

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



Bakalářská práce

Rychlé extrakční systémy pro homology Sg

Vypracoval: Zuzana Petrmichlová
Vedoucí práce: Ing. Pavel Bartl, Ph.D.
Konzultant: Prof. Ing. Jan John, CSc.

Praha, 2023

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Petrmichlová** Jméno: **Zuzana** Osobní číslo: **494748**
Fakulta/ústav: **Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská**
Zadávající katedra/ústav: **Katedra jaderné chemie**
Studijní program: **Aplikace přírodních věd**
Studijní obor: **Jaderná chemie**

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

Rychlé extrakční systémy pro homology Sg

Název bakalářské práce anglicky:

Fast extraction systems for homologues of Sg

Pokyny pro vypracování:

1. Vypracování přehledu o současném stavu problematiky ve světě. Důraz bude kladen na rešerši v oblasti rychlé kapalinové extrakce homologů Sg (Mo a W).
2. Vytipování extrakčního systému vhodného pro separaci homologů Sg v rámci koncepce výzkumu dané problematiky na KJCH a vypracování přehledu o chemickém chování homologů Sg v prostředí takového systému.
3. Provedení experimentů vedoucích k základní charakterizaci vybraného systému.

Seznam doporučené literatury:

- [1] Schädel, M., Shaughnessy, D., eds. The Chemistry of Superheavy Elements. Second edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014. ISBN 978-3-642-37465-4.
- [2] Starý, J., Kyrš, M., Marhol, M. Separční metody v radiochemii. Academia Praha, 1975.
- [3] Tkac, P., Paulenova, A. Speciation of Molybdenum (VI) In Aqueous and Organic Phases of Selected Extraction Systems. Sep Sci Technol 43: 2641-2657, 2008.
- [4] Toyoshima, A. et al. Extraction behavior of Mo and W from H₂SO₄ and HF/HCl solutions into toluene with Aliquat336: sulfate and fluoride complex formation of Mo and W towards chemical studies of seaborgium (Sg). J. Radioanal. Nucl. Chem. 317: 421 – 430, 2018. DOI 10.1007/s10967-018-5882-5

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

Ing. Pavel Bartl, Ph.D. katedra jaderné chemie FJFI

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) bakalářské práce:

prof. Ing. Jan John, CSc. katedra jaderné chemie FJFI

Datum zadání bakalářské práce: **20.10.2022** Termín odevzdání bakalářské práce: **02.08.2023**

Platnost zadání bakalářské práce: **20.10.2024**

Ing. Pavel Bartl, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce

podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

doc. Ing. Václav Čuba, Ph.D.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Studentka bere na vědomí, že je povinna vypracovat bakalářskou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v bakalářské práci.

29-10-2022

Datum převzetí zadání



Podpis studentky

Poděkování

Chtěla bych tímto poděkovat vedoucímu práce, Ing. Pavlu Bartlovi, Ph.D. a konzultantovi, prof. Ing. Janu Johnovi, CSc. za cenné rady, odpovědi, věnovaný čas a pomoc při zhotovování této práce, a také za jejich trpělivý a ochotný přístup.

Zuzana Petrmichlová

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně a s použitím zdrojů uvedených v seznamu použité literatury.

V Praze dne 2. 8. 2023

Zuzana Petrmichlová
.....

Zuzana Petrmichlová

Název práce: Rychlé extrakční systémy pro homology Sg

Autor: Zuzana Petrmichlová

Obor: Jaderná chemie

Druh práce: Bakalářská práce

Vedoucí práce: Ing. Pavel Bartl, Ph.D.
ČVUT v Praze, FJFI, Katedra jaderné chemie

Konzultant: Prof. Ing. Jan John, CSc.
ČVUT v Praze, FJFI, Katedra jaderné chemie

Abstrakt: Tato bakalářská práce se zabývá tématem kapalinové extrakce homologů Sg, Mo a W, z pohledu možného studia chemie Sg. V teoretické části je vypracován základní popis vlastností transaktinoidů a systémů navržených k jejich studiu. Dále je vypracován souhrn, který se věnuje problematice chemie Sg, W a Mo. Další část je určena k popisu kapalinové extrakce, separační metody použité v této práci. Experimentální část této práce se věnuje využití extrakčního činidla Aliquat 336 pro kapalinovou extrakci Mo a W z prostředí kyseliny chlorovodíkové. Hlavním cílem experimentální práce je vypracovat základní charakterizaci extrakčního systému HCl/Aliquat 336 v kerosenu s přídavkem oktanolu, což zahrnuje sérii experimentů vedoucích k popisu chování systému v čase a k posouzení vlivu složení vodné a organické fáze. To vše se snahou vytipovat parametry zvoleného extrakčního systému vhodné pro rychlou a efektivní separaci prvků Mo a W.

