARATION*. Jul. 30, 2004. US 7,208,129 B2. Uděleno Apr. 4, 2005. Zapsáno Jul. 30, 2004. Dostupné také z: https://patentimages.storage.googleapis.com/d8/10/8d/b89222cf25262b/US7208129.pdf

[Benedict, 1960] BENEDICT, G.E., W.L. LYON, L.K. MUDGE, J.L. SWANSON a M.T. WALLING. *THE SALT CYCLE PROCESS* [online]. U.S. Department of Energy, Office of Csience, 1936, 1960-08-01 [cit. 2020-08-06]. DOI: 10.2172/4769449. Dostupné z: https://www.osti.gov/biblio/4769449

[Bhattacharyya, 2019] Bhattacharyya, A., Mohapatra, P. K.: Separation of trivalent actinides and lanthanides using various 'N', 'S' and mixed 'N,O' donor ligands: A Review Radiochimica Acta, 2019, Volume 107, str. 931–949.

[Culbreth, 2002] CULBRETH, W., BAKKER, E., VIGGATO, J. (2002). *The Fission Properties of Curium Separated from Spent Nuclear Fuel* [online]. 4-19-2002 [cit. 2020-08-06]. Dostupné z: https://digitalscholarship.unlv.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1101&context=hrc_trp_separations

[Distler, 2012] DISTLER, P.; ŠPENDLIKOVÁ, I.; JOHN, J.; HARWOOD, L. M.; HUDSON, M. J.; LEWIS, F. W. Influence of Diluent Alkyl Substitution on the Extraction of Am(III) and Eu(III) by a 6,6'bis(1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridine Ligand Dissolved in Alkylated Cyclohexanone Diluents. Radiochimica Acta, 2012, 100 (10), 747– 752.

[Drábová, 2019] DRÁBOVÁ, D. *Svět (a) energie* [online]. In: . 22.11.2019. Dostupné z: https://www.youtube.com/watch?v=8NULH-WOb_o

[Ekberg, 2008] EKBERG, C., etal.: An overview and historical look back at the solvent extraction using nitrogen donor ligand to extract and separate An(III) from Ln(III). Radiochimica Acta. 2008, 96, p. 225-233.

[Enghusen, 1992] ENGHUSEN, M.B. *FLOWSHEET FOR SHEAR/LEACH PROCESSING OF N REACTOR FUEL AT PUREX* [online]. Westinghouse Hanford Operations Richland, Washington, January 1992 [cit. 2020-08-06]. Dostupné z: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/26/072/26072723.pdf

[Foreman, 2006] FOREMAN, M. R. S., M. J. HUDSON, M. G. B. DREW, C. HILL a C. MADIC. Complexes formed between the quadridentate, heterocyclic molecules 6,6′-bis-(5,6-dialkyl-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2′-bipyridine (BTBP) and lanthanides(iii): implications for the partitioning of actinides(iii) and lanthanides(iii). *Dalton Trans* [online]. 2006, (13), 1645-1653 [cit. 2020-08-12]. DOI: 10.1039/B511321K. ISSN 1477-9226. Dostupné z: http://xlink.rsc.org/?DOI=B511321K

[Gerasimov, 2005] GERASIMOV, A.S., B.R. R.BERGELSON, T.S. ZARITSKAYA, G.V. KISELEV a L.A. MYRTSYMOVA. *BEHAVIOR OF RADIOTOXICITY AND DECAY HEAT POWER OF SPENT NUCLEAR FUEL OF VVER*

TYPE REACTORS AT LONG-TERM STORAGE [online]. Institute of Theoretical and Experimental Physics (SSC RF ITEP), Ferbruary 2005 [cit. 2020-08-06]. Dostupné z: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/32/034/32034060.pdf?r=1&r=1

[Gupta, 2003] GUPTA, Ch.K. a H. SINGH. *Uranium Rsorce Processing: Secondary Resources*. Berlin: Springer, 2003. ISBN 3-540-67966-9. Dostupné také z: https://books.google.cz/books?id=pNKgbOJbjTUC&pg=PA169&lpg=PA169&dq=e0/a+distribution+coefficient&source=bl&ots=lKSu-#v=onepage&q=e0%2Fa%20distribution%20coefficient&f=false

[Hill, 2007] HILL, C., et al. EUROPART,FInal Activity Report. CEA, 2007. 106 p.

