

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA JADERNÁ A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÁ

KATEDRA JADERNÉ CHEMIE



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

**Extrakce molybdenu z odpadů
pocházejících z palivového cyklu
s využitím iontových kapalin**

Autor: Michal Fícel

Vedoucí práce: Ing. Miroslava Semelová, Ph.D.

Konzultant: Ing. Kateřina Čubová, Ph.D.

Praha, 2022

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student: **Michal Fícel**

Studijní program: Aplikace přírodních věd

Obor: Jaderná chemie

Název práce: **Extrakce molybdenu z odpadů pocházejících z palivového cyklu
(česky) s využitím iontových kapalin**

Název práce: Extraction of molybdenum from the nuclear cycle waste streams using
(anglicky) ionic liquids

Pokyny pro vypracování:

1. Rešerše odborné literatury říjen 2021 – únor 2022
2. Studium separace molybdenu z dekontaminačních roztoků pomocí ILs a možnosti jejich regenerace únor 2022 – červen 2022
3. Analýza získaných výsledků, sepsání bakalářské práce červen 2022 - červenec 2022

Doporučená literatura:

- [1] Freemantle, M.: An Introduction to Ionic Liquids, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2010. ISBN 978-1-84755-161-0
- [2] Handy, S. T. (Ed.): Applications of Ionic Liquids in Science and Technology, InTech, 2011. DOI: 10.5772/1769
- [3] Čubová, K.; Semelová, M.; Němec, M.; Straka, M.
Separation of Co from simulated decontamination media using ionic liquids
Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2019, 322(3), 1849-1855. ISSN 0236-5731. Doi: 10.1007/s10967-019-06755-8
- [4] Houzar, J.: Studium extrakce vybraných radionuklidů z dekontaminačních roztoků do iontových kapalin, bakalářská práce, ČVUT v Praze, 2021.

Jméno a pracoviště vedoucího práce:

Ing. Miroslava Semelová Ph.D., Katedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

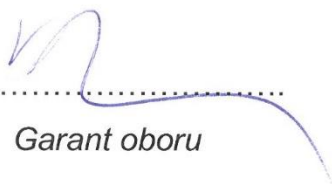
Jméno a pracoviště konzultanta:

Ing. Kateřina Čubová, Ph.D., Katedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

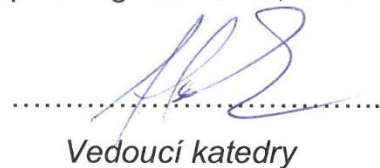
Datum zadání bakalářské práce: 20. 10. 2021

Termín odevzdání bakalářské práce: 7. 7. 2022

Doba platnosti zadání je dva roky od data zadání.

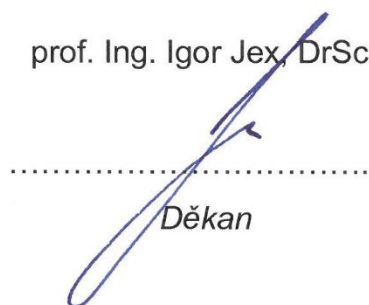

.....
Garant oboru

prof. Ing. Jan John, CSc.


.....
Vedoucí katedry



prof. Ing. Igor Jex, DrSc.


.....
Děkan

V Praze dne: 20. 10. 2021

Pod'akovanie

Moje pod'akovanie patrí vedúcej práce Ing. Miroslave Semelovej, Ph.D. a konzultantke Ing. Kateřine Čubovej, Ph.D. za pomoc a cenné rady pri vypracovaní bakalárskej práce.

Michal Fícel

Čestné prehlásenie

Čestne prehlasujem, že som túto bakalársku prácu spracoval samostatne s použitím podkladov uvedených v priloženom zozname.

V Prahe dňa

.....

Michal Fícel

Názov práce: **Extrakce molybdenu z odpadů pocházejících z palivového cyklu s využitím iontových kapalin**

Autor: Michal Fícel

Obor: Jadrová chemie

Druh práce: Bakalárska práca

Vedúci práce: Ing. Miroslava Semelová, Ph.D.

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

Konzultant: Ing. Kateřina Čubová, Ph.D.

Abstrakt: Izotopy molybdénu sú prítomné v kvapalných odpadoch pochádzajúcich z palivového cyklu ako produkty štiepenia uránu ^{235}U . Vzhľadom k polčasu rozpadu predstavuje izotop molybdénu ^{93}Mo jeden z dôležitých nuklidov z hľadiska dlhodobého ukladania rádioaktívnych odpadov. Bežný proces separácie molybdénu je založený na kvapalinovej extrakcii s použitím organických rozpúšťadiel ako je napríklad chloroform. Cieľom práce bolo posúdiť možnosť použitia iónových kvapalín ako náhrady za konvenčné rozpúšťadlá a preskúmať možnosť ich recyklácie a opätovného použitia.

Kľúčové slová: ^{99}Mo , kvapalinová extrakcia, iónové kvapaliny, recyklácia

Title: **Extraction of molybdenum from the nuclear cycle waste streams using ionic liquids**

Author: Michal Fícel

Abstract: Molybdenum isotopes are one of contaminants present in liquid radioactive waste generated in the nuclear fuel cycle. Those isotopes are generated by fission of uranium ^{235}U by thermal neutrons. Isotope ^{93}Mo is one of long-term contaminants in those waste streams and possibility of its extraction therefore becomes important for safety assessment for disposal sites. Conventional extraction procedure uses liquid-liquid extraction based on volatile organic solvents, such as chloroform. The aim of the work was to consider the possibility of using ionic liquids as the alternative to conventional solvents and to study the possibility of their recycling and reuse.

Key words: ^{99}Mo , liquid-liquid extraction, ionic liquids, recycling

Obsah

Úvod.....	1
1 Molybdén	3
1.1 Chemické a fyzikálne vlastnosti	3
1.2 Výskyt a výroba	3
1.3 Chémia molybdénu	4
1.4 Využitie.....	4
1.5 Izotopy molybdénu	5
2 Molybdén ⁹⁹ Mo.....	6
2.1 Príprava ⁹⁹ Mo.....	6
2.1.1 Separácia ⁹⁹ Mo zo zmesi štiepnych produktov pri výrobe štiepením ²³⁵ U.....	7
2.2 Využitie.....	8
3 Palivový cyklus.....	10
3.1 Jadrové palivo	10
3.2 Príprava jadrového paliva	11
3.3 Štiepna reakcia v reaktore	11
3.3.1 Štiepne produkty štiepenia ²³⁵ U tepelnými neutrónmi	12
3.3.2 Aktivačné produkty.....	13
4 Rádioaktívny odpad pochádzajúci z palivového cyklu.....	14
4.1 Triedenie rádioaktívneho odpadu	14
4.2 Použité jadrové palivo	14
4.3 Nakladanie s rádioaktívnym odpadom	15
5 Molybdén v palivovom cykle	16
5.1 Molybdén ako štiepny produkt	16
5.2 Molybdén ako aktivačný produkt	16
6 Kvapalinová extrakcia	17

6.1 Teória kvapalinovej extrakcie.....	17
6.2 Extrakcia kovov	19
6.3 Extrakcia chelátov.....	20
6.3.1 8-hydroxychinolín.....	21
6.4 Extrakcia molybdénu	23
7 Iónové kvapaliny.....	26
7.1 Štruktúra iónových kvapalín	27
7.2 Vlastnosti iónových kvapalín.....	28
7.3 Využitie iónových kvapalín	29
7.3.1 Iónové kvapaliny v kvapalinovej extrakcii	29
7.3.2 Iónové kvapaliny v palivovom cykle	30
8 Experimentálna časť	31
8.1 Použité prístroje a pomôcky	31
8.2 Použité chemikálie	31
8.3 Metodika	32
8.3.1 Elúcia molybdénu z Mo – Tc generátoru.....	32
8.3.2 Stanovenie hustoty 0,1M 8-HQ v IL a 0,01M 8-HQ v IL	33
8.3.3 Nastavenie meracej trasy so studňovým NaI:Tl scintilačným kryštálom.....	33
8.3.4 Kvapalinová extrakcia ⁹⁹ Mo do IL a CHCl ₃	33
8.3.5 Cyklická extrakcia a následná re-extrakcia ⁹⁹ Mo pomocou IL.....	34
8.3.6 Stanovenie limitov a neistôt merania	35
9 Výsledky a diskusia	37
9.1 Stanovenie hustoty 0,1M 8-HQ v IL a 0,01M 8-HQ v IL	37
9.2 Nastavenie meracej trasy so studňovým NaI:Tl scintilačným kryštálom.....	37
9.3 Kvapalinová extrakcia ⁹⁹ Mo do IL a CHCl ₃	38
9.3.1 Extrakcia ⁹⁹ Mo v závislosti na koncentrácii 8-HQ v IL	38
9.3.2 Extrakcia ⁹⁹ Mo v závislosti na rozpúšťadle	40

9.3.3 Extrakcia ^{99}Mo z prostredia komplexujúcich kyselín.....	41
9.4 Cyklická extrakcia a následná re-extrakcia ^{99}Mo pomocou IL.....	42
10 Záver	46
11 Zoznam používaných skratiek	47
12 Zdroje.....	48

Úvod

Podľa Štatistického úradu Európskych spoločenstiev pochádzalo asi 24,6 % celkovej elektrickej energie vytvorenej na území Európskej únie z jadrových elektrární. V porovnaní so spaľovaním fosílnych palív predstavuje jadrová energetika nízko-emisný zdroj energie. Atómová elektráreň pritom produkuje elektrinu relatívne konštantne, najväčší problém v dodávke energie predstavuje niekoľkodenná odstávka výrobného bloku realizovaná každoročne. Práve atómová energia je jednou z alternatív, ku ktorým sa môže v budúcnosti upierať svet.

Jedným z najväčších problémov atómovej energetiky je množstvo a charakter vyprodukovaného odpadu. Takýto odpad býva kontaminovaný rádioaktívnymi látkami s dlhým polčasom rozpadu, čo komplikuje nakladanie s ním. Vyprodukovaný odpad je vo väčšine prípadov ukladaný na miestach na to určených. Jednu zo žiadaných, ale nie vždy možných, alternatív prostému uloženiu predstavuje recyklácia, alebo prepracovanie takéhoto odpadu.

Aj keď molybdén nie je jedným z hlavných kontaminantov, je produktom štiepenia uránu ^{235}U tepelnými neutrónmi, ktoré prebieha v atómovom reaktore. Väčšina jeho rádionuklidov má pomerne krátky polčas rozpadu a po uplynutí času medzi odstavením reaktoru a prepracovaním, alebo uložením paliva je ich aktivita nulová. To ale neplatí pre všetky jeho izotopy, menovite molybdén ^{100}Mo a molybdén ^{93}Mo . Vzhľadom k tomu, že polčas rozpadu ^{100}Mo je $7,3 \cdot 10^{18}$ roku a dá sa prakticky považovať za stabilný je pozornosť upriamená najmä na molybdén ^{93}Mo s polčasom rozpadu $4,0 \cdot 10^3$ roku. Molybdén ^{93}Mo k tomu nevzniká len štiepením uránu, ale aj ako aktivačný produkt záchytnom neutrónu na jadre molybdénu ^{92}Mo .

Jednou z možností zníženia celkového objemu kvapalných odpadov je extrakcia kontaminantov pomocou kvapalinovej extrakcie a zníženie objemu v ktorom sa nachádzajú. Kvapalinová extrakcia je rýchla, efektívna a ekonomicky menej náročná extrakčná metóda. Navyše je možné cieľným výberom vhodných extrakčných činidiel selektívne extrahovať jednotlivé látky zo zmesi. V prípade extrakcie kovov z kvapalných roztokov ide o hojne používanú metódu a inak tomu nie je ani v prípade molybdénu. V takom prípade nie je tento

proces významný len pri jeho extrakcii z odpadov, ale napríklad aj pri výrobe molybdénu ^{99}Mo ožarovaním uránového terča.

Jednou z nevýhod kvapalinovej extrakcie je jej závislosť na rozpúšťadlách, ktoré nemôžu byť miesiteľné s vodným roztokom. Sú tak používané najmä organické rozpúšťadlá, ktoré sa vyznačujú nie práve vhodnými vlastnosťami, či už ide o prchavosť, horľavosť, alebo toxicitu. Možnú alternatívu k ich použitiu predstavujú takzvané iónové kvapaliny. Ide o skupinu látok pozostávajúcu z nabitých iónov, ktoré sú pri teplote pod $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ v kvapalnom stave. Z toho dôvodu sú označované aj ako kvapalné soli. Medzi ich výsady patrí napríklad tepelná a radiačná stabilita, nehorľavosť, neprchavosť, ale aj široké spektrum iónov, z ktorých sa skladajú, čo umožňuje výber iónovej kvapaliny s vhodnými vlastnosťami pre daný proces. Teoreticky tak predstavujú ideálnu náhradu za bežné organické rozpúšťadlá používané v mnohých odvetviach vedy a priemyslu.

Táto práca je súčasťou dlhotrvajúceho výskumu na katedre jadrovej chémie Fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské Českého vysokého učení technického v Praze v oblasti využitia iónových kvapalín k extrakcii kovových kontaminantov z dekontaminačných roztokov.

1 Molybdén

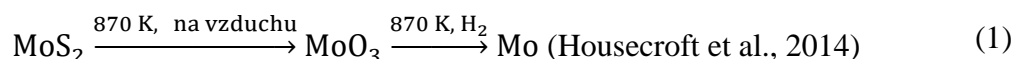
1.1 Chemické a fyzikálne vlastnosti

Molybdén (Mo) je jedným z prechodných kovov, s protónovým číslom štyridsaťdva, nachádzajúci sa v piatej perióde a šiestej skupine, teda v skupine spolu s chrómom, volfrámom a seaborgiom. Jeho chemické vlastnosti sú pritom veľmi podobné vlastnostiam volfrámu. Kovový molybdén vykazuje určitú chemickú odolnosť, ktorá je spôsobená najmä pasiváciou jeho povrchu. Napriek svojej polohe v periodickej tabuľke zaujíma molybdén elektrónovú konfiguráciu $5s^1 4d^5$ namiesto predpokladanej $5s^2 4d^4$. (Klikorka et al., 1985; Heslop a Jones, 1982)

Čo sa fyzikálnych vlastností týka, molybdén je tvrdý striebrolesklý až sivý kov kryštalizujúci v kubickej priestorovo centrovanej mriežke. Teplota topenia molybdénu predstavuje 2 896 K. Po vizuálnej stránke ide o striebrolesklý na vzduchu stály kov, pričom pri vyšších teplotách reaguje s kyslíkom za vzniku oxidu molybdénového. V prípade oxidačných čísel nadobúda molybdén najčastejšie stavy VI, V, IV a III. (Housecroft et al., 2014)

1.2 Výskyt a výroba

V prírode sa molybdén vyskytuje najmä ako súčasť rúd, z ktorých tou hlavnou je molybdenit. Molybdenit predstavuje po chemickej stránke sulfid molybdeničitý (MoS_2). Z molybdenitu je kovová forma získaná postupnou reakciou, kedy je MoS_2 najprv zahrievaním na vzduchu pri približne 870 K prevedený na oxid molybdénový (MoO_3) ktorý následne, po vyčistení vhodnými činidlami, reaguje s plynným vodíkom na kovový molybdén. (Housecroft et al., 2014)



Molybdén tvorí približne $1,5 \cdot 10^{-4}$ % zemskej litosféry. Jeho obsah v rude molybdenitu je však veľmi malý. Tvorí asi len 3 % rudy. Flotáciou zomletého molybdenitu je však možné pripraviť rudu, v ktorej sa obsah molybdénu pohybuje až do výšky 90 %.

Čistý molybdén sa následne získava pražením pri vysokých teplotách. (Heslop a Jones, 1982).

1.3 Chémia molybdénu

Pre všetky vyššie menované oxidačné stavy molybdénu existujú jeho zlúčeniny s halogénmi. Rovnako však existujú aj halogenidy s molybdénom v oxidačnom čísle II. V prípade nižších oxidačných čísel vystupujú halogenidy aj ako halogenidové ligandy v koordinačných zlúčeninách molybdénu. Známe a dobre popísané sú taktiež oxidy molybdénu ako oxid molybdénový (MoO_3), alebo oxid molybdeničitý (MoO_2). V prípade chémie molybdénu je častý vznik dimérnych molekúl viazaných väzbou Mo-Mo. V prípade molekúl molybdénu v oxidačnom čísle II bol popísaný taktiež vznik štvornásobnej väzby medzi atómami molybdénu, ktorá vznikla plošným prekryvom orbitálov d_{xy} , bočným prekryvom orbitálov d_{xz} a d_{yz} a nakoniec koncovým prekryvom hybridizovaného orbitálu $p_z d_{z^2}$. Vzniknutá štvornásobná väzba je teda tvorená väzbou σ , dvoma väzbami π a jednou δ väzbou. (Housecroft et al., 2014)

Pri oxidačnom čísle VI vznikajú taktiež molybdénany (MoO_4^{2-}). Ich kryštalická forma zaujíma štruktúru $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zloženú z oktaédrov MoO_6 . Okrem MoO_4^{2-} je možné syntetizovať aj niektoré ďalšie polymolybdénany, napríklad $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. To je realizovateľné najmä nahradením vody ako rozpúšťadla, alebo úpravou pH (Housecroft et al., 2014). Tetraedrický MoO_4^{2-} anión je pritom stály len v bazickom prostredí, v kyslom a neutrálnom prostredí polykondenzuje na hepta, alebo oktamolybdenan. (Klikorka et al., 1985)

1.4 Využitie

Vďaka svojej vysokej teplote topenia je kovový molybdén pridávaný ako legovacia prísada pri výrobe oceli. Modifikuje jej teplotu topenia a zvyšuje pevnosť ocele, a to aj pri vyšších teplotách. Veľmi často je pri použití za týmto účelom do ocele pridávaný v prímiesiach s chrómom, s ktorým sa nachádzajú v rovnakej skupine. Zlúčeniny molybdénu naďalej slúžia ako mazivá. (Housecroft et al., 2014)

Jedným z možných využití molybdénu v blízkej budúcnosti, je ako prímies v konštrukčných častiach jadrových zariadení. Ťažšie izotopy molybdénu majú totiž

schopnosť zachytávať tepelné neutróny. Účinný prierez tejto reakcie je približne trinásťnásobne väčší ako je tomu pri zirkóniu, z ktorého sú určité komponenty už vyrábané, pričom ide najmä o palivové tyče. To platí pre stabilný izotop molybdénu ^{95}Mo a vyššie izotopy, zatiaľ čo pri ľahších izotopoch, ako je napríklad ^{92}Mo a ^{94}Mo , je účinný prierez reakcie s tepelnými neutrónmi porovnateľný s tým u reakcie so zirkóniom. Takéto použitie molybdénu nie je nová záležitosť, keďže najmä reaktory v bývalom Sovietskom zväze operovali so štípnym materiálom pozostávajúcim zo zliatiny uránu a molybdénu. (Shmelev a Kozhahmet, 2017)

1.5 Izotopy molybdénu

Prírodný molybdén sa vyskytuje ako zmes izotopov ^{92}Mo (14,84 %), ^{94}Mo (9,25 %), ^{95}Mo (15,92 %), ^{96}Mo (16,68 %), ^{97}Mo (9,55 %), ^{98}Mo (24,13 %) a ^{100}Mo (9,63 %). Pričom čísla uvádzané v zátvorkách uvádzajú ich zastúpenie v prírodnej zmesi molybdénu. (Housecroft et al., 2014)

Molybdén ^{100}Mo je jediným z týchto prírodne sa vyskytujúcich izotopov, ktorý nie je stabilný. Podlieha rádioaktívnej dvojitej beta mínus premene na stabilné jadro ruténia ^{100}Ru . Polčas tejto premeny je približne $7,3 \cdot 10^{18}$ roku. (National Nuclear Data Center, 2021)

Je nutné poznamenať, že molybdén sa v prírode nevyskytuje v čistej forme, ale len v zlúčeninách. (viď. [1.2 Výskyt a výroba](#)).