Klíčová slova: transaktinoidy, kapalinová extrakce, Aliquat 336, ⁹⁹Mo

Title: Fast extraction systems for homologues of Sg

Author: Zuzana Petrmichlová

Abstract: This Bachelor's Thesis deals with liquid-liquid extraction of Sg homologs, Mo and W, from the perspective of possible Sg chemistry studies. The theoretical part provides a basic description of properties of the transactinides and a summarization of systems proposed for their study. Further, it includes an overview of Sg, W, and Mo chemistry. The next section of the theoretical part deals with the liquid-liquid extraction, the separation method used in this work. The experimental part of this work seeks to investigate the potential utilization of the extraction agent Aliquat 336 for the liquid-liquid extraction of Mo and W from hydrochloric acid solutions. The primary objective of this study is to provide a fundamental characterization of the extraction system HCl/Aliquat 336 in kerosene with the addition of octanol. The investigation involves a series of experiments to assess the system's basic kinetics and the influence of the composition of both phases, aiming to identify such parameters of the selected extraction system, so that the extraction of Mo and W is the fastest and most efficient.

Key words: transactinides, liquid - liquid extraction, Aliquat 336, ⁹⁹Mo

Obsah

1	Úvod	1
2	Transaktinoidy	2
2.1	Popis a vlastnosti transaktinoidů	2
2.1.1	Zdánlivá (ne)stabilita	2
2.1.2	Stavba elektronového obalu a chemie	3
2.1.3	Příprava	3
2.2	Studium chemických vlastností transaktinoidů	5
2.3	Experimentální přístup	6
2.3.1	Chemie v kapalně fázi	6
2.3.2	Chemie v plynné fázi	8
3	Seaborgium a jeho homology	10
3.1	Seaborgium	10
3.1.1	Příprava Sg	10
3.1.2	Chemie Sg ve vodné fázi	11
3.1.3	Chemie Sg v plynné fázi	11
3.2	Homology Sg - molybden a wolfram	12
3.2.1	Wolfram	12
3.2.2	Molybden	13
3.2.3	Chemie Mo a W ve vodné fázi	14
3.2.4	Detekce radionuklidů Mo a W	15
4	Kapalinová extrakce	17
4.1	Teorie kapalinové extrakce	17
4.2	Extrakce chelátů	19
4.3	Extrakce iontových asociátů	20
4.3.1	Extrakce kovů aminy	22
4.4	Podmínky ovlivňující proces extrakce kovů aminy	23
4.4.1	Vliv agregace	23
4.4.2	Vliv extrakce vody	23
4.4.3	Vliv struktury činidla	24
4.4.4	Vliv druhu a koncentrace kov koordinujících ligandů	24
4.4.5	Vliv přídavku vysolovacích činidel	25
4.5	Kinetické faktory kapalinové extrakce	25
4.6	Synergický a antergický jev	26
4.7	Kapalinová extrakce kovů s činidlem Aliquat 336	28
4.8	Kapalinová extrakce Mo a W	29
5	Experimentální část	33
5.1	Seznam použitých přístrojů, pomůcek a chemikálií	33
5.1.1	Přístroje a pomůcky	33
5.1.2	Chemikálie	33
5.2	Metodika	34
5.2.1	Eluce ⁹⁹ Mo	34

5.2.2	Příprava radioizotopů W	35
5.2.3	Kapalinová extrakce ^{99}Mo a ^{176}W	35
5.2.4	Detekce	38
5.3	Výpočty a stanovení nejistot měření	38
5.3.1	Nejistoty měření, limitní hodnoty rozdělovacího poměru	39
6	Výsledky a diskuze	41
6.1	Experimenty zaměřené na kinetiku extrakce	41
6.2	Experimenty zaměřené na vliv složení systému na extrakci	43
6.2.1	Závislost rozdělovacího poměru D na koncentraci extrakčního činidla	43
6.2.2	Závislost rozdělovacího poměru D na koncentraci kyseliny	44
6.2.3	Závislost rozdělovacího poměru D na přídatku oktanolu	46
7	Závěr	48
	Seznam použitých zkratk	50
	Literatura	52