[Horwitz, 2007] HORWITZ, E. P., D. C. KALINA, H. DIAMOND, G. F. VANDEGRIFT a W. W. SCHULZ. THE TRUEX PROCESS - A PROCESS FOR THE EXTRACTION OF THE TKANSURANIC ELEMENTS EROM NITRIC AC In WASTES UTILIZING MODIFIED PUREX SOLVENT*. *Solvent Extraction and Ion Exchange* [online]. 2007, **3**(1-2), 75-109 [cit. 2020-08-06]. DOI: 10.1080/07366298508918504. ISSN 0736-6299. Dostupné z: http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/07366298508918504

[Hudson, 2006] HUDSON, M. J., C. E. BOUCHER, D. BRAEKERS, et al. New bis(triazinyl) pyridines for selective extraction of americium(iii). *New Journal of Chemistry* [online]. 2006, 30(8) [cit. 2020-08-12]. DOI: 10.1039/b514108g. ISSN 1144-0546. Dostupné z: http://xlink.rsc.org/?DOI=b514108g

[Chen, 2017] CHEN, H., R. J. TAYLOR, M. JOBSON, D. A. WOODHEAD, C. BOXALL, A. J. MASTERS a S. EDWARDS. Simulation of Neptunium Extraction in an Advanced PUREX Process—Model Improvement. *Solvent Extraction and Ion Exchange* [online]. 2017, **35**(1), 1-18 [cit. 2020-08-06]. DOI: 10.1080/07366299.2016.1273684. ISSN 0736-6299. Dostupné z: https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/07366299.2016.1273684

[IAEA, 2004] *Implications of Partitioning and Transmutation in Radioactive Waste Management: Technical Reports Series No.435* [online]. Austria: IAEA, December 2004 [cit. 2020-08-06]. Dostupné z: https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/TRS435_web.pdf

[Irish, 1957] IRISH, E.R. a W.H. REAS. *THE PUREX PROCESS: A SOLVENT EXTRACTION REPROCESSING METHOD FOR IRRADIATED URANIUM* [online]. HANFORD ATOMIC PRODUCTS OPERATION RICHLAND, WASHINGTON: GENERAL ELECTRIC, APRIL 8, 1957 [cit. 2020-08-06]. Dostupné z: https://www.ipen.br/biblioteca/rel/R9904.pdf

[Kloosterman, 1995] KLOOSTERMAN, J.L. a J.M. LI. *TRANSMUTATION OF Tc-99 AND 1-129 IN FISSION REACTORS: A calculational study* [online]. ECN, MARCH 1995 [cit. 2020-08-06]. Dostupné z: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/27/029/27029639.pdf?r=1&r=1

[Kok, 2009] KOK, K.D. *Nuclear Engineering Handbook* [online]. New York: CRC Press, 2009 [cit. 2020-08-06]. Dostupné z: https://books.google.cz/books?id=EMy2OyUrqbUC&pg=PA344&lpg=PA344&dq=purex+distribution+coefficient&source=bl&ots=Seye1ThYE_&sig=ACfU3U3sKb-Jz5ogJgL_PRdoRYxxfgFHbQ&hl=cs&sa=X&ved=2ahUKEwjE1KbGy9zqAhWUX8AKHQD6BroQ6AEwBXoECAoQAQ#v=onepage&q&f=false

[Kondé, 2016] KONDÉ, J., P. DISTLER, J. JOHN, J. ŠVEHLA, B. GRÜNER a Z. BĚLČICKÁ. Radiation Influencing of the Extraction Properties of the CyMe4-BTBP and CyMe4-BTPhen Solvents with FS-13. *Procedia Chemistry* [online]. 2016, 21, 174-181 [cit. 2020-08-09]. DOI: 10.1016/j.proche.2016.10.025. ISSN 18766196. Dostupné z: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876619616300675

[Lewis, 2013] 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.

[Lewis, 2018] F. W. Lewis, L. M. Harwood, M. J. Hudson, A. Afsar, D. M. Laventine, K. Šťastná, J. John, P. Distler: Separation of the Minor Actinides Americium(III) and Curium(III) by Hydrophobic and Hydrophilic BTPhen Ligands: Exploiting Differences in their Rates of Extraction and Effective Separations at Equilibrium. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2018, 36(2), str. 115–135. DOI: 10.1080/07366299.2018.1429358.