Len dva z nestabilných izotopov molybdénu, konkrétne ^{100}Mo a ^{93}Mo , majú dlhý polčas rozpadu. Konkrétne ide o $7,3 \cdot 10^{18}$ roku pre molybdén ^{100}Mo a $4,0 \cdot 10^3$ roku pre molybdén ^{93}Mo . Drvivá väčšina izotopov sa polčasom rozpadu nachádza rádovo v oblasti minút a menej. Molybdén ^{90}Mo a ^{99}Mo majú polčas rozpadu v rádoch hodín. Konkrétne molybdén ^{90}Mo má polčas rozpadu 5,56 hodín, a podlieha beta plus premene a elektrónovému záchytu. Molybdén ^{99}Mo s polčasom premeny 65,976 hodín podlieha výhradne beta mínus premene. (National Nuclear Data Center, 2021) Izotop molybdénu ^{99}Mo je hojne využívaný v medicíne, pretože jeho dcérsky produkt technécium $^{99\text{m}}\text{Tc}$ má vhodné vlastnosti pre aplikáciu v oblasti diagnostiky. (National Nuclear Data Center, 2021)

2 Molybdén ^{99}Mo

Molybdén ^{99}Mo predstavuje jeden z krátko žijúcich, v prírode sa nevyskytujúcich izotopov molybdénu. Jadro ^{99}Mo podlieha beta mínus premene na izomérený stav jadra technécia $^{99\text{m}}\text{Tc}$, a to s polčasom premeny $T = 65,976$ hod. Na metastabilnú hladinu technécia ($^{99\text{m}}\text{Tc}$) prechádza približne 80 % celkového molybdénu. (National Nuclear Data Center, 2021)

Pri deexcitácii z energeticky vyšších hladín je pritom emitovaný gama fotón o energii 739,5 keV a to s pravdepodobnosťou 12,20 % a fotón o energii 181,068 keV s pravdepodobnosťou 6,05 %. Ostatné gama fotóny emitované pri rozpade molybdénu sú zanedbateľné vzhľadom k ich malému výťažku. (National Nuclear Data Center, 2021)

Emisia gama žiarenia je významná pre možnú detekciu molybdénu ^{99}Mo napríklad s použitím scintilačnej sondy s NaI(Tl) kryštálom. Vzhľadom však na pomerne rýchlu tvorbu dcérskeho technécia $^{99\text{m}}\text{Tc}$, ktoré prechádza izoméreným prechodom na jadro technécia ^{99}Tc (polčas tohto izoméreného prechodu činí približne 6 hodín) je detekcia výrazne sťažená. Technécium $^{99\text{m}}\text{Tc}$ pri svojej premene emituje fotón s energiou 142,7 keV ktorý môže pri nízkom rozlíšení interferovať so žiarením molybdénu o energii približne 181 keV. (National Nuclear Data Center, 2021)

2.1 Príprava ^{99}Mo

Molybdén ^{99}Mo je jedným z mnohých produktov štiepenia uránu ^{235}U tepelnými neutrónmi s účinným prierezom 585 b. (National Nuclear Data Center, 2022) Pri štiepení tepelnými neutrónmi predstavuje štiepny výťažok nuklidu ^{99}Mo približne 6,15 %. (IAEA, 2000)

Najvyužívanejším spôsobom prípravy molybdénu ^{99}Mo v dnešnej dobe je založený na ostreľovaní terča pozostávajúceho z uránu obohateného na nuklid ^{235}U , takzvaného HEU terča (z anglického „high enriched uranium“), tepelnými neutrónmi. Úroveň obohatenia HEU terča dosahuje hodnôt nad 90 %. (Jaroszewicz et al., 2014)

Touto metódou je pripravovaná drvivá väčšina používaného molybdénu ^{99}Mo . V praxi ide o viac ako dve tretiny celkového vyprodukovaného molybdénu ^{99}Mo . Výhodou

oproti použitiu terčov obohatených o obsah uránu ^{235}U približne na 20 % (takzvaného LEU terča, z anglického „low enriched uranium“), je najmä pomer vytvoreného molybdénu na množstve terčového materiálu. Pre predstavu, na výrobu rovnakého množstva molybdénu je potreba približne päťkrát viac štiepneho materiálu typu LEU ako typu HEU. Napriek tomu je však použitie LEU paliva pretláčané do popredia, a to najmä kvôli samotnému HEU palivu, ktoré je klasifikované ako urán vojenskej akosti. (Stepinski et al., 2017)

Jedným z postupov prípravy je vloženie uránových terčov priamo do aktívnej zóny reaktora. Takýto terč je zložený zo štiepneho materiálu, ktorý sa nachádza medzi hliníkovými platňami, ktoré boli zlisované k sebe a narezané na vhodnú veľkosť. Štiepne produkty sú po ukončení ožarovania rozpustené a následne sú jednotlivé produkty od seba separované vo viackrokových procesoch. (Jaroszewicz et al., 2014; NASEM, 2016)

2.1.1 Separácia ^{99}Mo zo zmesi štiepných produktov pri výrobe štiepením ^{235}U

Existuje viacero procesov separácie molybdénu ^{99}Mo od ostatných štiepných produktov uránu. Väčšinou sa jedná o viackrokový proces zahrňujúci napríklad viacero fáz rozpúšťania, kvapalinovej extrakcie, vyparovania, alebo zrážania. Pri procese separácie sa dbá zvýšená pozornosť na výslednú čistotu separovaného molybdénu, vzhľadom na účel jeho následného použitia, čo býva najčastejšie v medicíne. (Rao et al., 2014)

Azda najpoužívanejší separačný postup je takzvaný CINTICHEM proces. (Dash et al., 2015) Ten začína vyžrážaním aktívneho jódu zmesou jodidu sodného a dusičnanu strieborného v prostredí kyseliny dusičnej. Následne je do zmesi zavedené oxidačné činidlo, ktoré zoxiduje a vyžráža prítomné ruténium na oxid ruteničitý. Proces následne pokračuje zrážaním samotného molybdénu ^{99}Mo pomocou α -benzoinoxímu, označovaným skratkou ABO, rozpustenom v alkohole, respektíve slabo bázickom roztoku hydroxidu. Čistý molybdén ^{99}Mo je následne získavaný z prečisteného ^{99}Mo -ABO. (Dash et al., 2015)

Najväčšieho výťažku molybdénu ^{99}Mo je možné dosiahnuť štiepením uránu ^{235}U . Existujú však aj iné spôsoby, akými je tento nuklid možné vytvoriť. Ide napríklad o reakciu $^{98}\text{Mo}(n, \gamma)^{99}\text{Mo}$, alebo reakciu $^{100}\text{Mo}(\gamma, n)^{99}\text{Mo}$. Obe sú okrem menšieho výťažku charakteristické aj pomerne malým účinným prierezom reakcie. Pre reakciu $^{98}\text{Mo}(n, \gamma)^{99}\text{Mo}$ s tepelnými neutrónmi predstavuje účinný prierez reakcie približne 0,13 barnu. Ako terč pri takejto reakcii je využívaná prírodná zmes molybdénu, v ktorej je práve molybdén ^{98}Mo

najzastúpanejším (24,13 %) (Housecroft et al., 2014)). V prípade reakcie $^{100}\text{Mo}(\gamma, n)^{99}\text{Mo}$ je možné obohatiť molybdénový terč na obsah molybdénu ^{100}Mo , a to kvôli tomu, že molybdén ^{100}Mo predstavuje najťažší izotop vyskytujúci sa v prírodnom molybdéne. Vzhľadom k izotopickému zastúpeniu a nízkemu účinnému prierezu požadovanej reakcie vykazujú oba zmienené procesy menší výťažok zisku molybdénu ^{99}Mo než pri separácii zo štíepnych produktov. (IAEA, 2013)

2.2 Využitie

Izotop molybdénu ^{99}Mo je v praxi frekventovane využívaným izotopom molybdénu, a to najmä v oblasti medicíny. Je uvádzané, že tento izotop a jeho dcérskeho produktu $^{99\text{m}}\text{Tc}$ stoja za dvoma tretinami všetkých zobrazovacích metód v nukleárnej medicíne. (Dale et al., 2012)

Tento izotop technécia $^{99\text{m}}\text{Tc}$ oplýva vlastnosťami vhodnými pre snímkovanie, či už ide o jeho krátky polčas rozpadu približne 6 hodín, alebo energiu gama žiarenie emitovaného pri tomto rozpade (142,7 keV) (National Nuclear Data Center, 2021). Energia tohto rozpadu je dostatočne vysoká k jej zaznamenaniu medicínskymi prístrojmi, zároveň však predstavuje dávka obdržaná pri medicínskej aplikácii tohto nuklidu prijateľné riziko vzhľadom k potrebe stanovenia diagnózy. Samotné technécium je možné vo forme ligandu naviazať na viaceré zlúčeniny, ktorých afinita k rôznym orgánom a tkanivám je rôzna. Technécium tak môže byť používané za účelom snímkovania širšieho spektra biologických materiálov. Samozrejme všetky tieto spôsoby využitia by bez molybdénu ^{99}Mo neboli možné. Kvôli šesťhodinovému polčasu je jeho príprava v samotnom medicínskom zariadení realizovaná pomocou takzvaného Mo – Tc generátoru. (NRC, 2009)

Molybdén-technéciový generátor predstavuje zariadenie využívané k produkcii medicínskeho nuklidu technécia $^{99\text{m}}\text{Tc}$ v zdravotníckych zariadeniach, kde je, hlavne v oblasti radiologického snímkovania, dopyt po tomto nuklide značný.



Obr. 1: Medicínsky využívaný Molybdén – Technéciový generátor. (autor: M. Ficiel, 2021)

Molybdén ^{99}Mo je pevne naviazaný na sorbente vo vnútri kolóny. Ako sorbent je používaný najmä oxid hlinitý, ktorý viaže molybdénanový anión. Možné je však aj využitie oxidu titaničitého ako selektívneho sorbentu, a to aj pri použití vysoko obohateného uránu (HEU) ako terčového materiálu v reaktore pri výrobe molybdénu. (Dale et al., 2012)

Samotná kolóna, v ktorej je naviazaný molybdén dosahuje priemeru približne jedného centimetra, zatiaľ čo priemer samotného generátoru dosahuje kvôli tieneniu asi 15 centimetrov, na výšku medzi dvadsiatimi a tridsiatimi centimetrami. Aktivita molybdénu ^{99}Mo býva v rozsahu od $3,7 \cdot 10^{10}$ Bq do $70,3 \cdot 10^{10}$ Bq v závislosti od modelu a výrobcu. V prípade medicínskeho využitia je doba použiteľnosti takéhoto generátoru po jeho distribúcii do nemocnice približne jeden týždeň. (NASEM, 2016)

3 Palivový cyklus

Jadrová energia predstavuje zdroj energie s vysokými energetickými výťažkami. V porovnaní so spaľovaním fosílnych palív je bezprostredný dopad na okolie nižší. Cena prevádzky jadrovej elektrárne je dokonca nižšia ako tá pri elektrárni spaľujúcej uhlie, aj keď náklady na výstavbu sú podstatne vyššie. V očiach širokej verejnosti však predstavuje jadrová energia istú hrozbu, a to aj napriek veľmi dôkladným bezpečnostným opatreniam, a samotnému výkonu takejto elektrárne. Aj keď ide o z väčšej časti ničím nepodložené obavy, sú realizované stále nové výskumy cielené k zvýšeniu účinnosti a bezpečnosti jadrových elektrární a vybavení v nich využívaných. (Wilson, 1996)

Väčšina používaných jadrových reaktorov operuje na princípe štiepenia uránu ^{235}U , ako najčastejšie používaného paliva, pomocou neutrónov. Štiepenie jadra uránu ^{235}U tepelnými neutrónmi vyprodukuje dva fragmenty, a niekoľko emitovaných okamžitých neutrónov. Tento proces je označovaný ako primárna fáza štiepenia. Fragmenty predstavujú stredne ťažké jadrá, pričom samy bývajú aktívne a podliehajú následnému rozpadu, ktorý zahrňujeme do nasledujúcej sekundárnej fázy štiepenia, rovnako ako nasledovnú emisiu oneskorených neutrónov. (Majer et al., 1981)

Pojem palivový cyklus ako celok označuje a zahrňuje činnosti a náležitosti predchádzajúce príprave jadrového paliva, jeho využívania a nakladania s ním po jeho spotrebovaní v jadrovom reaktore. Konkrétne teda ide o ťažbu uránovej rudy, separáciu uránu, jeho následné obohacovanie o izotop uránu ^{235}U , použitie jadrového paliva v reaktore, jeho následné prepracovanie, alebo uloženie a všetko ďalšie nakladanie s ním. Jedným z problémov súčasnosti je ukladanie samotného použitého jadrového paliva, pričom je cielená čo najväčšia možná recyklácia zložiek takéhoto paliva. Ide pritom najmä o nespotrebovaný urán a plutónium, ktoré tvoria drvivú väčšinu takéhoto odpadu. (Wilson, 1996)

3.1 Jadrové palivo

Väčšinu jadrového paliva, ako už bolo spomenuté, predstavuje štiepny materiál, teda urán obohatený o izotop ^{235}U . Pre tlakovodný reaktor chladený a moderovaný vodou je využívaný štiepny materiál vo forme peletiek. Ide zväčša o takzvané keramické peletky

pozostávajúce z oxidu uraničitého, respektíve s prídavkom oxidu plutoničitého (takzvané MOX palivo). Peletky majú valcový tvar, pričom ich priemer aj výška sa pohybujú okolo jedného centimetra. Pre praktické použitie v reaktore sú peletky ukladané do takzvaných palivových tyčí. Ide o plášť, ktorého priemer je porovnateľný s priemerom samotných peletiek, pričom tie sú v palivových tyčiach ukladané na sebe. Palivové tyče dosahujú priemerne dĺžky štyroch metrov a pozostávajú zo zirkóniovej zliatiny, pričom ich vnútorný priestor je vyplnený héliom. (CEA, 2008)

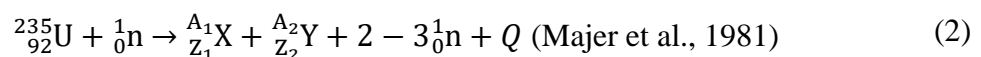
3.2 Príprava jadrového paliva

Samotnému štiepeniu uránu v reaktore predchádza množstvo krokov, počínajúc ťažbou a spracovaním uránovej rudy, cez obohatenie uránu až po výrobu jadrového paliva. Ťažba uránu je realizovaná buď lúžením rúd v ložiskách, alebo je realizovaná mechanicky, pričom vyťažená ruda je spracovávaná drvením a tiež lúžením. Lúženie môže byť realizované buďto kyslými, alebo zásaditými roztokmi, pričom každý oplýva svojimi výhodami aj nevýhodami. Voľba samotného lúhu je volená podľa zloženia rudy, v ktorej sa urán nachádza. (Štamberg, 1994)

V ďalšom kroku je potrebné urán separovať od prvkov jemu podobných, prvkov schopných brzdiť neutróny a tak aj celú reakciu, a prvkov schopných tvoriť výbušné fluoridy pri styku s fluórom užívaným v procese prípravy paliva. Takéto výbušné fluoridy tvoria napríklad prvky skupiny chrómu, vrátane molybdénu. Urán je následne obohacovaný na obsah izotopu ^{235}U , čo môže prebiehať viacerými metódami, a to napríklad metódami difúznymi, odstred'ovacími, laserovými, alebo chemickými. Pre tlakovodný reaktor typu VVER obsahuje obohatený urán približne 4 % izotopu uránu ^{235}U . Pre porovnanie prírodný urán obsahuje len 0,7204 % tohto izotopu. (National Nuclear Data Center, 2022) Nasleduje výroba samotných peletiek obsahujúcich urán vo forme oxidu uraničitého a palivových tyčí. (Štamberg, 1994; Wilson, 1996)

3.3 Štiepna reakcia v reaktore

V jadrových elektrárnach, pracujúcich s reaktorom štiepiacim urán ^{235}U , prebieha jadrová reakcia:

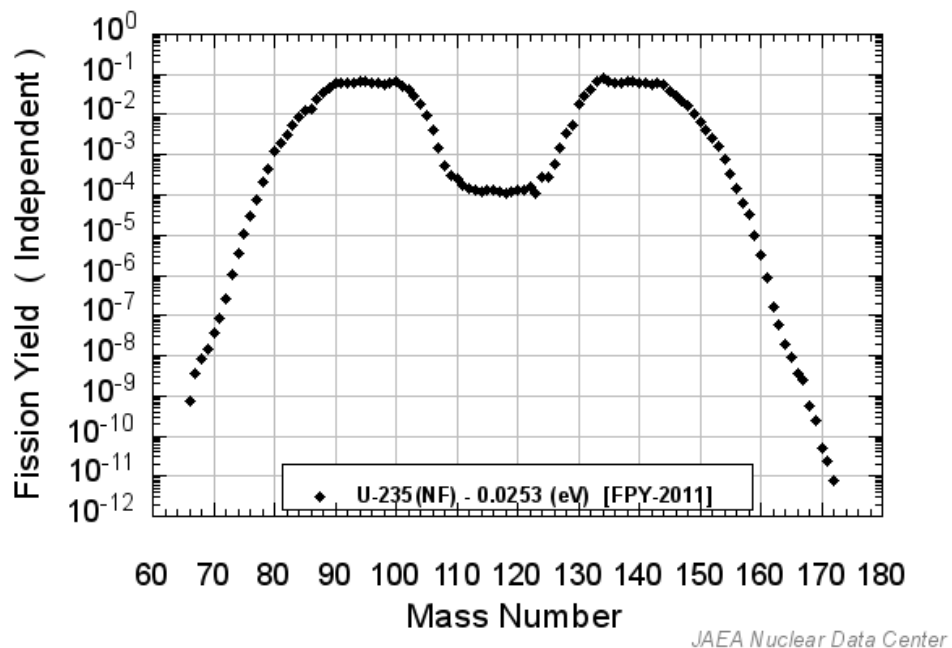


Q predstavuje uvoľnenú energiu, X a Y sú jadrá dvoch prvkov vzniknutých štiepením, tiež nazývané štiepne produkty reakcie, a každý štiepny akt je sprevádzaný uvoľnením dvoch až troch neutrónov. Neutróny môžu ďalej reagovať s prvkami nachádzajúcimi sa v ich blízkosti. V prípade reakcie neutrónu so stabilným nerádioaktívnym prvkom, vzniká nové jadro zväčša rádioaktívneho nuklidu. Hovoríme tak o neutrónovej aktivácii a vzniku aktivačných produktov štiepenia uránu. (Majer et al., 1981)

Pre každú jadrovú elektráreň je primárnym produktom takejto reakcie práve uvoľnená energia. Priemerne uvoľnená energia na jeden štiepny akt pritom činí približne 200 MeV, z čoho približne 11 MeV je odnášaných neutrínami, a teda energia získaná na jeden štiepny akt činí približne 189 MeV. (Mizera et al., 2001)