1 Úvod

Příprava supertěžkých prvků, a stejně tak studium jejich vlastností, s sebou přináší řadu nových výzev a otázek. Oblast studia vlastností těchto prvků testuje platnost periodického zákona, a přestože jsou relativistické efekty ovlivňující stavbu elektronového obalu mnohdy výrazné, zůstává stavba periodické soustavy prvků zatím neotřesená. Studium těchto prvků nám dovoluje objevovat nové trendy v chování prvků a vytvářet a studovat komplexní teoretické modely, které mohou najít aplikaci i v oblastech jaderné fyziky nebo astrofyziky.

Ale omezení se pouze na základní výzkum určený pro objasnění dějů za účelem získání vědomostí a teoretických popisů pozorovaných dějů spojený s výzkumem v oblasti supertěžkých prvků je možná z určité části zaslepený vůči příležitostem k technickým pokrokům, které jsou bezprostředně svázány s bádáním v moři nestabilních supertěžkých prvků. Stejně jako mohou být kladeny otázky na význam výzkumu naopak v rozlehlém prostoru vesmíru, je nezpochybnitelný fakt, že technologické pokroky s ním spojené ovlivnily život široké populace. Příkladem takového objevu může být Teflon, který byl významně popularizován a zpřístupněn veřejnosti na základě výzkumů spojených s vesmírným programem.

Přestože se výzkum transaktinoidů odehrává v moři nestability, neznamená to, že cíl je v nedohlednu. Natož, že jako cíl musí být nutně označován konečný objev ostrova stability. Klikatý průzkum takového moře nemusí odpovídat ztrátě směru, ale snad i cestě plné objevů, zřejmě i technologických pokroků a vědecké spolupráce.

Použití lehčích homologů při studiu transaktinoidů usnadňuje jejich výzkum. Na základě jejich podobného chemického chování jsou s výhodou používány při experimentech určených ke studiu chemického chování nejtěžšího z homologů – supertěžkého prvku. V případě experimentů s prvky 6. skupiny vystupují molybden a wolfram jako pravé homology seaborgia.

2 Transaktinoidy

Termín transaktinoidy označuje skupinu v současné době zahrnující 15 identifikovaných prvků počínaje rutherfordiem Rf s protonovým číslem $Z = 104$ po oganesson Og se $Z = 118$, který pro tuto chvíli představuje horní hranici periodické soustavy prvků (PSP). Poslední podoba PSP s kompletní 7. periodou je výsledkem objevů vedoucích v roce 2016 k uznání čtyř nových chemických prvků (pro $Z = 113, 115, 117$ a 118 postupně Nh, Mc, Ts a Og) Mezinárodní unií pro čistou a aplikovanou chemii (IUPAC) [1]. Často se také lze setkat s těmito chemickými prvky pod názvem supertěžké prvky. Experimentální chování atomů těchto prvků se odklání od teoretických modelů vycházejících z kapkového modelu jádra, který předpokládá spontánní štěpení jader od ^{256}Rf s poločasem přeměny kratším než 10^{-14} s, což je hodnota představující spodní hranici pro existenci identifikovatelného atomu prvku schopného s vybudovaným elektronovým obalem se účastnit chemických reakcí. Přesto ale transaktinoidy existují a poločasy přeměn jejich nuklidů jsou sice krátké, avšak vyšší než zmíněná hranice 10^{-14} s. Výzkum jejich chemické povahy je dále komplikován nízkými produkčními výtěžky [2, 3].