[Magill, 2018] MAGILL, J., R. DREHER a Zs. SÓTI. *Karlsruher Nuklidkarte*. 10. Nucleonica, 2018.

[McLachlan, 2016] MCLACHLAN, F., K. GREENOUGH, A. GEIST, B. MCLUCKIE, G. MODOLO, A. WILDEN a R. TAYLOR. Nitric Acid Extraction into the TODGA/TBP Solvent. *Solvent Extraction and Ion Exchange* [online]. 2016, 34(4), 334-346 [cit. 2020-08-06]. DOI: 10.1080/07366299.2016.1156414. ISSN 0736-6299. Dostupné z: https://sci-hub.tw/https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/07366299.2016.1156414

[Miguirditchian, 2008] MIGUIRDITCHIAN, M., L. CHAREYRE, I. SOREL, P. BARON a M. MASSON. *Development of the GANEX process for the reprocessing of Gen IV spent nuclear fuels* [online]. Bagnols-sur-Ceze, 30207, France: ATALANTE, 2008 [cit. 2020-08-06]. Dostupné z: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/40/034/40034666.pdf

[Modolo, 2012] MODOLO, G., A. WILDEN, A. GEIST, D. MAGNUSSON a R. MALMBECK. A review of the demonstration of innovative solvent extraction processes for the recovery of trivalent minor actinides from PUREX raffinate. *Radiochimica Acta* [online]. 2012, 100(8-9), 715-725 [cit. 2020-08-06]. DOI: 10.1524/ract.2012.1962. ISSN 2193-3405. Dostupné z: http://www.degruyter.com/doi/10.1524/ract.2012.1962

[Muller, 2017] MULLER, J., C. BERTHON, L. COUSTON, D. GUILLAUMONT a R. ELLIS. *Understanding the synergistic effect on lanthanides(III) solvent extraction by systems combining a malonamide and a dialkyl phosphoric acid* [online]. France: Elsevier, 2017 [cit. 2020-08-06]. Dostupné z: https://hal.sorbonne-universite.fr/hal-01925395/document

[Muller, 2020] MULLER, M. *Nuclear Power is the Most Reliable Energy Source and It's Not Even Close* [online]. Office of NUCLEAR ENERGY, APRIL 22, 2020 [cit. 2020-08-06]. Dostupné z: https://www.energy.gov/ne/articles/nuclear-power-most-reliable-energy-source-and-its-not-even-close

[Narayanan, 1983] NARAYANAN, S. a G.N. RAO. *Role of solvents in the synergistic extraction of metal complexes* [online]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1983, (Vol. 79, 1), 43-49 [cit. 2020-08-10].

[Nuclear Power in EU, 2020] *Nuclear Power in the European Union* [online]. World Nuclear association, updated February 2020 [cit. 2020-08-06]. Dostupné z: https://www.world-nuclear.org/information-library/country-profiles/others/european-union.aspx

[Nuclear, 2017] *How can nuclear combat climate change?* [online]. World Nuclear association , 2017 [cit. 2020-08-06]. Dostupné z: https://www.world-nuclear.org/nuclear-essentials/how-can-nuclear-combat-climate-change.aspx

[Panak, 2013] Panak, P., Geist, A.: Complexation and Extraction of Trivalent Actinides and Lanthanides. Chemical Reviews - American Chemical Society, 2013, Volume 113 (2), str. 1199–1236. Dostupné z: https://sci-hub.tw/https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr3003399

[Puchnar, 2016] PUCHNAR, J. MOX – Jaderné palivo pro moderní reaktory. *OENERGETICE.cz* [online]. 8. únor 2016 [cit. 2020-08-06]. Dostupné z: https://oenergetice.cz/technologie/mox-palivo-ze-smesi-oxidu

[Retegan, 2012] RETEGAN, T., et al. The behaviour of organic solvents containin C5-BTBPand $CyMe_4$-BTBP at low irradiation doses.Radiochimica Acta. 2007, 95, p.637-642

[Rydberg, 2004] 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.