3.3.1 Štiepne produkty štiepenia ^{235}U tepelnými neutrónmi

Rozštiepením jedného atómu uránu ^{235}U vznikajú dve ľahšie jadrá, ktorých hmotnostné čísla sa nachádzajú v rozmedzí od 72 až po 161, pričom pravdepodobnosť vzniku jednotlivých nuklidov po vynesení do grafu ako závislosti štiepneho výt'azku v závislosti na hmotnostnom čísle je možné vidieť na Obr. 2. Medzi jedny z významných štiepných produktov uránu ^{235}U patria napríklad jadrá ako ^{82}Br , ^{86}Rb , ^{136}Cs , ^{95}Zn , ^{95}Nb , ^{140}Ba , ^{140}La , alebo ^{133}Xe . (Majer et al., 1981)



Obr. 2: Štiepny výt'azok nuklidov v závislosti na ich hmotnostnom čísle pri štiepení uránu ^{235}U tepelnými neutrónmi. (zdroj: wwwndc.jaea.go.jp; 2022)

3.3.2 Aktivačné produkty

Aktivačné produkty vznikajú reakciou neutrónov uvoľnených štiepením jadra uránu ^{235}U v jadrovom reaktore s nuklidmi nachádzajúcimi sa v blízkosti aktívnej zóny reaktoru. Vo veľkej miere ide najmä o prvky obsiahnuté v konštrukčných materiáloch reaktoru, ako je napríklad reaktorová nádoba, kontrolné, alebo palivové tyče. Medzi aktivačné produkty zhrňame napríklad nuklidy ^{58}Co , ^{60}Co , ^{55}Fe , ^{51}Cr , alebo ^{54}Mn , ktoré vznikajú neutrónovou aktiváciou stabilných jadier týchto prvkov nachádzajúcich sa v oceľových konštrukčných komponentoch. Neutrónovou aktiváciou zložiek chladiva a moderátoru, ktorým je pri tlakovodných reaktoroch voda, vzniká najmä ^3H a nuklidy ako ^{16}N , ^{17}N , ktoré vznikajú aktiváciou jadier kyslíku a následnej emisii protónu. V neposlednej rade vzniká v ľahkovodných reaktoroch uhlík ^{14}C , a to buď neutrónovou aktiváciou uhlíku ^{13}C v oceli, alebo reakciou (n, p) s dusíkom ^{14}N , prípadne (n, α) s kyslíkom ^{17}O . (Lee a Cheong, 2020; U.S. NRC, 2020)

4 Rádioaktívny odpad pochádzajúci z palivového cyklu

4.1 Triedenie rádioaktívneho odpadu

Existuje množstvo kritérií, podľa ktorých je možné triediť rádioaktívny odpad, či už ide o pôvod jeho vzniku, spôsob premeny obsiahnutých rádionuklidov, ich fyzikálnych a chemických vlastností, celkovej aktivity a podobne. Z hľadiska ukladania rádioaktívneho materiálu má veľký význam delenie podľa dĺžky polčasu rozpadu. Zatiaľ čo niektoré nuklidy s krátkym polčasom rozpadu je možné izolovať do prirodzeného poklesu rádioaktivity pod uvoľňovaciu úroveň, čo umožní s takýmto odpadom naďalej pracovať ako s odpadom neaktívnym, iné je potrebné ukladať alebo dlhodobo uskladňovať.

Iným kritériom, tiež s veľmi významným dopadom na spôsob nakladania s rádioaktívnym odpadom, je delenie podľa skupenstva. Existujú totiž ako tuhé tak aj kvapalné a plynné odpady, a ku každému je potrebné prihliadať inak. Kvapalné anorganické odpady bývajú spracované na filmových vákuových rotačných odparkách, kde je odparovaná prebytočná voda za súčasného koncentrovania, pričom je pridávaná živica vo forme, v ktorej je odpad ukladajú v sudoch. Organické kvapalné odpady bývajú najčastejšie spaľované, pričom vzniknuté sadze a popol sú ďalej spracované k uloženiu. Pri odpadoch pevných je pristupované k ich lisovaniu a ukladaniu, alebo v prípade nelisovateľných odpadov k ich spaľovaniu, topeniu a následnému lisovaniu (SÚJB, 2022; MPO, 2017)

4.2 Použité jadrové palivo

V prípade ľahkovodných reaktorov s výkonom 1000 MWe predstavuje produkcia použitého paliva približne 30 ton ročne, čo kvôli jeho veľkej hustote zodpovedá približne 1,5 m³ tohto paliva. Z hľadiska zloženia ide najmä o nespotrebovaný urán, a to hlavne izotop uránu ²³⁸U, ktorý tvorí približne 96 až 97 % použitého paliva. (Štamberg, 2017)

Najväčšej aktivity dosahuje použité palivo po ukončení štiepnej reakcie, pretože obsahuje vysoké množstvo krátkodobých rádionuklidov, ktoré vznikali behom celej štiepnej kampane. Najmä z tohto dôvodu, zníženia aktivity krátkodobých štiepných a aktivačných produktov, predchádza akémukoľvek ďalšiemu nakladaniu, alebo spracovaniu paliva

takzvaná doba jeho chladnutia. Počas tejto doby je palivo ponechané po určitý čas, pričom prebieha prirodzený úbytok jeho aktivity. (Štamberg, 2017)

4.3 Nakladanie s rádioaktívnym odpadom

Pri nakladaní s rádioaktívnym odpadom sa v Českej republike postupuje v súlade so zákonom číslo 263/2016 Sb., teda atómovým zákonom, a v súlade s nadnárodnými koncepciami schválenými vládou. Upravený rádioaktívny odpad je uskladňovaný pod záštitou Správy úložísk radioaktívnych odpadů (SÚRAO), organizáciou pracujúcou pod Ministerstvom priemyslu a obchodu. Momentálne existujú na území Českej republiky tri takéto úložiská pre nízko a stredne-aktívne odpady, konkrétne ide o úložisko radioaktívneho odpadu Dukovany, úložisko radioaktívneho odpadu Richard a úložisko radioaktívneho odpadu Bratrství. (SÚJB, 2022)

Úložisko v Dukovanech je pritom určené práve na rádioaktívny materiál vyprodukovaný v jadrových elektrárnach Dukovany a Temelín. Ide pritom o jediné povrchové úložisko v Českej republike. Vápencové bane pri Litoměřicích, označované ako úložisko Richard, sú využívané k ukladaniu inštitucionálnych odpadov zo zdravotníctva, priemyslu výskumu alebo poľnohospodárstva a úložisko Bratrství nachádzajúce sa pri Jáchymove slúži k ukladaniu podobných odpadov obsahujúcich len prírodné rádionuklidy. (SÚRAO, 2022)

Na území Slovenskej republiky sa v dnešnej dobe nachádza len jedno úložisko rádioaktívnych odpadov. Ide o Republikové úložisko rádioaktívnych odpadov nachádzajúce sa v Mochovciach, v blízkosti jadrovej elektrárne. Úložisko je využívané len k ukladaniu nízkoaktívnych odpadov, ktorých majoritná časť pochádza z odstavovania jadrovej elektrárne v Jaslovských Bohuniciach. (NJF, 2022)

5 Molybdén v palivovom cykle

5.1 Molybdén ako štiepny produkt

Pri štiepení uránu ^{235}U tepelnými neutrónmi možno v nezanedbateľnej miere predpokladať najmä vznik piatich izotopov molybdénu. Ide pritom o izotopy ^{95}Mo , ^{97}Mo , ^{98}Mo , ^{99}Mo a ^{100}Mo . Pre jednotlivé výtťažky pri štiepnom procese pri tom platí 6,27 % pre ^{95}Mo ; 6,09 % pre ^{97}Mo ; 5,78 % pre ^{98}Mo ; 6,06 % pre ^{99}Mo a 6,30 % pre ^{100}Mo . V zmesi štiepných produktov sa však nachádzajú aj iné z izotopov molybdénu. Ich prítomnosť je zväčša spôsobená rozpadom iných nestabilných štiepných produktov. Ide tak napríklad o molybdén ^{96}Mo , ktorý vzniká beta mínus rozpadom nióbu ^{96}Nb . (Wilson, 1996)

Aktivita molybdénu vo vyhorenom palive je zanedbateľná, nakoľko po chladnutí paliva, ktoré trvá približne 2 až 4 roky, je prítomné len stopové množstvo aktívneho molybdénu. Obsah molybdénu vo vyhorenom palive, ktoré chladlo po dobu 150 dní (pre ľahkovodný reaktor o výkone 1000 MeW s tepelným zaťažením 30 MW/t U a vyhorením 33 000 MWd/t U), je približne $3,09 \cdot 10^3$ g/t U. Je však možné sledovať aktivitu jeho dcérskych produktov, najmä technécia. Technécium tvorí $7,52 \cdot 10^2$ g/t U, a jeho aktivita je približne rovná $5,29 \cdot 10^8$ kBq/t U. Je však nutné poznamenať, že technécium bolo vytvorené aj samotným štiepením uránu počas chodu reaktoru, a nie len β premenou molybdénu. (Štamberg, 2017)

5.2 Molybdén ako aktivačný produkt

Ako už bolo spomenuté, aktívne nuklidy molybdénu vznikajúce v priebehu palivového cyklu sú najmä štiepnymi produktami štiepenia uránu ^{235}U . V nevelkej miere sú však prítomné aj nuklidy molybdénu, ktoré vznikli ako aktivačné produkty. Asi najdôležitejším predstaviteľom z tejto skupiny je molybdén ^{93}Mo , s relatívne dlhým polčasom premeny $4,0 \cdot 10^3$ roku. (National Nuclear Data Center, 2021)

Molybdén ^{93}Mo vzniká najmä neutrónovým záchytom na molybdéne ^{92}Mo , pričom účinný prierez tejto reakcie pre tepelné elektróny predstavuje 0,02 barnu. (Evans et al., 1984)

6 Kvapalinová extrakcia

6.1 Teória kvapalinovej extrakcie

Pojem kvapalinová extrakcia obecné zahŕňa všetky extrakčné metódy, pri ktorých je využívaná kvapalina ako extrakčné činidlo. V užšom kontexte tejto práce je ním však označovaná len extrakcia v sústave kvapalina-kvapalina. Ide o separačnú metódu, pri ktorej je extrahované chemické individuum z jedného rozpúšťadla do rozpúšťadla iného, v ktorom je dané individuum rozpustnejšie, pričom tieto dve kvapaliny sú spolu nemiešateľné a vzniká tak viacfázový systém. Najčastejšie je jedna fáza tvorená vodným roztokom a druhá fáza s vodou nemiešateľným organickým rozpúšťadlom. V prípade extrakcie kovov, respektíve kovových iónov, býva účinnosť extrakcie s použitím samotného organického rozpúšťadla nízka, preto sú využívané vhodné látky, ktoré menia chemickú formu extrahovanej látky a uľahčujú jej prechod do organickej fázy. Metóda je prakticky významná, nakoľko ide o pomerne nenáročnú, častokrát rýchlu techniku separácie. Ide taktiež o značne versatilnú metódu, pri ktorej je možné používať viacero druhov rozpúšťadiel v závislosti na rôznych faktoroch, či už ide o chemické, fyzikálne, alebo ekonomické. Extrakčné roztoky je tiež možné používať pri niektorých postupoch opakovane, prípadne je možné niektoré látky extrahovať do objemu značne menšieho, ako bol ten, v ktorom sa pôvodne nachádzali. (Sandtorv, 2017)

Obvykle je sledovaná látka M extrahovaná z vodného roztoku. V takomto prípade je extrakčným činidlom organické rozpúšťadlo, prípadne iná látka extrahujúca sledovanú látku M rozpustenú v tomto organickom solvante. Extrakcia však môže prebiehať aj naopak, a teda z organického prostredia do vodného. Spojením týchto procesov, teda extrakcie s následnou re-extrakciou, je možné látku M chemicky izolovať, prečistiť, alebo len znížiť objem rozpúšťadla a tým ju koncentrovať. Takouto viacnásobnou extrakciou možno docieľiť vyššej účinnosti extrakcie. Metóda nachádza taktiež významné uplatnenie v priemysle, keďže umožňuje viacnásobné použitie chemikálií, čo sa odráža na cene priemyselného procesu. Nevýhodou je samotný fakt, že viacnásobnú extrakciu spojenú s re-extrakciou nemožno vždy uskutočniť. Môže totiž dôjsť k zníženiu účinnosti extrakcie pri postupných krokoch, alebo strate extrakčného činidla jeho prechodom do druhej fázy. Pri procese je taktiež dôležité dbať na úplnú separáciu oboch fáz pri každom kroku, a taktiež brať do úvahy

kontamináciu stien nádob v ktorých kvapalinová extrakcia prebieha. (Weeranoppanant et al., 2017; Mendiguchía et al., 2019)

Pri styku fáz dvoch nemiešateľných kvapalín dochádza k postupnému ustáleniu rovnováhy. Mieru rozdelenia látky M medzi organickou a vodnou fázou popísal W. H. Nernst:

$$K_D = \frac{[M]_{or}}{[M]_{aq}}, \quad (3)$$

kde $[M]_{aq}$ je koncentrácia jednej formy látky M vo vodnej fáze po ustálení rovnováhy, $[M]_{or}$ je koncentrácia rovnakej formy látky M v organickej fáze po ustálení rovnováhy a K_D je Nernstova rozdeľovacia konštanta. Nernstova konštanta je bezrozmernou veličinou. (Starý et al., 1975)

Pre praktické účely sa využíva známej celkovej analytickej koncentrácie individua M v organickej ($c_{M,or}$) a vodnej ($c_{M,aq}$) fáze a potom možno stanoviť takzvaný distribučný pomer D nasledujúcim vzťahom:

$$D = \frac{c_{M,or}}{c_{M,aq}}. \quad (4)$$

Distribučný pomer D je bezrozmernou veličinou, ktorá kvantifikuje rozdelenie sledovanej látky M medzi dvoma fázami bez ohľadu na ich chemickú formu. Ďalšou veličinou používanou k popisu účinnosti takejto extrakcie je takzvané percento extrakcie E dané nasledovným vzťahom:

$$E = \frac{c_{M,or}}{c_{M,total}} \cdot 100 \% = \frac{100 D}{D + \frac{V_{aq}}{V_{or}}} [\%], \quad (5)$$

kde $c_{M,or}$ je celková analytická koncentrácia individua M v organickej fáze, $c_{M,total}$ jeho koncentrácia v oboch fázach, D vo vzorci je už spomínaný distribučný pomer, V_{aq} objem vodnej fázy a V_{or} objem fázy organickej. Percento extrakcie pritom udáva zastúpenie v organickej fáze, pričom nadobúda hodnôt od 0 % do 100 %. Pri $E = 100 \%$ je všetka sledovaná látka M prítomná len v organickej fáze. (Starý et al., 1975)

V prípade extrakcie nestabilných jadier, alebo ich použitia ako rádiostopovačov, môže byť koncentrácia sledovanej látky určená z hodnôt objemových aktivít. Je tak možné

pomerne ľahko určiť distribučné pomery a percentuálnu úspešnosť extrakcie rádioaktívnych jadier, čo nachádza svoj význam mimo iné aj pri dekontaminácii.

6.2 Extrakcia kovov

Kvapalinová extrakcia je jednou z najpoužívanějších metód pri extrakcii kovových prvkov. Obnáša však niekoľko komplikácií. Azda najväčšia z týchto komplikácií vychádza zo samotnej chemickej podstaty kovových atómov. Tie totiž vo vodných roztokoch tvoria nabité ióny, ktorých rozpustnosť v nepolárnych rozpúšťadlách, ktorými organické kvapaliny používané ako extrakčné činidlá bývajú, je preto veľmi malá. Pri extrakcii tak tieto ióny zostávajú v polárnej vodnej fáze a percento extrakcie E tak dosahuje len veľmi nízke hodnoty. (Starý, 1964)

Asi najbežnejším spôsobom, ktorým možno dosiahnuť vysokej úspešnosti kvapalinovej extrakcie kovových iónov je pridaním ďalšej chemickej látky, ktorá následne funguje ako extrakčné činidlo. Môže ísť o tuhú látku rozpustnú vo zvolenej organickej fáze, alebo o kvapalinu s organickou fázou miesiteľnú. Pri vhodnej kombinácii viac miešateľných rozpúšťadiel, prípadne aj extrakčných činidiel, môže dochádzať k takzvanému synergickému efektu, teda efektu pri ktorom prebieha extrakcia zo zmesi kvapalín podstatne lepšie než z čistých zložiek.

Výber extrakčného činidla ovplyvňuje viacero faktorov, z ktorých najdôležitejší je samotná schopnosť reagovať s extrahovaným kovovým atómom v jeho rôznych chemických formách. Z pochopiteľných dôvodov je dôležité, aby bola daná látka rozpustná len vo vybranom organickom rozpúšťadle a najlepšie nerozpustná vo vodnej fáze. V opačnom prípade by aj po úspešnom naviazaní kovového atómu ostala časť kovových atómov vo vodnej fáze po ustálení rovnovážnej koncentrácie extrakčného činidla v oboch fázach. Ďalšími aspektami je mimo iné chemická reaktivita, toxicita, dostupnosť, ale aj cena. Pri extrakcii kovov sú ako extrakčné činidlá používané chelatačné činidlá rozpustené vo vhodnej organickej fáze, prípadne látky tvoriace s extrahovanou látkou iónové asociáty. (Starý, 1964; Ghani, 2020)

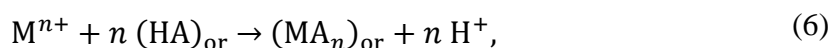
V niektorým priemyselných odvetviach, respektíve pri procesoch prebiehajúcich za určitých podmienok, môže byť použitie organického rozpúšťadla nevhodné až nebezpečné. Vzhľadom k horľavosti organických látok môže ísť napríklad o prácu

pri zvýšenej teplote. Alternatívou k použitiu organických rozpúšťadiel je vytvorenie systému dvoch anorganických fáz označovaný ako ATPS z anglického aqueous two-phase system. V praxi takýto systém pozostáva z menej hustej vodnej fázy obohatenej o polymér a hustejšej spodnej fázy obohatenej buďto o iný polymér, alebo o rozpustenú anorganickú soľ. Extrakcia v takýchto systémoch prebieha približne na rovnakej úrovni ako s použitím klasického organického rozpúšťadla. Je však ekologicky šetrnejšia ako extrakcia so spomínanou organickou fázou. Nachádza taktiež veľký význam pri separáciách biologicky aktívnych látok a kultúr, ktoré v organických rozpúšťadlách degradujú. Samotná extrakcia v takýchto systémoch závisí na podmienkach rovnako, ako je tomu pri extrakcii do organického rozpúšťadla. (Iqbal et al., 2016; Rodriguez et al., 2008)

Iným spôsobom môže byť použitie iónových kvapalín. Aj napriek tomu, že ide stále o organické látky, oplývajú vlastnosťami, ktoré z nich robia bezpečnejšiu a zdraviu menej škodlivú alternatívu klasickým organickým rozpúšťadlám. Chemickými a fyzikálnymi vlastnosťami sa pritom iónové kvapaliny medzi sebou navzájom líšia, čo umožňuje aplikovať rôzne kvapaliny pri rôznych extrakciách v závislosti na konkrétnych nárokoch pre daný proces. (Canales, 2016) Viac ku konkrétnym vlastnostiam, využitiu a iónovým kvapalinám celkovo v časti [7 Iónové kvapaliny](#).