2.1 Popis a vlastnosti transaktinoidů

2.1.1 Zdánlivá (ne)stabilita

Přestože kapkový model atomového jádra přikládá transaktinoidům velice nízkou, až neexistující, potenciální bariéru vůči spontánnímu štěpení, lze v oblasti Z transaktinoidů popsat přes sto nuklidů, jejichž poločasy přeměny $T_{1/2}$ se pohybují v řádech mikrosekund až hodin. Vysvětlení se snaží podat spojení se slupkovým modelem jádra atomu, do určité míry analogickým představě elektronového obalu, kde nukleony v jádře mohou obsazovat pouze diskrétní hladiny energií. Stabilizaci jader prvků lze tak připodobnit ke stabilizaci plně zaplněných valenčních elektronových vrstev. Nabývá-li počet neutronů N a protonů Z v jádře tzv. magických čísel N (2, 8, 20, 28, 50, 82, 126) a Z (2, 8, 20, 28, 50, 82), dochází k ustavení stavu, který je energeticky nejméně degenerovaný a vede ke zvýšení potenciálové bariéry vůči samovolnému rozpadu a současně i tedy vyšší stabilitě jádra vůči jeho přeměně. Tato stabilizace jader je v oblasti supertěžkých prvků spojena s konceptem *ostrova stability*, který předpokládá existenci jader (v blízkosti $Z, N \sim 114, 184$) s relativně

delšími poločasy přeměn [3, 4].

2.1.2 Stavba elektronového obalu a chemie

V oblasti protonových čísel, kterých transaktinoidy nabývají, se předpokládá významný vliv relativistických efektů na chemické chování těchto prvků. V důsledku vyššího Z se elektrony v blízkosti jádra pohybují rychleji¹ k vyrovnání rostoucí přitažlivé síly mezi nimi a jádrem. V důsledku nárůstu rychlosti elektronů dochází k relativistickému navýšení jejich hmotnosti. Kontrakce symetrických s a p orbitalů vede k odstínění jádra a ke snížení efektivního náboje pro vzdálenější orbitály d a f , u kterých tak dochází k expanzi a destabilizaci. Další z relativistických efektů je spojen se spin-orbitálními interakcemi, které vedou ke štěpení a výraznějším rozdílům mezi energetickými hladinami jednotlivých typů orbitalů (p , d a f ,...) [3]. Výsledek těchto dějů může ilustrovat například předpoklad, že flerovium Fl ($Z=114$) může být spíše chemicky podobné prvkům skupiny vzácných plynů než svému lehčímu homologu - Pb. Výrazné rozštěpení energetické hladiny $7p$ neumožňuje valenčním elektronům jednoduchý přeskok do vyšší neobsazené podslupky a vede tak k nižší ochotě Fl tvořit chemické vazby [5, 7].

2.1.3 Příprava

Metody využívané pro přípravu transaktinoidů zahrnují jaderné reakce, ke kterým dochází při ostřelování terčového materiálu urychlenými částicemi, tzv. jadernými střelami. Jaderná střela musí mít dostatečnou kinetickou energii, aby dokázala překonat energetickou bariéru danou coulombickým odpuzováním jader a vedla na vznik složeného jádra. Nadbytečná energie přinesená jadernou střelou nad coulombickou bariéru v systému je převedena na excitační energii složeného jádra. Energeticky vzbuzené jádro okamžitě deexcituje emisí jednoho či více neutronů, fotonů nebo také může podléhat okamžitému štěpení. Podle typu terčového materiálu, druhu jaderných střel a energií jimi přinesenými do systému při vzniku složeného jádra lze rozlišit dva hlavní procesy využívané při umělé laboratorní přípravě supertěžkých prvků - studenou a horkou fúzi. Transaktinoidy nelze najít v přírodě, pozornost se ale také věnuje možnosti výskytu supertěžkých prvků v kosmu a technice, které by jejich identifikaci umožnila [3, 8].

¹U supertěžkých prvků mohou $1s$ elektrony dosahovat rychlostí až 80 % c , v případě W ($Z=74$) se rychlost může pohybovat kolem 54 % c a pro H ($Z=1$) $\sim 0,7$ % c [5, 6].

Termín studená fúze označuje děj, při kterém dochází k jaderné reakci za použití jaderných střel, jejichž energie jen mírně převyšuje hodnotu coulombické bariéry. Vzniklé složené jádro pak nese excitační energii ~ 10 MeV - 15 MeV. Nejčastěji jako terčový materiál vystupuje olovo nebo bismut (^{208}Pb , ^{209}Bi) a jako jaderné střely jsou urychlovány těžké ionty bohaté na neutrony (^{54}Cr , $^{63,64}\text{Ni}$, ^{58}Fe , $^{68,70}\text{Zn}$). Přestože obvykle dochází k emisi jednoho, maximálně dvou, neutronů, jsou připravené izotopy neutronově deficitní [3, 9].