[Sood, 1996] SOOD, D.D. a S.K. PATIL. *CHEMISTRY OF NUCLEAR FUEL REPROCESSING: CURRENT STATUS* [online]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, 1996(Vol. 203, 2) [cit. 2020-08-06]. Dostupné z: https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/BF02041529.pdf

[Špadina, 2019] ŠPADINA, M., K. BOHINC, T. ZEMB a J.-F. DUFRÊCHE. Synergistic Solvent Extraction Is Driven by Entropy. *ACS Nano* [online]. 2019, 13(12), 13745-13758 [cit. 2020-08-11]. DOI: 10.1021/acsnano.9b07605. ISSN 1936-0851. Dostupné z: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.9b07605

[Tiseo, 2020] TISEO, I. *Number of operable nuclear reactor plants by country 2020* [online]. Statista, May 15, 2020 [cit. 2020-08-06]. Dostupné z: https://www.statista.com/statistics/267158/number-of-nuclear-reactors-in-operation-by-country/

[Tong, 2013] TONG, H., Y. WANG, W. LIAO a D. LI. Synergistic extraction of Ce(IV) and Th(IV) with mixtures of Cyanex 923 and organophosphorus acids in sulfuric acid media. *Separation and Purification Technology* [online]. 2013, 118, 487-491 [cit. 2020-08-06]. DOI: 10.1016/j.seppur.2013.07.039. ISSN 13835866. Dostupné z: https://sci-hub.tw/https://www.researchgate.net/publication/273428689_Synergistic_extraction_of_CeIV_and_ThIV_with_mixtures_of_Cyanex_923_and_organophosphorus_acids_in_sulfuric_acid_media

[Trade-off, 2019] BRABEC, J. Potřebujeme nahradit Dukovany? Ano, ale může to být znovu Jádrem. *Trade-off*. Praha: Centrum ekonomických a tržních analýz, 2019, (září-listopad). ŽOFČÁK, Jakub. Jak ukrýt Pandořinu skříňku? *Trade-off*. Praha: Centrum ekonomických a tržních analýz, 2019, (září-listopad).

[Tuset, 2019] TUSED, S. *Plants for nuclear fuel reprocessing and management: PUREX process* [online]. Condorchem envitech, May 3, 2019 [cit. 2020-08-06]. Dostupné z: https://blog-en.condorchem.com/nuclear-fuel-reprocessing-purex-process/#.XyxO0p4zZPZ

[Velavendan, 2013] VELAVENDAN, P., S. GANESH, N. K. PANDEY, R. GEETHA, M. K. AHMED, U. KAMACHI MUDALI a R. NATARAJAN. Studies on solubility of TBP in aqueous solutions of fuel reprocessing. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* [online]. 2013, 295(2), 1113-1117 [cit. 2020-08-07]. DOI: 10.1007/s10967-012-1945-1. ISSN 0236-5731. Dostupné z: http://link.springer.com/10.1007/s10967-012-1945-1

[Zhao, 2014] ZHAO, Z., Y. BABA, F. KUBOTA, N. KAMIYA a M. GOTO. Synergistic Extraction of Rare-Earth Metals and Separation of Scandium Using 2-Thenoyltrifluoroacetone and Tri-n-octylphosphine Oxide in an Ionic Liquid System. *JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN* [online]. 2014, 47(8), 656-662 [cit. 2020-08-10]. DOI: 10.1252/jcej.14we360. ISSN 0021-9592. Dostupné z: http://jlc.jst.go.jp/DN/JST.JSTAGE/jcej/14we360?lang=en&from=CrossRef&type=abstract

Zdroje obrázků:

Zdroj k Obrázku 1 První jaderný reaktor vyrábějící elektrickou energii v Obninsku (typ RBMK): https://www.russiaeguide.com/wp-content/uploads/2019/10/Opisanie-Obninskoj-AES4.jpg

Zdroj ke Grafu 1 Vývoj radiotoxicity pro různě přepracovaná paliva: http://rosekoakademia.ru/wp-content/uploads/2015/10/9__.pdf

Zdroj ke Grafu 2 Vývoj příspěvků jednotlivých skupin prvků ve vyhořelém palivu: http://rosekoakademia.ru/wp-content/uploads/2015/10/9__.pdf

Zdroj ke Grafu 3 Distribuční koeficienty v závislosti na koncentraci kys. dusičné při teplotě 25 °C, 80% nasycení: https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/BF02041529.pdf

Zdroj k obrázku 5 Komplex TODGA s Am: https://nsec.jaea.go.jp/fme/en/group1/group1_index.htm

Zdroj k tabulce 1 Nejběžnější oxidační čísla aktinoidů: https://sci-hub.tw/https://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007%2F978-0-387-98149-9_26

Zdroj k obrázku 14 Synergický efekt z pohledu entropie: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.9b07605