6.3 Extrakcia chelátov

Jednou z možností extrakcie kovových atómov je využitie komplexačných (chelatačných) činidiel. Chelatačné činidlá sú schopné naviazať kovový atóm, pričom výsledný komplex bude elektricky neutrálny. Reakciu n molekúl činidla s iónom kovu možno zapísať ako:



kde M^{n+} je katión extrahovaného kovu, $(HA)_{or}$ protonovaná forma extrakčného činidla v organickej fáze a $(MA_n)_{or}$ je adukt extrakčného činidla s kovovým atómom. Reakcia je charakterizovaná rovnovážnou konštantou K_{ex} :

$$K_{ex} = \frac{[MA_n]_{or} [H^+]^n}{[M^{n+}] [HA]_{or}^n}, \quad (7)$$

kde $[MA_n]_{or}$ je koncentrácia aduktu extrakčného činidla s kovom v organickej fáze, $[H^+]$ koncentrácia vodíkových iónov vo vodnej fáze, $[M^{n+}]$ koncentrácia kovových iónov vo vodnej fáze a $[HA]_{or}$ koncentrácia extrakčného činidla v organickej fáze.

Neutrálny komplex máva vyššiu afinitu k organickej fáze a ochotnejšie dôjde k extrakcii sledovaného kovu. Pri použití takéhoto extrakčného činidla je však potrebné, aby išlo o látku s vyššou rozpustnosťou vo zvolenej organickej fáze, než vo fáze vodnej. Ak by bolo zvolené činidlo rozpustné v oboch fázach, po vytvorení rovnováhy by došlo k zníženiu percenta extrakcie o kovové atómy vo forme chelátu prítomné vo vodnej fáze. (Starý, 1964; Shahida, 2021)

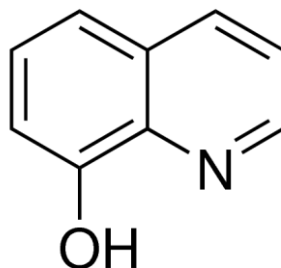
Atómy kovu sú schopné vytvárať s chelatačným činidlom koordinačné zlúčeniny, v ktorých sa kov vyskytuje ako centrálny atóm, zatiaľ čo molekuly tohto činidla ako ligandy. Nie je samozrejme vylúčená ani ich interakcia s molekulami vody či s inými iónmi v roztoku. Mnohé kovové prvky je tak vo vodných roztokoch možné nájsť v širokom spektre oxidačných čísel a chemických štruktúr. (Uhlig, 1982)

Extrakcia vykonávaná s použitím chelatačného činidla ako extrakčného činidla závisí, tak ako všetky druhy extrakcie, od mnohých faktorov. Teplota z veľkej časti ovplyvňuje rozpustnosť chelátu vo fázach, čím sa mení aj distribučný pomer. To akým spôsobom a do akej miery ovplyvní tento pomer závisí od chemickej látky jednotlivo. Samotná voľba chelatačného činidla, jeho štruktúra, chemické vlastnosti a koncentrácia v organickej fáze značne ovplyvňujú proces a účinnosť extrakcie. Ako už bolo spomenuté účinnosť ovplyvňujú aj samotné rozpúšťadlá, zloženie fáz, či už to použité organické rozpúšťadlo, respektíve zmes rozpúšťadiel, alebo vodný roztok, v ktorom sa extrahovaná látka nachádza. V prípade vodnej fázy je dôležité najmä jej pH, ktoré značne ovplyvňuje účinnosť extrakcie chelátu. Kinetika reakcie závisí od dvoch hlavných faktorov, a to rýchlosti tvorby koordinačnej zlúčeniny chelátu s kovom a rýchlosti transferu danej zlúčeniny cez fázové rozhranie. (Nworie et al., 2016)

6.3.1 8-hydroxychinolín

Ako chelatačné činidlo využívané k extrakcii molybdénu v tejto práci bol zvolený 8-hydroxychinolín (8-HQ). Za laboratórnych podmienok ide o kryštalickú látku bielej, až jemne žltej farby s charakteristickou, málo výraznou vôňou. Sumárny vzorec 8-HQ je

C_9H_7NO a jeho molárna hmotnosť $M = 145,16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Po chemickej stránke ide o chinolín s hydroxidovou OH skupinou v ôsmej polohe. 8-hydroxychinolín prejavuje vo vodných roztokoch amfotérny charakter, pričom v prostredí s neutrálnym pH je len zanedbateľne rozpustný vo vode, avšak pri extrémne vysokých, alebo nízkych pH prechádza z organickej fázy do vodnej. Z kovom pritom môže vytvárať viacero druhov chelátov, podľa toho, koľko molekúl 8-HQ sa naviaže na jeden atóm kovu. (NCBI, 2022)



Obr. 3: 8-hydroxychinolín. (www.sigmaaldrich.com)

Ako extrakčné činidlo sa využíva 8-hydroxychinolín k extrakcii kovov. Je možné stanoviť poradie extrahovateľnosti jednotlivých kovov, a to $\text{Pd} > \text{Mo}^{\text{VI}} > \text{V}^{\text{V}} > \text{Tl}^{\text{III}} > \text{Fe}^{\text{III}} > \text{Zr}^{\text{IV}} > \text{Ga} > \text{Cu} > \text{In} > \text{Bi} > \text{Ni} > \text{U}$ a tak ďalej. Pre účely tejto práce je dôležitá najmä poloha molybdénu v tomto rade. (Starý et al., 1975)

Najväčšiu účinnosť extrakcie teda nepochybne možno dosiahnuť pri extrakcii kovov, *d* prvkov. V priebehu rokov bolo realizovaných mnoho úspešných extrakcií týchto prvkov. Medzi ne patrí napríklad extrakcia železitých iónov, ako bolo zistené výskumnou skupinou Čubová et al. (2021), ktorá zistila, že je s jeho použitím možno nadobudnúť vyšších percent extrakcie ako s použitím extrakčného činidla TTA, alebo acetylacetónu, a to najmä pri extrakcii z prostredia komplexujúcich kyselín. Kvantitatívne prebieha extrakcia zinku, čo bolo preskúmané výskumnou skupinou Zaoui et al. (2019) alebo niklu dvojicou Bodnya a Alimarin (1967), ktorý sa zaoberali najmä kinetikou extrakcie. Realizovaná bola taktiež extrakcia volfrámu, a to výskumnou skupinou Awad et al. (1971). Podobne bol volfrám a molybdén spolu s vanádom extrahované z morskej vody skupinou Rimskaya-Korsakova et al. (2017). Úspešná extrakcia volfrámu pritom upozorňuje na možnosť extrakcie molybdénu, nakoľko sa tieto prvky nachádzajú v rovnakej skupine. Je možné extrahovať taktiež alkalické kovy a kovy alkalických zemín, napríklad horčíku, ako to realizovala výskumná skupina Vieira et al. (1994).

Selektivitu 8–HQ ako extrakčného činidla možno však pozorovať napríklad pri extrakcii ruténia, ktorá prebieha pomaly a pre jej kvantitatívny priebeh je potrebná úprava podmienok ako to popísal Toyoaki (1964).

6.4 Extrakcia molybdénu

Motivácií k štúdiu extrakcie molybdénu z vodných roztokov je mnoho. Vzhľadom k tomu, že ide o v priemysle využívaný prvok sa môžeme už pri jeho príprave stretnúť so snahou o čo najväčší výťažok čo najčistejšieho molybdénu. Ruda molybdenitu MoS_2 je bežne obohacovaná o obsah molybdénu flotáciou ([1.2 Výskyt a výroba](#)), pričom ide o nákladný a neúčinný proces. Alternatívou je buď práve dvojkrokové lúženie molybdénovej rudy, a to najprv kyselinou, najčastejšie kyselinou dusičnou, a následne roztokom amoniaku, alebo kvapalinová extrakcia s využitím vhodného extrakčného činidla. Takýmto spôsobom je pripravený molybdén chemicky čistejší. Kvapalinová extrakcia navyše umožňuje istú selektivitu pri extrakcii vzhľadom k rôznym nečistotám. Vhodným postupom je tak možné sa zbaviť väčšiny kontaminantov, ako je napríklad meď, alebo rénum. (Valenzuela et al., 1995; Khoshnevisan et al., 2013)

Extrakcia molybdénu môže byť realizovaná vo forme komplexu, alebo iónového asociátu. V priebehu rokov bola preskúmaná účinnosť extrakcie mnohých kombinácií extrakčných činidiel a rozpúšťadiel tvoriacich organickú fázu. Pomerne dobrých účinností extrakcie bolo dosiahnutých s použitím tri-n-butylfosfátu (TBP) ako extrakčného činidla v prostredí kyseliny chlorovodíkovej. Ojo et al. (2008) realizovali takýto experiment a navrhli mechanizmus extrakcie, ktorý prebieha vytvorením asociátu medzi vznikajúcimi iónmi kyseliny molybdénovej a TBP. Dosiahnuté percento extrakcie činilo približne 50 % v okolí $\text{pH} = 1$ a 60 % v okolí $\text{pH} = 4$ ($c(\text{Mo}) = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c(\text{TBP}) = 1,089 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Podobne môže takáto extrakcia z prostredia HCl prebehnúť aj s použitím oxidu trioktylfosfínu (TOPO) v hexáne tak, ako to realizovali Boucherit a Khalaf (2020). Percento extrakcie pri tomto experimente je rôzne, podľa koncentrácia použitého TOPO, HCl a extrahovaného molybdénu. Spravidla prebieha však extrakcia lepšie ako s použitím TBP.

Tím Chaibou Yacouba et al. (2019) porovnal účinnosti extrakcie viacerých extrakčných činidiel pri extrakcii molybdénu z roztoku uránu, ktorý bol obohatený na obsah molybdénu a vanádu. Konkrétne študovali činidlá Alamine 336, Aliquat 336 (A336), TOPO a DEHPA v kerozíne a diizobutyl ketón (DIBK), ktorý pôsobil ako rozpúšťadlo a extrakčné

čínidlo zároveň. Zo samotným DIBK bolo dosiahnutej extrakcie najviac okolo 50 %. Najlepšieho percenta extrakcie bolo dosiahnutého s použitím extrakčného čínidla A336 ($E = 91,75\%$), potom s klesajúcim trendom Alamine 336 ($E = 82,31\%$), TOPO ($E = 60,62\%$) a DEPHA ($E = 50\%$). Udávané percentá extrakcie platia pre koncentráciu $0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ extrakčného čínidla a koncentráciu 1 g/l molybdénu v prostredí kyseliny dusičnej s $\text{pH} = 1$. S použitím Aliquat 336 sa tiež naskytuje možnosť cyklickej extrakcie, nakoľko percento extrakcie nemalo klesajúci trend pri postupných extrakciách, ako tomu bolo pri použití ostatných extrakčných čínidiel. Až na Alamine 336 všetky skúmané extrakčné čínidlá vykazovali silnú závislosť na koncentrácii molybdénu v roztoku, a s jeho zvyšujúcou sa koncentráciou kleslo percento extrakcie.

Ako účinné extrakčné čínidlo je možné uviesť aj 2-etylhexylester kyseliny 2-etylhexyl fosfonovej (PC-88A). Táto látka je schopná efektívne selektívne extrahovať molybdén z roztoku obsahujúceho ióny železa. Xia et al. (2015) určili percento extrakcie ako približne 90 % pri použití 40% roztoku PC-88A. Re-extrakcia molybdénu je v tomto prípade možná pomocou zásaditého roztoku.

Najmä v posledných rokoch je upriamená pozornosť v oblasti kvapalinovej extrakcie na iónové kvapaliny ako sľubnú náhradu organických rozpúšťadiel. Tento trend nezaostáva ani pri extrakcii molybdénu. Výskumný tím Maldonado et al. (2017) preskúmali možnosť extrakcie molybdénu pomocou bis(2-etylhexyl)fosforovej kyseliny (DEHPA) v dvoch iónových kvapalinách. Konkrétne išlo o $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ a $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$. Bolo zistené, že $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$ dosahuje vyššieho percenta extrakcie ako $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$. Extrakčné účinky oboch týchto kvapalín však boli oveľa vyššie ako pri použití kerozínu, ktorý predstavuje bežne používané organické rozpúšťadlo. Pre $\text{pH} = 1$ a koncentráciu molybdénu $0,06 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ bolo s použitím 10% DEHPA dosiahnutého percenta extrakcie $E \approx 65\%$ pre kerozín, $E \approx 75\%$ pre $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ a $E \approx 95\%$ pre $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$. Navyše bola preskúmaná možnosť re-extrakcie molybdénu z iónovej kvapaliny pomocou uhličitanu amónneho, kde percento re-extrakcie dosiahlo 91,62 %. V nadväzujúcej práci preskúmala výskumná skupina Maldonado et al. (2018) možnosť extrakcie z ďalších štyroch iónových kvapalín (trioktylmetylamónium bis(2-etylhexyl) fosfát ($[\text{N1888}][\text{D2EHP}]$); trioktylmetylamónium benzoát ($[\text{N1888}][\text{BA}]$); trihexyltetradecylfosfónium bis(2-etylhexyl) fosfát ($[\text{P66614}][\text{D2EHP}]$); trihexyltetradecylfosfónium benzoát ($[\text{P66614}][\text{BA}]$)) bez prídavku extrakčného čínidla, pričom išlo o na mieste syntetizované iónové kvapaliny rozpustené v kerozíne. Všetky štyri syntetizované iónové kvapaliny pritom dosiahli

vysokého percenta extrakcie ($E \approx 100\%$), pričom kvapaliny s $[BA]^+$ kationóm sa preukázali ako najúčinnšie pre extrakciu molybdénu. Pri použití tých samých iónových kvapalín v $[C_8mim][NTf_2]$ kleslo však percento extrakcie približne na 80 – 90 % a pri použití $[C_4mim][NTf_2]$ kleslo percento extrakcie až pod 30 %. K iónovým kvapalinám síce nebolo pridávané extrakčné činidlo, avšak návrh mechanizmu extrakcie počíta s interakciou iónov iónovej kvapaliny s kyselinou sírovou tvoriacou vodnú fázu. Rovnaký tím Maldonado et al. (2020) vyskúšali tiež možnosť selektívnej separácie molybdénu a rénia pomocou extrakčných činidiel DEHPA a $[N1888][D2EHP]$ v $[C_8mim][NTf_2]$, alebo kerozíne. Bola preukázaná približne päťkrát väčšia selektivita molybdénu voči réniu pri použití iónovej kvapaliny ako tomu bolo pri použití kerozínu s DEHPA ako extrakčným činidlom. Pri $pH = 0,5$ a 10% DEHPA bolo s použitím kerozínu dosiahnutého percenta extrakcie molybdénu $E \approx 80\%$ a s použitím $[C_8mim][NTf_2]$ $E \approx 95\%$. Pre réniu išlo o hodnoty $E \approx 15\%$ pre kerozín a $E \approx 25\%$ pre $[C_8mim][NTf_2]$. Táto selektivita zanikla pri extrakcii s $[N1888][D2EHP]$, avšak percento extrakcie sa značne zvýšilo. Pri 9% $[N1888][D2EHP]$ a $pH = 0,5$ bolo dosiahnutého percenta extrakcie blízkeho 100 % s použitím oboch rozpúšťadiel.

Rovnako úspešná bola aj extrakcia molybdénu a volfrámu pomocou iónovej kvapaliny $[A336][Cyanex272]$, ktorá bola schopná oba prvky selektívne extrahovať. Takúto extrakciu realizovala skupina Cao et al. (2021). Pri $pH = 2$ bolo percento extrakcie blízke 100 % pre oba prvky. Bolo zistené, že $[A336][Cyanex272]$ dosahuje pri zvyšujúcom sa pH vyššieho percenta extrakcie pri volfráme, než pri molybdéne. Pri $pH = 6$ bolo dosiahnutého percenta extrakcie $E = 11,94\%$ pre molybdén a $E = 52,58\%$ pre volfrám. Úspešná bola aj re-extrakcia pomocou hydroxidu sodného. Percento extrakcie s použitím 0,6M NaOH dosiahlo 95,50 % pre volfrám a 100 % pre molybdén. Cycklická re-extrakcia bola realizovaná, pričom bolo zistené, že počas piatich cyklov bola účinnosť extrakcie približne rovnaká a takéto cycklické použitie $[A336][Cyanex272]$ na re-extrakciu volfrámu, prípadne molybdénu, je možné.

Rôznych kombinácií extrakčných činidiel a rozpúšťadiel existuje mnoho a nie je možné ich v rámci práce všetky vypísať. Odlišujú sa pritom mechanizmom extrakcie, jej účinnosťou, ale aj selektivitou pri extrakcii z roztoku viacerých iónov. Je tak možné zvoliť extrakčnú zmes podľa potrebných kritérií.

7 Iónové kvapaliny

Iónové kvapaliny oplývajú mnohými pozitívnymi vlastnosťami, kvôli ktorým je vynakladané stále väčšie a väčšie úsilie v oblasti výskumu ich vlastností, syntézy a aplikácií. Nejde pritom len o pole chémie, ale neustále pribúdajú nové vedné obory a disciplíny, v ktorých nájdú iónové kvapaliny v budúcnosti veľké využitie. Medzi iným predstavujú možnú náhradu klasických organických rozpúšťadiel, ktoré sú notoricky známe ako prchavé, horľavé a niekedy toxické látky. Samotný pojem iónové kvapaliny zahŕňa mnohé kombinácie kationov a aniónov, čo umožňuje používateľovi ohromné možnosti pri výbere vhodnej látky tak, aby spĺňala všetky požadované kritériá. (Lei, 2017; Bogel-Łukasik et al., 2013; Welton, 2018)

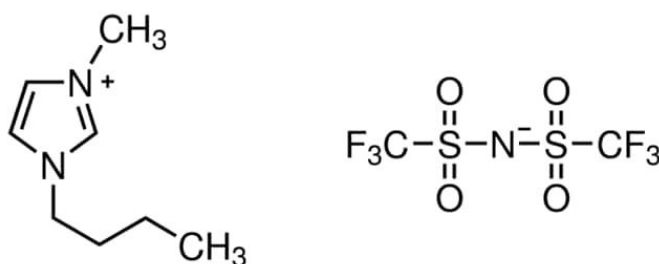
Iónové kvapaliny predstavujú zmes iónov s teplotou topenia pod 100 °C. Drvivá väčšina iónových kvapalín sa pritom vyskytuje v kvapalnom skupenstve už pri laboratórnej teplote. Vyčleňujú sa ako samostatná podskupina, takzvané RTIL z anglického „room temperature ionic liquids“. Práve skupina RTIL pritom predstavuje najšťubnejšie kvapaliny pri aplikácii v priemysle. Počiatky histórie iónových kvapalín siahajú do roku 1914, kedy bola syntetizovaná prvá iónová kvapalina. Za jej objav sa zaslúžil Paul Walden. Išlo pritom o etylamónium nitrát, $C_2H_8N_2O_3$, známy aj ako EAN, alebo $[NHHH_2][NO_3]$. Ide o bezfarebnú kvapalinu bez charakteristického zápachu. (Singha et al., 2018; Zhang et al., 2016)

Oproti organickým kvapalinám sa iónové kvapaliny vyznačujú ich zložením z opačne nabitých iónov. Sú podobné anorganickým soliam, od tých sa však odlišujú vzdialenosťou opačne nabitých iónov, čo manifestuje v rozdielnom skupenstve. Za zvýšenú vzdialenosť môže delokalizácia náboja v štruktúre iónových kvapalín, spojená s veľkosťou iónov, z ktorých iónové kvapaliny pozostávajú. (Efterkhari, 2018)