Během horké fúze vede jaderná reakce na vysoce excitovaná složená jádra, dosahujících hodnot ~ 35 MeV - 45 MeV. Nepodlehne-li připravené jádro samovolné přeměně, dochází k emisi 3 - 5 neutronů. V porovnání se studenou fúzí vede tento přístup k přípravě izotopů jednotlivých prvků s vyšším počtem neutronů, které se nachází blíže linii stability a jsou tak s ohledem na relativně delší poločas přeměny vhodnější pro další studium. Při horké fúzi se využívá aktinoidů (^{238}U , $^{242,244}\text{Pu}$, ^{248}Cm , ^{249}Cf) jako terčových materiálů, které jsou vystaveny urychleným lehkým iontům (^{18}O , ^{22}Ne , ^{26}Mg). Použití neutronově bohatého magického ^{48}Ca ($Z=20$, $N=28$) jako jaderné střely vede na nižší excitační energii složeného jádra (~ 30 MeV), může zvýšit pravděpodobnost vzniku složeného jádra a vyšší účinné průřezy reakcí zejména při přípravě prvků se $Z > 112$. Další snahy připravit prvky se $Z = 119, 120$ využívají nejtěžších aktinoidů, které lze připravit v dostatečném množství pro tyto experimenty (^{249}Bk , ^{248}Cm), spolu s těžšími ionty (^{60}Ti , ^{64}Ni) jako jadernými střelami [3, 10].

Mechanismus vzniku složeného jádra vede přes několik kroků a mezistavů z původního systému dvou jader, jejichž vzájemná interakce může s určitou pravděpodobností také vést ke štěpení. Případná úspěšná příprava nuklidu je výsledkem všech jednotlivých dějů s jejich pravděpodobnostmi tvořící výsledný účinný průřez reakce. V případě horké fúze je relativně vyšší šance vzniku složeného jádra z dvojjaderného systému, ale proti jeho stabilizaci a deexcitaci hraje skutečnost, že pravděpodobnost samovolného štěpení roste se zvyšující se excitační energií složeného jádra. Roste tak význam použití reakcí jader (^{48}Ca , ^{209}Pb) s magickým Z a N , které mají díky své jaderné stavbě (blízké sférickým jádrům) pozitivní vliv na stabilitu připraveného jádra [10].

2.2 Studium chemických vlastností transaktinoidů

Jak bylo naznačeno dříve, výtěžky reakcí pro přípravu transaktinoidů jsou velmi nízké² a v systému se tyto prvky vyskytují v ultrastopovém množství, v extrémním případě i v řádu jednotek atomů. Vzhledem k účinným průřezům jsou tato extrémně nízká množství produkována za delší časový úsek (dny až týdny). Během práce s transaktinoidy se tak lze setkat s chemií jednotlivých atomů, kdy je opakovaně studováno chování jednotlivých atomů v nějakém (ideálně krátkém) časovém úseku za daných experimentálních podmínek. Získaný soubor pozorování umožňuje pracovat s výsledky jako pravděpodobnostmi, s jakými se daná entita v čase vyskytuje v určité formě [3, 11].

Tento charakter studia chemie transaktinoidů přímo klade podmínky na technické parametry experimentálních zařízení, jejich konstrukci a volbu složení fyzikálně-chemického prostředí. Pro dosažení statisticky významných výsledků je nutné, aby během experimentu nuklid prodělal vysoký počet interakcí ve zvoleném systému a s výhodou jsou používány automatizované kontinuální režimy, které mohou poskytnout stálé podmínky pro delší pozorování. Pro experimenty s krátkodobými nuklidy musí být experimentální systémy dostatečně rychlé, a to jak z hlediska transportu připraveného nuklidu do studovaného chemického systému, tak z hlediska provedení žádaného fyzikálně-chemického procesu a jeho následné kvantifikace. Blíže se věnuje popisu konkrétních systémů část 2.3 Experimentální přístup [3, 12].