Z environmentálneho hľadiska je ich dopad na okolie menší. Nejde o prchavé, ani horľavé látky, čiže znečistenie vzduchu nimi spôsobené je minimálne a riziko práce s nimi podstatne menšie ako pri bežných organických rozpúšťadlách. Naopak pri ich úniku do vodného ekosystému dokážu vzhľadom k ich nemiesiteľnosti s vodou a potenciálnej toxicite spôsobiť veľké škody. Na druhú stranu pri práci s nimi nemožno

zanedbať, u niektorých z nich, negatívne následky na ľudské zdravie. Mnohé iónové zlúčeniny sú pri dotyku dráždivé a pri ich požití toxické. (Mallakpour a Dinari, 2012)

Za účelom tejto práce bola ako rozpúšťadlo použitá zlúčenina 1-butyl-3-metylimidazólium bis(trifluórometylsulfonyl)imid, tiež známa ako [C₄mim][NTf₂]. Je to imidazóliová iónová kvapalina so sumárnym vzorcom C₁₀H₁₅F₆N₃O₄S₂. Ide o hustú viskóznú kvapalinu, ktorá je bezfarebná, prípadne je možné pozorovať ľahký žltý nádych. Molárna hmotnosť činí $M = 419,37 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a hustota čistej látky $\rho = 1,424 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. (Zhang et al., 2016; Iolitec.de, 2022; NCBI, 2022)

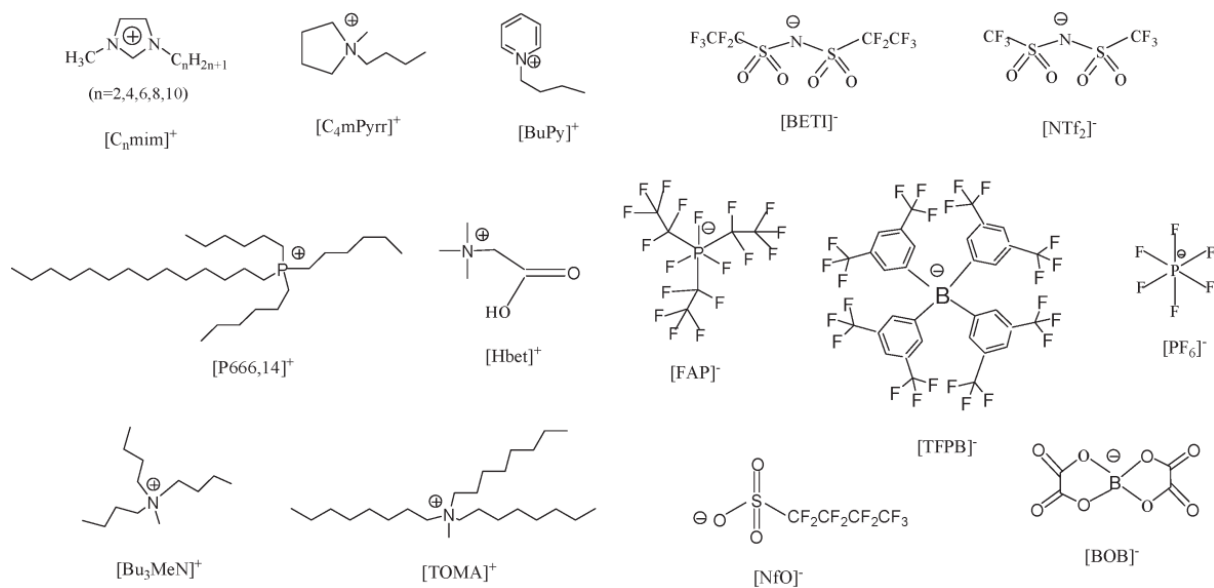


Obr. 4: 1-butyl-3-metylimidazólium bis(trifluórometylsulfonyl)imid. (www.sigmaaldrich.com)

7.1 Štruktúra iónových kvapalín

Pôvodný názor, že iónové kvapaliny ako skupina látok zdieľajú podobné vlastnosti sa v priebehu rokov zmenil. Za to sa zaslúžili najmä objavy nových iónových kvapalín, ktoré obsahovali široké spektrum katiónov a aniónov. Katiómom v týchto štruktúrach je najčastejšie atóm dusíku, fosforu, alebo síry, ktoré sú obvykle plne substituované rôznymi organickými reťazcami. Katiómom v iónových kvapalinách tak môžu byť napríklad amóniové a fosfóniové katióny, aromatické zlúčeniny, viacčlenné cyklické zlúčeniny a iné. Pre katiónové štruktúry je typický veľmi nízky stupeň symetrie. (Peters et al., 2019; Clare et al., 2009)

Anióny týchto štruktúr bývajú väčšinou slabé zásady, so záporným nábojom. Ide pritom tak ako o organické, tak aj anorganické anióny. Ide napríklad o amidy, fosfáty, boráty, a rôzne objemnejšie organické štruktúry, častokrát substituované halogénmi. (Philippi et al., 2020; Clare et al., 2009)



Obr. 5: Príklady katiónov a aniónov iónových kvapalín. (Sun et al., 2012)

7.2 Vlastnosti iónových kvapalín

Čo sa chemických vlastností týka neposkytujú iónové kvapaliny nijaké široké spektrum reakcií. Väčšinou fungujú len ako rozpúšťadlá, respektíve reakčné prostredie. Svojimi konkrétnymi fyzikálnymi vlastnosťami sa líšia v závislosti na ich štruktúre. Obecne však možno porovnať ich vlastnosti voči bežným organickým rozpúšťadlami a udať približné vlastnosti celej skupiny. (Antal, 2017)

Z iónovej povahy týchto látok možno vyvodit', že ide o elektricky vodivé elektrolyty. Obecne viskozitou a hustotou prevyšujú organické rozpúšťadlá, pričom konkrétne hodnoty závisia na dĺžke postranných uhlíkových reťazcov. Hodnoty pritom závisia na teplote rovnako ako je tomu u bežných organických rozpúšťadiel. Typické rozmedzie hodnôt hustoty je $\rho = 1,05 - 1,64 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ a viskozity $\eta = 10 - 726 \text{ cP}$. Veľkou výhodou iónových kvapalín je to, že ide o prakticky neprchavé látky so zanedbateľným tlakom vlastných pár. Takmer nulový tlak vlastných pár je pozitívnou vlastnosťou hlavne pri použití iónových kvapalín na rozpúšťanie plynov, respektíve ich adsorpciu. (Zhang et al., 2016; Rooney et al., 2009)

Z hľadiska povrchového napätia je pohľad upriamený hlavne na imidazolové iónové kvapaliny, pre ktoré platí $\gamma \approx 71,97 \text{ nN} \cdot \text{m}^{-1}$, čo je viac ako u organických rozpúšťadiel. Ich špecifická tepelná kapacita je väčšia ako je tomu u organických rozpúšťadiel, pričom

táto tepelná kapacita rastie s rastúcou dĺžkou postranných uhlíkových reťazcov. (Rooney et al., 2009)

7.3 Využitie iónových kvapalín

Iónové kvapaliny nachádzajú možné využitie v celej rade vedeckých odvetví až po aplikáciu v priemysle. Toto využitie je pritom možné nájsť všade tam, kde sú, alebo boli používané organické rozpúšťadlá za rôznymi účelmi. Ich najbežnejšie použitie je ako rozpúšťadlo. Mnoho procesov využívajúcich organických rozpúšťadiel je možné urýchliť, optimalizovať a spraviť bezpečnejšími práve použitím iónových kvapalín. Ako príklad možno uviesť výskum biologických procesov, kedy možno použitím iónových kvapalín obísť degradáciu mnohých biologických štruktúr v bežných organických rozpúšťadlách. Iónové zlúčeniny taktiež pôsobia ako vhodné organické reakčné prostredie, keďže sami vykazujú dobrú chemickú odolnosť. Okrem toho boli pozorované ich katalytické vlastnosti, napríklad na katalýzu Friedel-Craftsových syntéz. (Adams et al., 2003; Kianfar, 2020)

V neposlednej rade sa v poslednej dobe začal rozvíjať výskum použitia iónových kvapalín v zložitejších detekčných systémoch v analytickej chémii. Použitie nachádzajú napríklad ako matrice v hmotnostnej spektrometrii, stacionárna fáza v plynovej chromatografii, alebo ako rozpúšťadlo v infračervenej spektrometrii. Niektoré z nich majú tiež vlastnosti k tomu byť dobrými elektrolytmi, alebo fungovať ako mobilná fáza pri kvapalinovej chromatografii, alebo elektroforéze. (Ho et al., 2013; Anderson et al., 2006)

7.3.1 Iónové kvapaliny v kvapalinovej extrakcii

Pre účely tejto práce je najdôležitejšia aplikácia iónových kvapalín ako rozpúšťadiel, alebo možných extrakčných činidiel v kvapalinovej extrakcii. Samotný priebeh extrakcie závisí na zvolenej iónovej kvapaline a extrahovanej chemickej látke, ktorou je najčastejšie atóm kovu. V širokom výbere iónových kvapalín je pritom možné nájsť systémy, v ktorých funguje samotná iónová kvapalina ako extrakčné činidlo. Ide však stále o pomerne vzácny úkaz a vo väčšine kvapalinových extrakcií slúži iónová kvapalina ako rozpúšťadlo pre extrakčné činidlo, pričom tvorí organickú fázu pri extrakcii. Takéto využitie môže

dosahovať vyššieho percenta extrakcie ako bežné organické rozpúšťadlá, v niektorých prípadoch dokonca selektivitu voči istým extrahovaným atómom. (Billard et al., 2011)

Je nespochybniteľné, že iónové kvapaliny predstavujú v mnohých prípadoch lepšie alternatívy bežných organických rozpúšťadiel, čo sa kvapalinovej extrakcie týka. Na druhú stranu vzniká problém v procese, ktorým takáto extrakcia prebieha. Mechanizmus extrakcie, v ktorej pôsobí samotná iónová kvapalina ako extrakčné činidlo totiž nie je úplne vysvetlený a predstavuje námet k budúcemu výskumu. Mechanizmus extrakcie pritom závisí od konkrétne použitej iónovej kvapaliny. Obecne je najpresadzovanejší mechanizmus zahŕňajúci výmenu iónov. (Billard et al., 2011; Dietz, 2006)

7.3.2 Iónové kvapaliny v palivovom cykle

Veľký objem kvapalných rádioaktívnych odpadov vzniká v palivovom cykle. Ide pritom zväčša o dekontaminačné roztoky. Ide o vodné roztoky s chemickými aditívami, ktoré zvyšujú dekontaminačnú schopnosť roztoku. Takéto roztoky sú mnohokrát kontaminované dlho žijúcimi nuklidmi, z čoho pramení aj otázka ukladania takéhoto kvapalného odpadu. Jednou z možností zníženia celkového objemu vyprodukovaného odpadu je extrahovať kontaminanty pomocou kvapalinovej extrakcie do menšieho objemu organickej kvapaliny. Na organickú fázu sú pritom kladené nároky, pričom hlavný z nich je dosiahnuť čo najvyššie percento extrakcie. Organickou fázou by pritom mohla byť dobre zvolená iónová kvapalina. (Čubová et al., 2019)

Dôležitým aspektom pri použití iónových kvapalín na extrakciu rádioaktívnych nuklidov je ich rádiochemická stabilita, najmä voči žiareniu γ a vzniknutým radikálom. Výsledky sa opäť líšia v závislosti na konkrétnom zložení iónovej kvapaliny. Zatiaľ, čo niektoré kvapaliny sú náchylné už na malé dávky, iné sú radiačne relatívne stabilné. Najmä pri anióne $[\text{NTf}_2]^-$ bola zistená stabilita voči žiareniu γ . Efekt radiačnej degradácie pritom možno väčšinou pozorovať opticky. Katióny ako $[\text{C}_n\text{mim}]^+$ pri degradácii menia farbu a postupne tmavnú. Hlavným produktom ožarovania je pritom plynný vodík, ktorého koncentrácia závisí na použitom dávkovom príkone a samotnej iónovej kvapaline. Vodík vzniká pritom hlavne na dlhších uhlíkových reťazcoch, kde sa vyskytuje vo väčšom množstve, a ani väčšie radiačné poškodenie nepreukázalo zníženie extrakčných vlastností iónových kvapalín. (Sun et al., 2012)

8 Experimentálna časť

8.1 Použité prístroje a pomôcky

- Vibračne-rotačná trepačka (vortex) MS2 Minishaker IKA®
- Vibračne-rotačná trepačka (vortex) VELP SCIENTIFICA
- Merač pH PHM240 MeterLab
- Centrifúga EBA20, Hettich Zentrifugen
- Centrifúga MPW-352, MPW Med. Instruments
- ^{99}Mo – $^{99\text{m}}\text{Tc}$ generátor, DRN 4329 Ultra Technekow FM 2, 15-43,00 GBq radionuklidový generátor
- Ultrazvuková čistička Elma Elmasonic S 60 H
- Evakuované sklenené vialky s objemom 11 ml
- Jednokanálový čítač TESLA 3102 so scintilačnou sondou so studňovým NaI:Tl detektorom
- HPGe detektor ORTEC GEM40P4-83 s chladiacim systémom ISC® ORTEC/Sunpower AMETEK a spektrometrom ORTEC DSPEC jr 2.0Tm pripojeným k počítaču a ovládaný programom Maestro
- Analytické váhy APX-200, Denver Instruments, max 200 g, d = 0,1 mg
- Mikropipeta micro, BRAND®
- Automatické pipety Eppendorf s rozsahy 0,1 – 2,5 μl ; 0,5 – 40 μl ; 10 – 100 μl a 100 – 1000 μl
- Plastové vialky Eppendorf o objemoch 2, 10 a 50 ml
- Plastové scintilačné vialky
- Laboratórne sklo: kadičky, odmerné banky, sklenené vialky, lievik, sklenená tyčinka, kapiláry
- Bežné laboratórne pomôcky

8.2 Použité chemikálie

- 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid ($[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$) – obsah $\geq 99,0\%$ – IOLITEC Ionic Liquids Technologies GmbH

- Kyselina dusičná 65% (HNO₃) – Lach-ner, s.r.o.
- Chloroform (CHCl₃) – obsah ≥ 99,9 % – LACHEMA N.P. BRNO
- Kyselina citrónová, bezvodá (C₆H₈O) – obsah ≥ 99,9 % – Lach-ner, s.r.o.
- Kyselina šťaveľová, dihydrát ((COOH)₂·2 H₂O) – obsah ≥ 99,0 % – LACHEMA N.P. BRNO
- 8-hydroxychinolín (C₉H₇NO) – LACHEMA N.P. BRNO
- Hydroxid sodný (NaOH), peletky – PENTA s.r.o.
- Tetraboritan sodný (Na₂B₄O₇·10 H₂O), dekahydrát – obsah ≥ 99,0 % – SPOLANA N.P. NERATOVICE
- Kyselina boritá (H₃BO₃), prášková, čistá – LACHEMA N.P. BRNO
- Chlorid sodný (NaCl) – obsah (v sušine) 100,5 % – Lach-ner, s.r.o.
- Fosforečnan sodný, dodekahydrát (Na₂HPO₄·12 H₂O) – stredne čistý - SPOLANA N.P. NERATOVICE
- Fosforečnan sodný, monohydrát (NaH₂PO₄·12 H₂O) – stredne čistý – LACHEMA N.P. BRNO
- Hydroxid amónny (NH₄OH) – obsah ≥ 24,0 % – PENTA s.r.o.

8.3 Metodika

8.3.1 Elúcia molybdénu z Mo – Tc generátoru

Zásobná fľaša s fyziologickým roztokom bola pritlačená ku dvom ihlám vychádzajúcim z generátoru. Zátka prázdnej evakuovanej 11ml vialky bola prepichnutá výstupnou ihlou generátoru. Po zaistení poistky bolo vyeluovaných 2x11 ml roztoku, čím bol generátor prečistený od nahromadeného technécia. Evakuovaná 11ml vialka bola naplnená 3M roztokom NH₄OH a ako zásobná vialka pritlačená ku dvom ihlám vychádzajúcim z generátoru. Rovnaká prázdna vialka bola umiestnená na výstupnú ihlu a rovnakým postupom ako v predchádzajúcom príklade bolo vyeluovaných 4 ml roztoku. Vyeluovaný roztok molybdénu bol nasledovne použitý ako zásobný roztok ⁹⁹Mo v ďalších experimentoch.

8.3.2 Stanovenie hustoty 0,1M 8-HQ v IL a 0,01M 8-HQ v IL

Pomocou mikropipety bolo odobraných 100 μl roztoku 0,1M 8-HQ v IL do predom zväženej kapiláry. Následne bola kapilára s roztokom odvážená. Meranie bolo opakované niekoľko krát. Z nameraných hodnôt hmotnosti a známej hodnoty objemu bola spočítaná hustota roztoku. Rovnakým postupom bola zistená hustota roztoku 0,01M 8-HQ v IL.

8.3.3 Nastavenie meracej trasy so studňovým NaI:Tl scintilačným kryštálom

Počet impulzov poskytnutý vzorkou $^{99\text{m}}\text{Tc}$ bol postupne premeriavaný pomocou jednokanálového čítača TESLA 3102 so scintilačnou sondou so studňovým NaI:Tl detektorom. Postupne boli menené hodnoty zosílenia čítača (*Gain*), napätia na fotonásobiči (*HV*) a hodnoty spodnej úrovne diskriminačného okna *E*. Hodnota optimálnych nastavení bola hľadaná tak, aby boli úplne diskriminované všetky impulzy poskytované technécium a hodnota spodnej úrovne diskriminačného okna pritom nadobúdala čo najmenšiu hodnotu.

8.3.4 Kvapalinová extrakcia ^{99}Mo do IL a CHCl_3

V 2ml skúmavke Eppendorf boli spolu miešané organická a vodná fáza obsahujúca ^{99}Mo . Objem oboch fáz činil 0,8 ml a miešané boli pomocou vortexu po dobu 3 minút pri nastavení 3000 rpm. Následne boli fázy oddelené pomocou centrifúgy pri nastaveniach 60 000 rpm po dobu 1 minúty. Do čistých scintilačných skúmaviek bolo odobraných 0,6 ml z každej fázy, pričom skúmavka určená pre organickú fázu bola predom zväžaná. Zväžením bola zistená hmotnosť a vypočítaný skutočne odpipetovaný objem organickej fázy. Aktivita molybdénu bola meraná pomocou NaI:Tl scintilačnej sondy s pripojeným jednokanálovým analyzátorom. Aktivita vodnej a organickej fázy príslušného experimentu bola meraná bezprostredne po sebe. Rovnovážne pH vodnej fázy bolo zmerané pomocou pH metra. Zo získaných hodnôt bol vypočítaný distribučný koeficient *D* vzťahom (4) a percento extrakcie *E* podľa nižšie uvedenej rovnice:

$$D = \frac{c_{\text{M,org}}}{c_{\text{M,aq}}} \approx \left(\frac{\frac{N_{\text{or}}}{V_{\text{or}}}}{\frac{N_{\text{aq}}}{V_{\text{aq}}}} \right)_{\eta, t = \text{konšt.}} \quad (8)$$

Rozmedzie pH anorganickej fázy bolo docielené s použitím rôznych koncentrácií kyseliny dusičnej ($c \approx 7; 5; 3; 1; 0,75; 0,5; 0,37; 0,3; 0,23; 0,15; 0,1; 0,075; 0,05; 0,037; 0,023; 0,01; 0,008; 0,007; 0,005$ M), fosfátového pufru (pH = 6,0; 7,0; 8,0 a $c(\text{HPO}_4^{2-}) = 0,0246; 0,122; 0,1894$ mol·dm⁻³) a borátového pufru (pH = 7,09; 8,08; 8,98 a $c(\text{B}_4\text{O}_7^{2-}) = 0,003; 0,015; 0,04$ mol·dm⁻³). Extrakcia z komplexujúceho prostredia bola simulovaná pomocou 5mM kyseliny citrónovej, 10mM kyseliny šťaveľovej, alebo ich zmesi (MIX). K vodnej fáze bolo pridaných 1 µl zásobného roztoku ⁹⁹Mo.

8.3.5 Cyklická extrakcia a následná re-extrakcia ⁹⁹Mo pomocou IL

Možnosť cyklickej extrakcie bola otestovaná v 10ml skúmavkách Eppendorf (zvážených). K 4 ml 0,1M 8-HQ v IL bolo pridaných 4 ml anorganickej fázy pozostávajúcej zo zmesi MIX kontaminovanej ⁹⁹Mo. Zmes bola miešaná na vortexe po dobu 3 minút pri nastavení 3000 rpm. Následne boli fázy oddelené pomocou centrifúgy pri nastaveniach 4 000 rpm po dobu 3 minút. Do čistých scintilačných skúmaviek bol odobraný 1 ml z každej fázy, pričom skúmavka určená pre organickú fázu bola predom zvážená. Väčšia vrchná časť anorganickej fázy bola odpipetovaná a jej zvyšky na fázovom rozhraní boli odstránené odsátím buničínovým tampónom. Po odstránení vodnej fázy bol vážením zistený objem organickej fázy v skúmavke a následne bol pridaný rovnaký objem re-extrakčného činidla. Boli uskutočnené dve sady experimentov, pričom v jednej bola ako re-extrakčné činidlo použitá 3M HNO₃ a v druhej 1M NaOH. Zmes bola miešaná na vortexe po dobu 3 minút pri nastavení 3000 rpm. Následne boli fázy oddelené pomocou centrifúgy pri nastaveniach 4 000 rpm po dobu 3 minút. Do čistých scintilačných skúmaviek bol odobraný 1 ml z každej fázy, pričom skúmavka určená pre organickú fázu bola predom zvážená. Vodná fáza bola kvantitatívne odstránená vyššie uvedeným postupom.

Po ustálení rádioaktívnej rovnováhy ⁹⁹Mo – ^{99m}Tc vo vzorkách odobratých do scintilačných skúmaviek bola aktivita vialiek zameraná na polovodičovom HPGe detektore. Zvážením bola zistená hmotnosť a vypočítaný skutočne odpipetovaný objem organickej fázy. Distribučný pomer D a percento extrakcie E bolo vypočítané ako v predchádzajúcom prípade. Hodnoty boli počítané vyhodnocovaním dvoch pík, a to píku o energii približne 181 keV patriacemu molybdénu a píku o energii približne 141 keV patriacemu technéciu.

Po prvotných skúšobných experimentoch bola vykonaná viackroková extrakcia s následnou re-extrakciou. Bol aplikovaný vyššie uvedený postup, pričom bol opakovaný

niekoľkokrát za sebou. Jedinou zmenou bol vstupný objem organickej fázy (0,1M 8-HQ v IL), ktorý činil 10 ml a experimenty boli realizované v 50ml skúmavkách Eppendorf. Objem odoberaných vzoriek, ktorý činil 0,5 ml. Celý experiment bol realizovaný bez dopĺňovania, alebo výmeny pôvodnej organickej fázy. Naopak v každom ďalšom kroku bola použitá vždy čerstvá vodná fáza.

8.3.6 Stanovenie limitov a neistôt merania

Základným predpokladom stanovenia odchýliek počítaných veličín je stanovenie odchýlky nameraného počtu impulzov N . Tá je daná ako:

$$\sigma_N = \sqrt{N} \quad (9)$$

Pre meranie s použitím scintilačného NaI:Tl kryštálu bola odchýlka vypočítaného rozdeľovacieho pomeru stanovená Gaussovým zákonom ako:

$$\sigma_D = \sqrt{\left(\frac{1}{\bar{N}_{AQ}}\right)^2 \sigma_{\bar{N}_{ORcorr}}^2 + \left(\frac{\bar{N}_{ORcorr}}{\bar{N}_{AQ}^2}\right)^2 \sigma_{\bar{N}_{AQ}}^2}, \quad (10)$$

kde \bar{N}_{AQ} je priemerná hodnota impulzov získaných meraním vzorky anorganickej fázy a $\sigma_{\bar{N}_{AQ}}$ je smerodajná odchýlka tohto priemeru. Pre index ORcorr platí to samé, len ide o fázu organickú, prepočítanú na rovnaký objem ako má anorganická fáza. Chybu \bar{N}_{ORcorr} možno spočítať ako:

$$\sigma_{\bar{N}_{ORcorr}} = \frac{V_{AQ}}{V_{OR}} \sqrt{\sigma_{\bar{N}_{OR}}^2}, \quad (11)$$

kde V_{AQ} je objem vodnej fázy odoberaný k meraniu a V_{OR} je objem organickej fázy odoberaný k meraniu zistený zo známej hmotnosti a hustoty. Pre neistotu stanovenia priemerných hodnôt nameraných impulzov platí pre organickú aj anorganickú fázu vzťah:

$$\sigma_{\bar{N}} = \frac{1}{n} \sqrt{\sum_{i=1}^n N_i}, \quad (12)$$

kde N_i je i -tý nameraný počet impulzov pre celkovo n meraní. Vzťah pritom vychádza z teoretickej znalosti, že odchýlka N_i je odmocnina z tejto hodnoty. Vyššie uvedené vzťahy platia len ak boli organická a anorganická fáza merané po tú istú dobu. (Němec et.al, 2020; Knoll, 2010)

Z určenej neistoty a korekcie na rovnaký objem fáz možno stanoviť tiež neistoty percenta extrakcie:

$$\sigma_E = \frac{100}{(D + 1)^2} \sigma_D [\%] \quad (13)$$

Limit detekcie L_D bol stanovený ako:

$$L_D = 4,653 \cdot \sigma_{N_B} + 2,706, \quad (14)$$

kde σ_{N_B} je neistota impulzov pozadia, ktorú možno stanoviť vzťahom (8). Ak \bar{N}_S je priemerná hodnota impulzov získaných meraním štandardu, tak pre hornú a dolnú hranicu D platí:

$$D_{\min} = \frac{L_D}{\bar{N}_S}; \quad D_{\max} = \frac{\bar{N}_S}{L_D} \quad (15)$$

Odchýlka distribučného pomeru D a percenta extrakcie E pri meraní polovodičovým HPGe detektorom bola stanovená rovnako ako je tomu vyššie, bolo však vzhľadom na rôzne časy merania vzoriek počítané s četnosťou namiesto nameraných impulzov a výpočty vychádzali len z jedného merania. Namiesto vzťahu (8) tak bol použitý vzťah:

$$\sigma_I = \frac{\sigma_N}{t}, \quad (16)$$

kde σ_N je prístrojom určená odchýlka nameraného počtu impulzov a t čas merania. Pre kritickú hodnotu detekcie v tomto prípade platí:

$$L_C = \frac{1,645}{2} \sqrt{(GA - NA) \cdot 2(3FWHM - 2)}, \quad (17)$$

kde GA je plocha pod píkom, NA je čistá plocha pod píkom bez pozadia a $FWHM$ je šírka píku v polovici jeho výšky. Všetky hodnoty sú vyhodnotené prístrojom a pridruženým softwarom. (Knoll, 2010)

9 Výsledky a diskusia

9.1 Stanovenie hustoty 0,1M 8-HQ v IL a 0,01M 8-HQ v IL

Opakovaným vážením bola zistená hustota roztoku 0,1M 8-HQ v IL a chyba tohto stanovenia z odchýlky váženia ($0,0001 \text{ g}$) to $\rho_{0,1M} = (1,4315 \pm 0,0005) \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Rovnakým spôsobom bola stanovená taktiež hustota roztoku 0,1M 8-HQ v IL, a to $\rho_{0,01M} = (1,4273 \pm 0,0005) \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Pre porovnanie hustota čistej $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ udávaná na zásobnej fľaši činí $\rho = 1,424 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

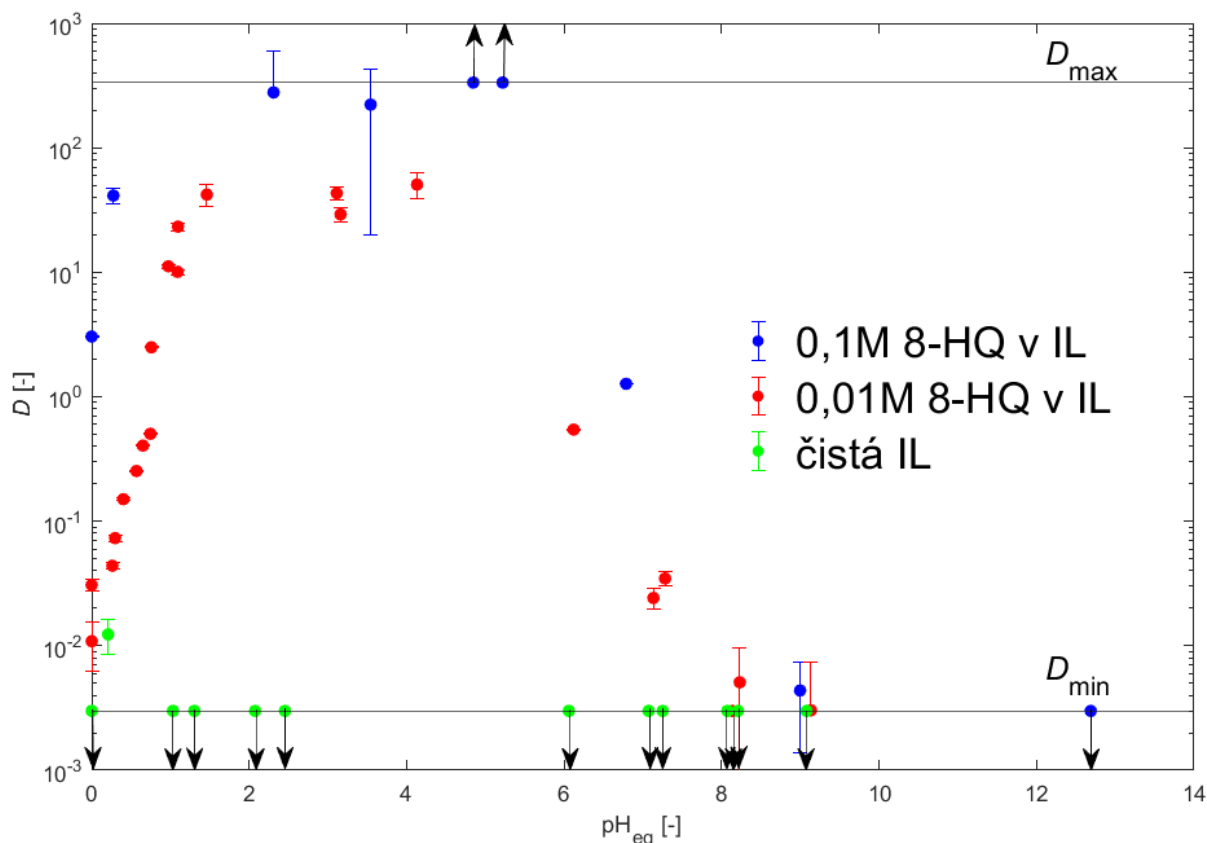
9.2 Nastavenie meracej trasy so studňovým NaI:Tl scintilačným kryštálom

Meraním aktivity vzorky technécia $^{99\text{m}}\text{Tc}$ boli zistené nastavenia, pri ktorých je táto jeho aktivita diskriminovaná a prístroj pritom meria v čo najväčšom meracom rozsahu. Priemerné impulzy pozadia pri týchto nastaveniach činili $N_B = 167 \pm 7$ a priemerné impulzy technéciovej vzorky $N_{^{99\text{m}}_{43}\text{Tc}} = 175 \pm 8$ pri čase merania 30 s. Pre optimálne nastavenia platí $\text{Gain} = 256$, $\text{HV} = 290$ a $E = 180$. Hranica horného diskriminačného okna bola pritom nastavená na najväčšiu možnú hodnotu $\Delta E = 1000$.

9.3 Kvapalinová extrakcia ^{99}Mo do IL a CHCl_3

9.3.1 Extrakcia ^{99}Mo v závislosti na koncentrácii 8-HQ v IL

Celkovo bola premeraná závislosť distribučného pomeru D na pH pre čistú iónovú kvapalinu a 2 rôzne koncentrácie 8-HQ v IL, a to 0,01 a 0,1 mol·dm⁻³ (Obr. 6).



Obr. 6: Závislosť distribučného pomeru D na rovnovážnom pH pre extrakciu molybdénu do iónovej kvapaliny s a bez extrakčného činidla (0,1M alebo 0,01M 8-HQ v $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$; $V_{\text{or}}/V_{\text{aq}} = 1$; $t(\text{kontakt}) = 3 \text{ min}$).

Je možné vidieť, že samotná iónová kvapalina $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ nemôže fungovať ako extrakčné činidlo. Drvivá väčšina vypočítaných dát sa totiž nachádza pod spodným limitom detekcie a to pozdĺž celého meraného rozmedzia pH. Úspešnosť extrakcie sa rapídne zvýšila s pridaním 8-hydroxychinolínu ako komplexotvorného činidla. Najvyššie percento extrakcie bolo dosiahnuté v intervale pH od 2 do 4. So znižovaním, alebo zvyšovaním pH dochádza k prudkému poklesu účinnosti extrakcie, a to až pod limitné hodnoty. Táto skutočnosť otvorila dvere ďalšiemu skúmaniu opätovnej re-extrakcie molybdénu z iónovej kvapaliny použitím kyslých, alebo alkalických roztokov. Pri navýšení koncentrácie 8-hydroxychinolínu desaťnásobne bolo pozorované posunutie extrakčnej S-krivky, čo zodpovedá teórii. Taktiež bolo dosiahnuté horného limitu detekcie, čiže extrakcia

v rozmedzí rovnovážneho pH (približne od 1 do 4) prebiehala s percentom extrakcie $E \geq 99 \%$.

Testovaná bola taktiež extrakcia molybdénu z prostredia veľmi silných kyselín, pri zložení organickej fázy 0,1M 8-HQ v $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$. Menovito išlo o kyselinu dusičnú s koncentráciou 7, 5 a 3 mol·dm⁻³. Výsledky udáva nasledujúca tabuľka:

Tab. 1: Vypočítané hodnoty distribučného pomeru D a percenta extrakcie E pri extrakcii z kyslého prostredia (0,1M 8-HQ v $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$; $V_{\text{or}}/V_{\text{aq}} = 1$; $t(\text{kontakt}) = 3 \text{ min}$).

$c(\text{HNO}_3)$ [M]	D [-]	E [%]
3	$0,043 \pm 0,002$	$4,1 \pm 0,2$
5	$0,016 \pm 0,002$	$1,6 \pm 0,2$
7	$0,019 \pm 0,002$	$1,8 \pm 0,2$

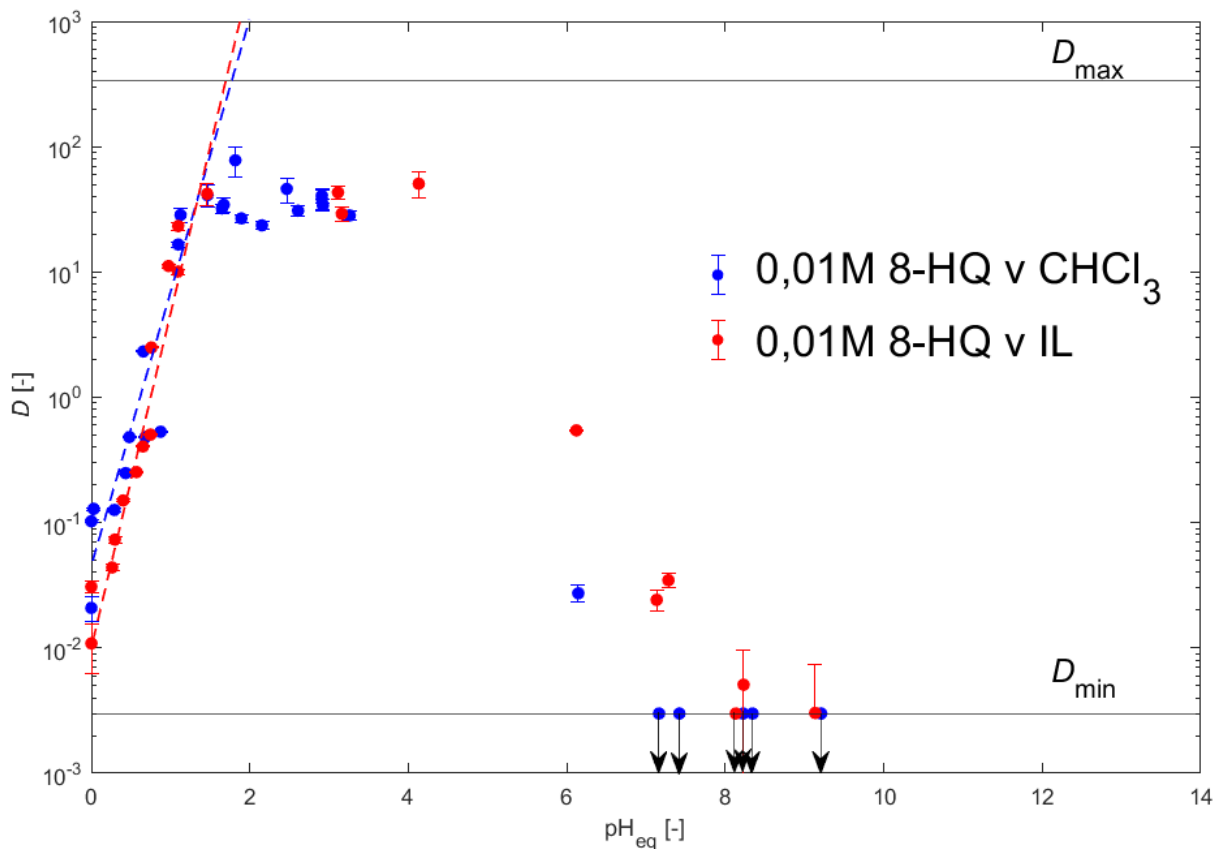
Vo všetkých prípadoch však dosahovalo percento extrakcie E hodnôt blízkych nule. V niektorých prípadoch bola taktiež pozorovaná tvorba hnedej zrazeniny medzi organicou a vodnou fázou. Táto zrazenina však nebola špecifická pre nijakú z použitých koncentrácií a jej výskyt sa zdá byť čisto náhodný. Bol pozorovaný trend, kedy bol vznik zrazeniny o to pravdepodobnejší, čím dlhšie bola iónová kyselina v kontakte s kyselinou. Chemická identifikácia zrazeniny však nebola vykonaná a mechanizmus jej vzniku nie je vysvetlený.



Obr. 7: Zrazenina, ktorá vznikla pri extrakcii Mo pomocou 0,1M 8-HQ v IL z prostredia 3M HNO₃.

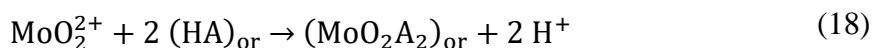
9.3.2 Extrakcia ^{99}Mo v závislosti na rozpúšťadle

Závislosť distribučného pomeru D na rovnovážnom pH pre roztoky 0,01M 8-HQ v $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ bola porovnaná s rovnakou závislosťou, ale s použitím chloroformu ako rozpúšťadla (Obr. 8).