Při hledání vhodných systémů pro studium transaktinoidů mohou být využity jejich lehčí homology, prvky obvykle ležící ve stejné skupině v PSP, které by měly vykazovat podobné chemické vlastnosti. Vzájemně podobné chování prvků v rámci skupiny však není nutně vždy splněno a roli mohou hrát v případě supertěžkých prvků i jejich specifické odlišnosti spojené s relativistickými efekty (viz 2.1.2), stavba elektronového obalu a chemie. Na základě předcházejících experimentů uskutečněných pro lehčí homology je možné teoreticky předpokládat v jaké formě se daný zkoumaný prvek může vyskytovat. Spolu s tím mohou do procesu návrhu vstupovat matematické modely a simulace. Snahou je tak vytipovat rychlý systém s významnou selektivitou pro zkoumaný nuklid vůči jiným přítomným rušivým složkám vznikajících například při ozařování konstrukčních materiálů

²Účinné průřezy mohou nabývat hodnot řádově nižších než jednotek nb [3].

nebo terčového materiálu obsahujícího nečistoty jako Pb a Bi často vedoucích ke vzniku různých izotopů Po nebo těžších aktinoidů [3, 13].

2.3 Experimentální přístup

Probíhá-li příprava nuklidů transaktinoidů ostřelováním terčového materiálu (zafixovaného na inertním nosiči), získávají vytvořené horké atomy dostatečnou odrazovou energii a dochází k jejich vyrazení z určité efektivní hloubky terčového materiálu (dané energií odražených atomů a materiálem terče). Následně je třeba odražené atomy stabilizovat a kvantitativně zachytit pro transport do laboratoře. K tomu sloužila nejprve záchytná folie instalovaná těsně za terč. Další manipulace se záchytnou folií pro separaci chtěných nuklidů jsou z hlediska studia transaktinoidů časově náročné, a proto se přednostně využívá zachycení netěkavých forem nuklidů na aerosolech a jejich transport pomocí proudu inertního plynu (dále GJT, z angl. označení Gas-Jet Transport) do cílové aparatury [14]. Často jako nosný plyn/aerosol vystupuje nejčastěji He/KCl nebo He/C. Je-li cílová aparatura určena ke studiu transaktinoidů v plynech, může GJT systém vést jen nosný plyn bez přívodu aerosolu. V případě studia chemie v kapalně fázi jsou připravené nuklidy rozpuštěny a složení připraveného roztoku je dále upravováno. Protože pomocí GJT systému nemusí být přivedeny jen zájmové nuklidy, ale i další produkty paralelně probíhajících jaderných reakcí (interferenty), mohou být do trasy před GJT systémem umístěny i prvky pro fyzikální kinematickou předseparaci dle náboje a hmotnosti prolétávajících iontů [3, 13].

2.3.1 Chemie v kapalně fázi

Experimenty prováděné v kapalně fázi poskytují informace o předpovídaných stabilizovaných oxidačních stavech zkoumaných prvků, o trendech v tvorbě komplexních sloučenin (častěji v kyselém prostředí) a o redoxních potenciálech. Obvykle je studium založeno na separačních metodách, konkrétně na extrakční a ionexové chromatografii na kolonách nebo kapalinové extrakci. V případě některých z déle žijících radionuklidů (^{261}Rf , ^{263}Rf , ^{267}Db) byly realizovány manuální experimenty v diskontinuálním režimu jednotlivých náběrů. Více možností pro studium transaktinoidů poskytují rychlejší automatizované počítačem kontrolované systémy [3].

Provedení opakovaných měření založených na vysokotlaké kapalinové chromatografii umožňuje systém ARCA (Automated Rapid Chemistry Apparatus) [15]. Zařízení ARCA II [16] obsahuje 20 chromatografických mikrokolon o délce 8 mm a poloměru 1,6 mm naplněných iontoměničem. Po eluci je daná frakce o objemu 100 μl přenesena na horký tantalový disk, kde jsou kapičky vystaveny záření zdroje v IR oblasti a současněmu proudění horkého He pro jejich vysušení. Vzorky jsou ochlazeny na pokojovou teplotu kapalným dusíkem a určeny k α/γ -spektrometrickým měřením. Paralelně s kolonou zapojenou do aktivní separace probíhá regenerace již použitých kolon, které jsou tak připraveny pro další náběry. Pro dobu jedné separace pohybující se v rozmezí 30 s - 40 s je tak možné během jediné minuty zpracovat až 40 frakcí. Další vylepšení přináší systém AIDA (Automated Ion-exchange Separation Apparatus Coupled with the Detection System for Alpha Spectroscopy) [17, 18], jehož centrální jednotka pro separační procesy je obdobná ARCA II, ale je spojena s automatizovaným zařízením přenášející vzorky do detekčních celků a to přibližně do 80 s po ukončení náběru. Další urychlení přípravy vzorku k detekci přišlo se systémem AIDA II [19], kde jsou vzorky vysušovány na pohyblivých tantalových destičkách halogenovou topnou zářivkou. Čas potřebný na přípravu a přenos vzorku do detektoru po náběru se tak snížil přibližně na 38 s.