Obr. 8: Závislosť distribučného pomeru D na rovnovážnom pH extrakciu molybdenu do iónovej kvapaliny a chloroformu s prídavkom extrakčného činidla (0,01M 8-HQ v $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$) alebo chloroforme; $V_{\text{or}}/V_{\text{aq}} = 1$; $t(\text{kontakt}) = 3$ min).

Z grafu je zrejmé, že iónová kvapalina a chloroform si ako rozpúšťadlá pri extrakcii molybdenu 8-hydroxychinolínom počínajú približne rovnako. Keďže koncentrácia 8-HQ činidla 0,01 M nedosiahla extrakcia limitu detekcia v žiadnom z meraných prípadov. Rozmedzie pH, kedy je dosiahnuté najúčinnejšej extrakcie pritom predstavuje tú istú oblasť pri chloroforme aj pri iónovej kvapaline. Je možné pozorovať odchýlky, ako napríklad iné tempo nárastu a poklesu krivky. Nárastová hrana krivky bola preložená priamkou a pre obe sady dát boli zistené smernice, pričom pre chloroform táto smernica činí 2,6 a pre $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 2,2. Toto číslo by malo predstavovať počet molekúl 8-HQ reagujúcich s jedným atómom molybdenu pri extrakcii. Mechanizmus, ktorých extrakcia prebieha je teda z najväčšou pravdepodobnosťou nasledovný:



Pre potvrdenie navrhovaného mechanizmu by však bolo treba zistiť aj závislosť na koncentrácii činidla a na koncentrácii extrahovaného kovu. Tieto závislosti vzhľadom k rozsahu práce a časovej náročnosti ďalších experimentov neboli zisťované.

9.3.3 Extrakcia ⁹⁹Mo z prostredia komplexujúcich kyselín

Komplexujúce činidlá sú jednou zo zložiek dekontaminačných roztokov. Z toho dôvodu bola overená schopnosť extrakcie aj z takýchto prostredí. Celkovo bola experimentálne skúmaná extrakcia z prostredia 5mM H₃Cit, 10mM H₂Ox a ich zmesi. Získané percentá extrakcie v porovnaní s extrakciou Mo z prostredia kyseliny dusičnej sú uvedené v Tab. 2.

Tab. 2: Percento extrakcie *E* [%] v závislosti na zložení organickej a vodnej fázy. ($V_{\text{or}}/V_{\text{aq}} = 1$; $t(\text{kontakt}) = 3 \text{ min}$).

Vodná fáza Organická fáza	Bez chelatačného činidla	5mM H ₃ Cit	10mM H ₂ Ox	MIX
čistá IL	0,14 ± 0,06	0,23 ± 0,09	0,24 ± 0,09	0,25 ± 0,09
0,01M 8-HQ v IL	96,7 ± 0,1	34,8 ± 0,2	53,1 ± 0,2	25,7 ± 0,2
0,01M 8-HQ v CHCl ₃	97,9 ± 0,1	30,4 ± 0,2	29,9 ± 0,2	16,1 ± 0,1
0,1M 8-HQ v IL	99,88 ± 0,07	98,98 ± 0,05	98,97 ± 0,05	99,78 ± 0,05
0,1M 8-HQ v CHCl ₃	99,6 ± 0,5	98,93 ± 0,05	99,15 ± 0,05	98,31 ± 0,06

Experimentálne bolo zistené, že extrakcia z komplexujúcich prostredí prebieha horšie ako je tomu v prípade ich absencie. Výraznejší rozdiel v extrakčných schopnostiach bol pozorovaný pri nižšej koncentrácii 8-HQ (0,01 mol·dm⁻³). V porovnaní s extrakciou Mo z prostredia kyseliny dusičnej, prítomnosť komplexotvorných látok vo vodnej fáze výrazne znižuje účinnosť extrakcie, pričom je možné pozorovať aj vplyv organického rozpúšťadla. Najväčší rozdiel v extrakčnom percente bol pozorovaný pri extrakcii z roztoku 10mM kyseliny šťaveľovej. Tento rozdiel činí približne 23 %. Tento trend, len v menšej miere kopíruje aj extrakcia zo zmesi organických kyselín. Tu činí rozdiel približne 10 %. Najmenší rozdiel bol pozorovaný pri extrakcii z prostredia kyseliny citrónovej, kde činí rozdiel

percenta extrakcie len približne 4 %. Avšak pri všetkých z týchto meraní dosiahla iónová kvapalina lepšieho percenta extrakcie ako chloroform. Malé percentá extrakcie možno zvýšiť navýšením koncentrácie 8-HQ v organickej fáze. Pri koncentrácii 8-hydroxychinolínu $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ prebiehala extrakcie s hodnotami E blízky 100 % ako s chloroformom, tak aj s $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ a to vo všetkých anorganických fázach. Aj v tomto ohľade teda použitie $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ v kvapalinovej extrakcii nezaostáva za bežných organickým rozpúšťadlom.

9.4 Cyklická extrakcia a následná re-extrakcia ^{99}Mo pomocou IL

Po úspešnej extrakcii molybdénu z prostredia komplexujúcich látok s $E \geq 99 \%$ boli navrhnuté a realizované experimenty mierené na recykláciu a znovu-použitie iónových kvapalín. Takýto proces by ovplyvnil nie len ekonomické faktory, ale tiež objem spotrebovaných rádioaktívnych roztokov k následnému uloženiu. Boli realizované prvotné testy extrakcie molybdénu a jeho následnej re-extrakcie s použitím 3M HNO_3 a 1M NaOH . Organickú fázu s obsahom molybdénu predstavovala vždy zmes 5mM H_3Cit a 10mM H_2Ox (MIX). Zistené percentá extrakcie zobrazuje nasledujúca tabuľka:

Tab. 3: Percento molybdénu v organickej fáze pri extrakcii a následnej re-extrakcii.

	AQ fáza	OR fáza	$E(\text{OR})$ [%]
extrakcia	mix	0,1M 8-HQ v IL	$99,59 \pm 0,05$
re-extrakcia	3M HNO_3	OR z extr 1	$7,7 \pm 0,1$
extrakcia	mix	0,1M 8-HQ v IL	$98,74 \pm 0,03$
re-extrakcia	1M NaOH	OR z extr 1	$7,1 \pm 0,1$

Bolo teda zistené, že pri prvotnej extrakcii molybdénu do IL je dosahované veľmi vysokého percenta extrakcie. Napriek tomu, že podiel molybdénu v organickej fáze neklesol pod limitné hodnoty, množstvo molybdénu po re-extrakcii bolo v organickej fáze dostatočne malé na to, aby bola zvažovaná možnosť cyklickej re-extrakcie. Po týchto prvotných experimentoch bola vykonaná viackroková extrakcia, v ktorej boli niekoľkokrát po sebe opakované vyššie uvedené extrakcie a re-extrakcie. Konkrétna metodika je rozpísaná v [8.3.5 Cyklická extrakcia a následná re-extrakcia \$^{99}\text{Mo}\$ pomocou IL](#).

Údaje namerané pri re-extrakčnej fáze s použitím 3M HNO₃ udáva nasledujúca tabuľka:

Tab. 4: Percento molybdénu prítomné v organickej fáze v cyklickej extrakcii s použitím 3M HNO₃ ako re-extrakčného činidla.

Číslo cyklu		AQ fáza	OR fáza	<i>E</i> [%]
1	extrakcia	MIX	0,1M 8-HQ v IL	99,96 ± 0,01
	re-extrakcia ¹	3M HNO ₃	OR z extr 1	12,2 ± 0,4
2	extrakcia	MIX	OR z re-extr 1	99,21 ± 0,01
	re-extrakcia ²	3M HNO ₃	OR z extr 2	83,20 ± 0,06
3	extrakcia	MIX	OR z re-extr 2	98,27 ± 0,01
	re-extrakcia	3M HNO ₃	OR z extr 3	68,73 ± 0,09
4	extrakcia	MIX	OR z re-extr 3	96,01 ± 0,01
	re-extrakcia	3M HNO ₃	OR z extr 4	48,2 ± 0,2

Je možné pozorovať, že už pri druhom cykle nebolo dosiahnuté uspokojivých výsledkov a re-extrakcia nebola úspešná. Každý ďalší prídavok molybdénu bol pritom vždy extrahovaný s vysokou účinnosťou. Aj napriek tomu je možné pozorovať mierny pokles účinnosti extrakcie do použitej organickej fázy a je možné predpokladať, že aj v ďalších krokoch by dochádzalo k ďalšiemu poklesu účinnosti. Naopak účinnosť re-extrakcie nevykazuje tak jednoznačné chovanie. Napriek tomu, že prvá re-extrakcia prebehla s vysokou účinnosťou (v organickej fáze zostalo len 12 % celkového molybdénu) v ďalšom kroku účinnosť re-extrakcie klesla o 70 % a v organickej fáze ostalo vyše 80 % molybdénu. Každá ďalšia re-extrakcia však prebehla približne o 20 % lepšie ako tá predchádzajúca. Podrobnosti tejto skutočnosti neboli vysvetlené a môžu byť predmetom ďalšieho skúmania. Ďalšou zaujímavou skutočnosťou bola pozorovaná zmena sfarbenia organickej fázy. Po prvom pridaní koncentrovanej kyseliny (index ¹ v Tab. 3) prešla zo žltého sfarbenia do tmavo hnedého, ktoré možno vidieť na Obr. 9. Po druhom pridaní kyseliny v cykle 2 (index ² v Tab. 3) došlo k druhej farebnej zmene a to do zelenej farby. Túto zmenu možno vidieť na Obr. 10.



Obr. 9: Farebná zmena $[C_4mim][NTf_2]$ po prvom prídavku 3M HNO_3 .



Obr. 10: Farebná zmena $[C_4mim][NTf_2]$ po druhom prídavku 3M HNO_3 .

Farebné zmeny neboli po chemickej stránke vysvetlené. Najpravdepodobnejšie však je, že dochádza k reakcii 8-hydroxychinolínu v extrémne kyslom prostredí. To, do akej miery to ovplyvňuje extrakčné schopnosti nebolo zistené. Re-extrakciu pomocou silnej kyseliny komplikuje taktiež možnosť vzniku už spomínanej zrazeniny. Tá sa totiž objavila aj počas vykonávania re-extrakčných experimentov. Je možné ju vidieť na nasledujúcom obrázku:



Obr. 11: Zrazenina, ktorá vznikla pri prídavku 3M HNO_3 k $[C_4mim][NTf_2]$.

Celkom iná situácia nastala pri použití silnej zásady ako re-extrakčného činidla. Údaje namerané pri re-extrakčnej fáze s použitím 1M NaOH udáva nasledujúca tabuľka:

Tab. 5: Percento molybdénu prítomné v organickej fáze v cyklickej extrakcii s použitím 1M NaOH ako re-extrakčného činidla.

Číslo cyklu		AQ fáza	OR fáza	<i>E</i> [%]
1	extrakcia	MIX	0,1M 8-HQ v IL	99,974 ± 0,002
	re-extrakcia ³	1M NaOH	OR z extr 1	4,7 ± 0,5
2	extrakcia	MIX	OR z re-extr 1	8,1 ± 0,3
	re-extrakcia ⁴	1M NaOH	OR z extr 2	39 ± 1
3	extrakcia	MIX	OR z re-extr 2	0,3 ± 0,5

Je možné sledovať rapidný pokles v účinnosti extrakcie. Ten je možné vysvetliť prechodom 8-hydroxychinolínu do vodnej fázy pri použití 1M NaOH ako re-extrakčného činidla. Tento prechod bolo možné sledovať aj vizuálne, nakoľko 8-HQ má vo svojom roztoku charakteristické žlté sfarbenie. Po prvom pridaní NaOH (index ³) bolo možné vidieť, že istá časť 8-HQ sa stále nachádza v iónovej kvapaline (Obr. 12). Po jeho druhom pridaní (index ⁴) sa však iónová kvapalina úplne odfarbila, čo indikuje, že všetok hydroxychinolín prešiel do vodnej fázy (Obr. 13).



Obr. 12: Farebná zmena IL po prvom prídavku 1M NaOH.



Obr. 13: Farebná zmena IL po prvom prídavku 1M NaOH

Strata extrakčného činidla bola veľmi rapidná, čo zabraňuje použitiu 1M NaOH za týmto účelom. Percento účinnosti pri druhej re-extrakcii činí 39 %, čo je však spôsobené veľmi malými vstupnými hodnotami aktivity molybdénu v oboch fázach.

10 Záver

Teoretická časť práce bola zameraná na molybdén ako prvok, jeho využitie a základné fyzikálne a chemické vlastnosti. Vysvetlené bolo jeho postavenie ako kontaminantu v odpadoch pochádzajúcich z jadrového palivového cyklu, kde vznikajú jeho rádioaktívne izotopy ako produkt štiepenia uránu ^{235}U . Bola poskytnutá stručná teória kvapalinovej extrakcie, pričom dôraz bol kladený na extrakciu kovov s použitím chelátotvorných látok ako extrakčných činidiel a skutočností ovplyvňujúcich takúto extrakciu. V neposlednej rade bola predstavená problematika iónových kvapalín, ktoré sa v súčasnosti ukazujú ako sľubná alternatíva pre zväčša prchavé a horľavé organické rozpúšťadlá. Opísané boli ich základné fyzikálne a chemické vlastnosti a ich možná budúca aplikácia.

V rámci experimentálnej časti bola overená účinnosť extrakcie molybdénu pomocou iónovej kvapaliny v závislosti na pH. Bolo zistené, že zatiaľ čo čistá iónová kvapalina nepreukazuje žiadne extrakčné vlastnosti, tá istá iónová kvapalina s prídavkom 8-hydroxychinolínu je schopná kvantitatívne extrahovať molybdén, a to už pri koncentrácii 8-HQ $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a v rozmedzí pH od približne 2 do 4. Extrakcia z prostredia kyseliny šťaveľovej, citrónovej a ich zmesi dosahuje percenta extrakcie blízke 100 % až pri koncentrácii 0,1M 8-HQ. Účinnosť extrakcie 8-HQ v IL bola porovnaná s chloroformom ako bežným organickým rozpúšťadlom. Medzi extrakčným výkonom rozpúšťadiel nebol za bežných podmienok pozorovaný rozdiel, ten sa prejavil až pri extrakcii z prostredia komplexujúcich látok, kedy dosahovala IL väčšieho percenta extrakcie ako CHCl_3 .

Boli realizované experimenty zamerané na recykláciu a viacnásobné použitie IL pri cykloch extrakcie a následnej re-extrakcie molybdénu. Re-extrakcia bola realizovaná buď s pomocou 1M NaOH, alebo 3M HNO_3 . Bolo zistené, že aj napriek úspešnému prvému cyklu nie je možné extrakciu opakovať ani z jedným z použitých re-extrakčných činidiel.

11 Zoznam používaných skratiek

8-HQ	8-hydroxychinolín
H ₃ Cit	kyselina citrónová
H ₂ Ox	kyselina šťaveľová
MIX	zmes 5mM kyseliny citrónovej a 10mM kyseliny šťaveľovej
IL	1-butyl-3-metylimidazólium bis(trifluórometylsulfonyl)imid
[C ₄ mim][NTf ₂]	1-butyl-3-metylimidazólium bis(trifluórometylsulfonyl)imid
[C ₈ mim][NTf ₂]	1-oktyl-3-metylimidazólium bis(trifluórometylsulfonyl)imid
[N1888][D2EHP]	trioktylmetylamónium bis(2-etylhexyl) fosfát
[N1888][BA]	trioktylmetylamónium benzoát
[P66614][D2EHP]	trihexyltetradecylfosfónium bis(2-etylhexyl) fosfát
[P66614][BA]	trihexyltetradecylfosfónium benzoát
[A336][Cyanex272]	kyselina bis(2,4,4-trimetylpentyl)fosfínová
TBP	tri-n-butylfosfát
TOPO	oxid trioktylfosfínu
DEHPA	kyselina di-(2-etylhexyl)fosforová
Alamine 336	N,N-dioktyl-1-oktánamín
Aliquat 336	Metyltrioktylamónium chlorid
DIBK	diizobutyl ketón
PC-88A	2-etylhexylester kyseliny 2-etylhexyl fosfonovej
OR	organická fáza
AQ	anorganická vodná fáza

12 Zdroje

- ADAMS, D. J.; DYSON, P. J.; TAVENER, S. J. *Chemistry in Alternative Reaction Media*. John Wiley & Sons, 2003. 268 s. ISBN 9780471498483, DOI 10.1002/0470869666
- ANDERSON, J. L.; ARMSTRONG, D. W.; WEI, G. T. *Ionic Liquids in Analytical Chemistry*. *Analytical chemistry* 79(9): 2892 – 2902. 2006. DOI 10.1021/ac069394o
- ANTAL, R. *Syntéza Chirálních Iontových Kapalin*. Hradec Králové, 2017. Diplomová práce. Univerzita Karlova, Farmaceutická fakulta v Hradci Králové, Katedra organické a bioorganické chemie. Vedoucí práce PharmDr. Marcel Špulák, Ph.D.
- AWAD, K.; RUDENKO, N. P.; KUZNETSOV, V. I.; GUDYM, L. S. *Extraction of tungsten with 8-hydroxyquinoline and some of its derivatives*. *Talanta* 18(3): 279 – 285. DOI 10.1016/0039-9140(71)80042-5
- BILLARD, I.; OUADI, A.; GAILLARD, C. *Liquid–liquid extraction of actinides, lanthanides, and fission products by use of ionic liquids: from discovery to understanding*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 400(6): 1555 – 1566. 2011. DOI 10.1007/s00216-010-4478-x
- BODNYA, V. A.; ALIMARIN, I. P. *Kinetics of the extraction of nickel with 8-hydroxyquinoline*. *Russ Chem Bull* 16: 1660 – 1665. 1967. DOI 10.1007/BF00906808
- BOGEL-ŁUKASIK, R.; BOGEL-ŁUKASIK, E. *Ionic liquids*. v LUQUE, R.; COLMENARES, J. C. ed. *An Introduction to Green Chemistry Methods*. Future Sciences. 70 – 83. 2013. DOI 10.4155/ebo.13.5.
- BOUCHERIT, A.; KHALAF, H. *Solvent Extraction of Molybdenum from Hydrochloric Acid Solutions with Tri-octyl Phosphine Oxide: Comparison Between Conventional and Microwave-Assisted Extraction Techniques*. *Lebenese Science Journal* 21(1): 65 – 79. 2020. DOI 10.22453/LSJ-021.1.065-079
- CANALES, R. I.; BRENNECKE, J. F. *Comparison of Ionic Liquids to Conventional Organic Solvents for Extraction of Aromatics from Aliphatics*. *Journal of Chemical & Engineering Data* 61(5): 1685 – 1699. 2016. DOI 10.1021/acs.jced.6b00077

CAO, F.; WANG, W.; WEI, D.; LIU, W. *Separation of tungsten and molybdenum with solvent extraction using functionalized ionic liquid tricaprylmethylammonium bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinate*. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials 28: 1769 – 1776. 2021. DOI 10.1007/s12613-020-2172-3

CLARE, B.; SIRWARDANA, A.; MACFARLANE, D. R. *Synthesis, Purification and Characterization of Ionic Liquids*. v KIRCHNER, B. ed. *Ionic Liquids*. Berlin: Springer Verlag. Topics in Current chemistry 290: 1 – 40. 2009. DOI 10.1007/128_2008_31

COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE. *Les combustibles nucléaires*. Paris: Éditions du Moniteur, 2008. 149 s. ISBN 978-2-281-11325-9

ČUBOVÁ, K.; SEMELOVÁ, M.; NĚMEC, M.; BENEŠ, V. *Liquid-Liquid Extraction of Ferric Ions into the Ionic Liquids*. Minerals 12(1): 11. 2021. DOI 10.3390/min12010011

ČUBOVÁ, K.; SEMELOVÁ, M.; NĚMEC, M.; STRAKA, M. *Separation of Co from simulated decontamination media using ionic liquids*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 322(2): 1849 – 1855. 2019. DOI 10.1007/s10967-019-06755-8

DALE, G. E.; DALMAS, D. A.; GALLEGOS, M. J.; JACKMAN, K. R.; KELSEY, C. T.; MAY, I.; REILLY, S. D.; STRANGE, G. M. *⁹⁹Mo Separation from High-Concentration Irradiated Uranium Nitrate and Uranium Sulfate Solutions*. Industrial & Engineering Chemistry Research 51(40): 13319 – 13322. 2012. DOI 10.1021/ie3008743

DASH, A.; CHARAKRAVARTY, R.; MANOLKAR, R. B.; RAM, R.; MATHAKAR, A. R.; KUMAR, M.; VENKATESH, M. *Chemistry of CINTICHEM process for ⁹⁹Mo production and development of ^{99m}Tc generators using (n, γ) ⁹⁹Mo*. INIS 46(24): Reference Number 46057963. 2015. Dostupné na: (https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:46057963)

DIETZ, M. L. *Ionic Liquids as Extraction Solvents: Where do We Stand?*. Separation Science and Technology 41(10): 2047 – 2063. DOI 10.1080/01496390600743144

EFTEKHARI, A. ed. *Polymerized Ionic Liquids*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2018. 541 s. ISBN 978-1-78262-960-3

EVANS, J. C.; LEPEL, E. L.; SANDERS, R. W.; WILKERSON, C. L.; SILKER, W.; THOMAS, C. W.; ABEL, K. H.; ROBERTSON, D. R. *Long-lived activation products in*

reactor materials. U.S. Nuclear Regulatory Commission, 1984. Dostupné na: <https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/Public/16/031/16031277.pdf>

FLORIÁNOVÁ, M. *Separace radionuklidů z radioaktivních odpadů vznikajících při vyřazování jaderných zařízení z provozu*. Praha, 2015. Bakalářská práce. ČVUT, FJFI Katedra jaderné chemie. Vedoucí práce Ing. Kateřina Čubová, Ph.D.