Práci v kontinuálním režimu umožňuje zařízení SISAK [20] vhodné pro studium i krátce žijících radionuklidů. Aerosol unášený pomocí GJT systému je rozpuštěn ve směšovací centrifuze do vodné fáze, která je v dalším kroku přivedena do extrakční centrifugy, kde dojde ke kontaktu s organickou fází. Separace fází probíhá v separační centrifuze o objemu jen 0,3 ml, průtok se pohybuje okolo 2 ml s^{-1} . Po přidavku scintilačního koktejlu do organické fáze následuje měření průtokovými detektory pro kapalinovou scintilační spektroskopii. Kapalinová extrakce a separace fází jsou realizovány řádově v jednotkách sekund a vyžadují extrakční systém s rychlou kinetikou, který je schopen dosáhnout dostatečně rychle rovnováhy. Další varianty pracující na principu SISAK postupně zlepšují některé jeho aspekty. SISAK III [21] umožňuje studium radionuklidů s poločasem přeměny k 1 s. Konstrukce MicroSISAK [22] naopak dovoluje snížit množství produkovaného kapalného odpadu. Separaci fází v tomto systému zajišťují hydrofóbní teflonové membrány a průtok aparaturou může dosahovat hodnot 0,2 ml min^{-1} a výše.

2.3.2 Chemie v plynné fázi

Pro studium transaktinidů v plynné fázi byly navrženy systémy založené zejména na dvou metodách: plynové termochromatografii a izotermální chromatografii. Obecně se jedná o metody časově méně náročné v porovnání s experimenty v kapalně fázi. Uvádějí se jako vhodné metody pro studium radionuklidů i s velmi krátkým poločasem přeměny. Jako limitující pro použití těchto metod může ale být skutečnost, že jen omezené množství anorganických sloučenin je při běžně dosažených teplotách během experimentů (do 1000 °C) dostatečně těkavých. Výsledky obsahují informace o adsorpční entalpii ΔH_{ads} ve vztahu k teplotě T , při které se daná chemická forma deponovala na stěně kolony. Pomocí dalších výpočtů lze získat hodnoty jiných termodynamických veličin pro popis látek v pevné fázi (jako sublimační entalpii), které lze porovnávat například s daty pro lehčí homology.

Při plynové termochromatografii protéká nosný plyn (He, směs He/O₂ nebo He/H₂) kolonou s teplotním gradientem klesajícím od peci vyhřívaného vstupu kolony a termostatované hlavice ke kapalným dusíkem chlazenému ústí kolony. Kolony mohou být křemíkové s délkou desítek centimetrů až jednotek metrů, nebo mohou mít podobu kapilár se stěnami tvořenými přímo polovodičovými Si detektory. Přítomné spécie jsou dle jejich charakteru postupně zadržovány v koloně, až se při dané teplotě T_{ads} deponují na stěně a mohou být simultánně detekovány pro přeměnu α nebo spontánní štěpení [12, 13].

Výše zmíněný systém, kde je křemenná kolona nahrazena kanálkem (s tloušťkou 0,5 mm) obklopeným souborem polovodičových detektorů, byl použit při termochromatografických měřeních za nízkých teplot (gradient od +20 °C až po -140 °C v případě studia Hs) pod později získaným označením COMPACT (Cryo On-line Multidetector for Physics and Chemistry of Transactinides) [23]. Polovodičové Si detektory typu PIN diod v navrženém uspořádání umožnily téměř 4π geometrii měření s vysokou účinností detekce vhodnou pro studium i v oblasti chemie jednotlivých atomů. První zařízení, které využívalo sekvence PIN diod jako samotné separační aparatury vystupuje pod označením CTS (Cryo Thermochromatographic Separator) [24].