GHANI, L.; SHAHIDA, S.; ALI, A.; KHAN, M. H.; AZIZ, B.; MASOOD, M.; BADSHAH, S. L.; KHAN, M. *Liquid–liquid extraction of Eu(III) using synergic mixture of 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-2-pyrazolin-5-one and crown ethers*. SN Applied Sciences 2(9): 1541. 2020. DOI 10.1007/s42452-020-03337-2

HASAN, S.; PRELAS, M. A. *Molybdenum-99 production pathways and the sorbents for ⁹⁹Mo/^{99m}Tc generator systems using (n, γ) ⁹⁹Mo: a review*. SN Applied Sciences 2(11): article 1782. 2020. DOI 10.1007/s42452-020-03524-1

HESLOP, R. B.; JONES, K. *Anorganická chemie*, Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1982. 836 s.

HO, T. D.; ZHANG, C.; HANTAO, L. W.; ANDERSON, J. L. *Ionic Liquids in Analytical Chemistry: Fundamentals, Advances, and Perspectives*. Analytical Chemistry 86(1): 262 – 285. 2013. DOI 10.1021/ac4035554

HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. *Anorganická chemie*. Praha: VŠCHT, 2014. 1152 s. ISBN 978-80-7080-872-6

HOUZAR, J. *Studium extrakce vybraných radionuklidů z dekontaminačních roztoků do iontových kapalin*. Praha, 2021. Bakalářská práce. ČVUT, FJFI Katedra jaderné chemie. Vedoucí práce Ing. Kateřina Čubová, Ph.D.

CHAIBOU YACOUBA, A. R.; LAOUALI IBRAHIM, S.; NATATOU, I. *Comparative study of solvent extraction of molybdenum by various extractants*. Turkish Journal of Chemistry 43: 84 – 93. 2019. DOI 10.3906/kim-1803-51

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Compilation and evaluation of fission yield nuclear data. Final report of a co-ordinated research project 1991–1996*. International Atomic Energy Agency: TECDOC Series No. 1168. 2000. 186 s.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Non-HEU production technologies for molybdenum-99 and technetium-99m*. International Atomic Energy Agency: IAEA Nuclear Energy Series No. NF-T-5.4, 2013. 75 s. ISBN: 978-92-0-137710-4

IQBAL, M.; TAO, Y.; XIE, S.; ZHU, Y.; CHEN, D.; WANG, X.; HUANG, L.; PENG, D.; SATTAR, A.; SHABBIR, M. A. B.; HUSSAIN, H. I.; AHMED, S.; YUAN, Z. *Aqueous two-phase system (ATPS): an overview and advances in its applications*. Biological Procedures 18(1). 2016. DOI 10.1186/s12575-016-0048-8

JAROSZEWICZ, J.; MARCINKOWSKA, Z.; PYTEL, K. *Production of fission product ⁹⁹Mo using high-enriched uranium plates in Polish nuclear research reactor MARIA: Technology and neutronic analysis*. Nukleonika 59(2): 43 – 52. 2014. DOI 10.2478/nuka-2014-0009

KHOSHNEVISAN, A.; YOOZBASHIZADEH, H.; MOHAMMADI, M.; ABAZARPOOR, A.; MAAREFVAND, M. *Separation of rhenium and molybdenum from molybdenite leaching liquor by solvent extraction method*. Mining, Metallurgy & Exploration 30: 53 – 58. 2013. DOI 10.1007/BF03402341

KIANFAR, E.; MAFI, S. *Ionic Liquids: Properties, Application, and Synthesis*. Fine Chemical Engineering 2(1): 22 – 31. 2020. DOI 10.37256/fce.212021693

KLIKORKA, J.; HÁJEK, B.; VOTINSKÝ, J. *Obečná a anorganická chemie*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1985. 592 s. ISBN 9788070801567

KNOLL, G. F. *Radiation Detection and Measurements*. USA: John Wiley & Sons Inc, 2010. 864 s. ISBN 978-0-470-13148-0

KRANE, K. S.; HALLIDAY, D. *Introductory Nuclear Physics*. New York: Wiley, 1988. 845 s. ISBN 9780471805533

LEE, S. G.; CHEONG, J. H. *Neutron Activation of Structural Materials of a Dry Storage System for Spent Nuclear Fuel and Implications for Radioactive Waste Management*. Energies 13(20): 5325. 2020. DOI 10.3390/en13205325

LEI, Z.; CHEN, B.; KOO, Y.; MACFARLANE, D. R. *Introduction: Ionic Liquids*. Chemical Reviews 117(10): 6633 – 6635. 2017. DOI 10.1021/acs.chemrev.7b00246

MAJER, V.; CABICAR, J.; KAČENA, V.; STARÝ, J.; SVOBODA, K.; ZEMAN, A. *Základy Jaderné Chemie*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1981. 612 s.

MALDONADO, E. Q.; ALLAIN, A.; PÉREZ, B.; MERLET, G.; CABEZAS, R.; ROMERO, J. *Selective liquid-liquid extraction of molybdenum (VI) and rhenium (VII) from a synthetic pregnant leach solution: Comparison between extractants and diluents*. Minerals Engineering 145. 2020 DOI 10.1016/j.mineng.2019.106060.

MALDONADO, E. Q.; SÁNCHEZ, F.; PÉREZ, B.; TAPIA, R.; ROMERO, J. *Task-Specific Ionic Liquids as Extractants for the Solvent Extraction of Molybdenum(VI) from Aqueous Solution Using Different Commercial Ionic Liquids as Diluents*. Ind. Eng. Chem. Res. 57(5): 1621 – 1629. 2018. DOI 10.1021/acs.iecr.7b04147

MALDONADO, E. Q.; TORRES, M. J.; ROMERO, J. *Solvent extraction of molybdenum (VI) from aqueous solution using ionic liquids as diluents*. Separation and Purification Technology 177: 200 – 206. 2017. DOI 10.1016/j.seppur.2016.12.045

MALLAKPOUR, S.; DINARI, M. *Ionic Liquids as Green Solvents: Progress and Prospects*. v MOHAMMAD, A.; INAMUDDIN, D. ed. *Green Solvents II*. Dordrecht: Springer, 2012. 524 s. ISBN 978-94-007-2890-5, DOI 10.1007/978-94-007-2891-2_1

MENDIGUCHÍA, C.; VERGEL, C.; MORENO, C. *A Coupled Extraction/Re-Extraction Method for the Chemical Speciation of Nickel in Natural Waters*. Applied Sciences 10(1):262. 2019. DOI 10.3390/app10010262

MINISTERSTVO PRŮMYSLU A OBCHODU: *Koncepce nakládání s radioaktivními odpady a vyhořelým jaderným palivem v České republice*, 2017. [cit. 11.2021] Dostupné na: <https://www.mpo.cz/assets/cz/energetika/strategie-a-koncepcni-dokumenty/2017/12/Koncepce-nakladani-s-RaO-a-VJP-v-CR.pdf>

MIZERA, J.; LEBEDA, O.; GOSMAN, A. *Výpočty pro jaderné chemiky: Jaderná chemie, Elektrochemie*. Praha: České vysoké učení technické, 2001. 73 s. ISBN 80-01-02330-3

NÁRODNÝ JADROVÝ FOND. [cit. 05.2022] Dostupné na: www.njf.sk

NATIONAL ACADEMIES OF SCIENCES, ENGINEERING, AND MEDICINE. *Molybdenum-99 for Medical Imaging*. Washington, DC: The National Academies Press, 2016. 263 s. DOI 10.17226/23563

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. *PubChem Compound Summary for CID 1923, 8-Hydroxyquinoline*. 2022. [cit. 04.2022] Dostupné na: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/8-Hydroxyquinoline>

NATIONAL RESEARCH COUNCIL. *Medical Isotope Production Without Highly Enriched Uranium*. Washington, DC: The National Academies Press, 2009. 220 s. DOI 10.17226/12569

NĚMEC, M.; ČUBOVÁ, K.; SEMELOVÁ, M.; BARTL, P. *Praktikum z jaderné chemie a radiochemie I*. Praha: České vysoké učení technické, 2020. 162 s. ISBN 978-80-01-06688-1

NWORIE, F.; NWABUE, F. I.; AKPA, S.; IGIDI, O. *Complexation-adsorption Studies of Bis(Salicylidene) Ethylenediamine Fe(II) Metal Chelate Extraction Model Using Response Surface Methodology*. Research & Reviews: Journal of Chemistry 5(2): 13 – 28. 2016. e-ISSN 2319-9849

OJO, J. O.; IPINMOROTI, K. O.; ADEEYINWO, C. E. *Solvent Extraction of Molybdenum (VI) from Diluted and Concentrated Hydrochloric Acid Solutions with Tri-n-butyl Phosphate*. Global Journal of Pure and Applied Sciences 14(3): 289 – 294. 2008. DOI 10.4314/gjpas.v14i3.16810

PETERS, B.; SANTNER, S.; DONSBACH, C.; VÖPEL, P.; SMARSLY, B.; DEHNEN, S. *Ionic liquid cations as methylation agent for extremely weak chalcogenido metalate nucleophiles*. Chemical Science 10(20): 5211 – 5217. 2019. DOI 10.1039/C9SC01358J

PHILIPPI, F.; PUGH, D.; RAUBER, D.; WELTON, T.; HUNT, P. A. *Conformational design concepts for anions in ionic liquids*. Chemical Science 11(25): 6405-6422. 2020. DOI 10.1039/D0SC01379J

RAO, A.; SHARMA, A. K.; KUMAR, P.; CHARYULU, M. M.; TOMAR, B. S.; RAMAKUMAR, K. L. *Studies on separation and purification of fission ⁹⁹Mo from neutronactivated uranium aluminum alloy*, Applied Radiation and Isotopes 89: 186 – 191. 2014. DOI 10.1016/J.APRADISO.2014.02.013

RIMSKAYA-KORSAKOVA, M. N.; BEREZHNYAYA, E. D.; DUBININ, A. V. *Analysis of Molybdenum, Tungsten, and Vanadium in Surface Water of the Atlantic Ocean Using Solid Phase Extraction with 8-Hydroxyquinoline and ICP MS Determination*. Oceanology 57: 530 – 538. 2017. DOI 10.1134/S0001437017040154

RODRIGUEZ, G. D.; SILVA, M. C. H.; SILVA, L. H. M.; PAGGIOLI, F. J.; MINIM, L. A.; COIMBRA, J. S. R. *Liquid-liquid extraction of metal ions without use of organic*

solvent. Separation and Purification Technology 62(3): 687 – 693. 2008. DOI 10.1016/j.seppur.2008.03.032

ROONEY, D.; JACQUEMIN, J.; GARDAS, R. *Thermophysical Properties of Ionic Liquids*. v KIRCHNER, B. ed. *Ionic Liquids*. Berlin: Spriger Verlag. Topics in Current chemistry 290: 185 – 212. 2009. DOI 10.1007/128_2008_32

SANDTORV, A. H. *How to be a Successful Organic Chemist*. PDXOpen: Open Educational Resources, 2017. 38 s. DOI 10.15760/pdxopen-13

SHAHIDA, S.; HAYAT, F.; ALI, A.; KHAN, M. I.; ZAFAR, S.; SHAH, K. H.; AHMAD, N.; FAROOQ, U.; SHANABLEH, A. *Liquid-liquid extraction of Nd⁺³ and Eu⁺³ from aqueous medium using oxytetracycline in dichloromethane*. Radiochimica Acta 109(6): 445 – 452. 2021. DOI 10.1515/ract-2021-1012

SHMELEV, A. N.; KOZHAHMET, B. K. *Use of molybdenum as a structural material of fuel elements for improving the safety of nuclear reactors*. Journal of Physics Conference Series 781(1): 012022, 2017. DOI 10.1088/1742-6596/781/1/012022

SHOZUGAWA, K.; NOGAWA, N.; MATSUO, M. *Deposition of fission and activation products after the Fukushima Dai-ichi nuclear power plant accident*. Environmental Pollution 163: 243 – 247. 2012. DOI 10.1016/J.ENVPOL.2012.01.001

SINGHA, N. K.; HONG, K.; MAYS, J. W. *Polymerization in Ionic Liquids*. V: EFTEKHARI, A. ed. *Polymerized Ionic Liquids*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2018. 541 s. ISBN 978-1-78262-960-3

SPRÁVA ÚLOŽIŠŤ RADIOAKTIVNÍCH ODPADŮ. [cit. 10.2021]

Dostupné na: www.surao.cz

STARÝ, J. *The Solvent Extraction of Metal Chelates*. Pergamon Press. 1946. 254 s. ISBN 978-0-08-010821-6, DOI 10.1016/C2013-0-01830-0

STARÝ, J.; KYRŠ, M.; MARHOL, M. *Separáčnı́ metody v radiochemii*. Praha: ACADEMIA, 1975. 400 s.

STÁTNÍ ÚŘAD PRO JADERNOU BEZPEČNOST. [cit. 10.2021] Dostupné na: <https://www.sujb.cz/>

STEPINSKI, D. C.; YOUKER, A. J.; KRAHN, E. O.; VANDEGRIFT, G. F.; CHUNG, P.; WANG, N. L. *Design of a Fission ⁹⁹Mo Recovery Process and Implications toward Mo Adsorption Mechanism on Titania and Alumina Sorbents*. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 56(10): 2815 – 2823. 2017. DOI 10.1021/acs.iecr.6b04667

SUN, X.; LUO, H.; DAI, S. *Ionic Liquids-Based Extraction: A Promising Strategy for the Advanced Nuclear Fuel Cycle*. *Chemical Reviews* 112(4): 2100 – 2128. DOI 10.1021/cr200193x

ŠTAMBERG, K. *Technologie jaderných paliv I*. ČVUT, Praha: České vysoké učení technické, 1994. 225 s. ISBN 80-01-01168-2

ŠTAMBERG; K. *Technologie jaderných paliv II*. Praha: České vysoké učení technické, 2017. 150 s. ISBN 978-80-01-06077-3

TOYOAKI, K. *The Solvent Extraction of Ruthenium with 8-Hydroxyquinoline*. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 37(10): 1453 – 1460. 1964. DOI 10.1246/bcsj.37.1453

U.S. NRC. *U.S. EPR Final Safety Analysis Report*. Dostupné na: <https://www.nrc.gov/docs/ML1410/ML14104B472.pdf>

UHLIG, E. *Liquid-liquid extraction of metal ions by chelating ligands*. *Coordination Chemistry Reviews* 43: 299 – 312. 1982. DOI 10.1016/S0010-8545(00)82101-3

VALENZUELA, F. R.; ANDRADE J. P.; SAPAG, J.; TAPIA, C.; BASUALTO, C. *The solvent extraction separation of molybdenum and copper from acid leach residual solution of chilean molybdenite concentrate*. *Minerals Engineering* 8(8): 893 – 904. 1995. DOI 10.1016/0892-6875(95)00051-Q

VIEIRA, N. E.; YERGEY, A. L.; ABRAMS, S. A. *Extraction of Magnesium from Biological Fluids using 8-Hydroxyquinoline and Cation-Exchange Chromatography for Isotopic Enrichment Analysis Using Thermal Ionization Mass Spectrometry*. *Analytical Biochemistry* 218(1): 92 – 97. 1994. DOI 10.1006/abio.1994.1145

Vyhláška č. 266/2019 Sb. zo dňa 16.10.2019, Vyhláška o koncepcii nakládání s radioaktivním odpadem a vyhořelým jaderným palivem [cit. 12.2021]

WEERANOPPANANT, N.; ADAMO, A.; SAPARBAIULY, G.; ROSE, E.; FLEURY, CH.; SCHENKEL, B.; JENSEN, K. F. *Design of Multistage Counter-Current*

Liquid–Liquid Extraction for Small-Scale Applications. Industrial & Engineering Chemistry Research 56(14): 4095 – 4103. 2017. DOI 10.1021/acs.iecr.7b00434

WELTON, T. *Ionic liquids: a brief history*. Biophysical Reviews 10: 691 – 706. 2018. DOI 10.1007/s12551-018-0419-2

WILSON, P. D. *The Nuclear Fuel Cycle : From ore to wastes*. Oxford: Oxford Univ. Press, 1996. 323 s. ISBN 0-19-856540-2

XIA, Y.; XIAO, L.; XIAO, C.; ZENG, L. *Direct solvent extraction of molybdenum(VI) from sulfuric acid leach solutions using PC-88A*. Hydrometallurgy 158: 114 – 118. 2015. DOI 10.1016/j.hydromet.2015.10.016.

Zákon č. 263/2016 Sb. zo dňa 14.07.2016, Atomový zákon [cit. 11.2021]

ZAOUI, F.; DIDI, M. A.; VILLEMIN, D. *Extraction of Zn (II) in acetate medium by 8- Hydroxyquinoline*. International Journal of Scientific Research & Engineering Technology 8: 38 – 43. 2019. ISSN 1737-9296

ZHANG, S.; ZHOU, Q.; LU, X.; SONG, Y.; WANG, X. *Physicochemical Properties of Ionic Liquid Mixtures*. Dordrecht:Springer Sciences+Busines Media, 2016. 1122 s. DOI 10.1007/978-94-017-7573-1