Metoda izotermální chromatografie zahrnuje kolonu, jejíž teplota je po celé délce udržována konstantní. Nosný plyn spolu s unášenými zkoumanými molekulami proudí kolonou neměnnou rychlostí, ale molekuly jsou vůči čelu nosnému plynu zdržovány sorpčními a desorpčními procesy. Výsledný retenční čas je potom pro dané parametry kolony ovlivněn teplotou kolony a adsorpční entalpií jednotlivých specií. V průběhu měření lze teplotu kolony postupně měnit a získat pro jednotlivé teploty sérii výsledků, které lze vynést jako funkci výtěžku na průběžně navyšované teplotě. Pokud při teplotě $T_{50\%}$ z kolony vystoupí právě polovina atomů zkoumaného nuklidu z jejich celkového množství na vstupu do kolony, tedy výtěžek dosahuje 50 %, lze retenční čas nuklidu v chromatografické koloně považovat za rovný jeho poločasu přeměny [12, 13].

Jako konkrétní systém využívající izotermální chromatografie lze uvést zařízení OLGA (On-line Gas Chromatography Apparatus) [25]. Přes GJT systém jsou částice aerosolu s připravenými atomy vedeny do křemenné cely umístěné v píčce, kde tvoří v reaktivním plynu těkavé molekuly a ty mohou být dále směřovány do samotné chromatografické kolony. Doba potřebná pro transport atomů do chromatografického celku se pohybuje kolem 10 s. Novější typy zařízení, jako OLGA II [26] nebo HEVI (Heavy Element Volatility Instrument) [27], poskytly jiné možnosti přenosu produktů do detekční soustavy a vylepšení rozlišení chromatografického systému. Dřívější přenos separovaných produktů po jejich kondenzaci na kovových fóliích byl nahrazen zachycením těchto produktů na další aerosolové částičky, které se deponují na polypropylenové fólie určené k detekčním měřením. Modifikace IVO (*In-situ* Volatization and On-line Detection) [28] dovolila svou konstrukcí tvorbu těkavých sloučenin už v komoře po vyražení atomů z terče.

3 Seaborgium a jeho homology

Seaborgium (Sg) je prvek se $Z=106$ umístěný v 6. skupině PSP spolu s chromem (Cr, $Z=24$), molybdenem (Mo, $Z=42$) wolframem (W, $Z=74$). V porovnání s ostatními prvky v této skupině se za pravé homology Sg považují Mo a W, a jsou tak vhodné pro studium chemického chování Sg. Nejlehčí prvek 6. skupiny, Cr, není pro své odlišné chemické vlastnosti vhodný pro tyto aplikace. Na rozdíl od Mo, W a pravděpodobně Sg s nejstabilnějším oxidačním číslem +VI, se Cr nachází nejčastěji ve stavu s oxidačním číslem +III [13, 29].

3.1 Seaborgium

Seaborgium je nejtěžším prvkem 6. skupiny PSP a jeho elektronová konfigurace je uváděna jako ${}_{106}\text{Sg} [{}_{86}\text{Rn}]: 5f^{14}6d^47s^2$ [30]. Práce se zaměřením na chemii sloučenin Sg naznačují značnou podobnost s jeho homology 6. skupiny a potvrzují tak jeho umístění v PSP [31].

3.1.1 Příprava Sg

V roce 1974 byl prvek ${}_{106}\text{Sg}$ připraven současně a na sobě nezávisle dvěma vědeckými skupinami. Horkou fúzí za ostřelování terče s ${}^{249}\text{Cf}$ urychlenými střelami ${}^{18}\text{O}$ (pro energie 95 MeV s účinným průřezem 0,3 nb) byl připraven radionuklid ${}^{263}\text{Sg}$ ($T_{1/2} = 1,0$ s [32]) ve výzkumné laboratoři v Berkeley, USA [33]. Paralelně byla popsána příprava radionuklidu ${}^{259}\text{Sg}$ ($T_{1/2} = 0,29$ s [32]) vědeckou skupinou v Dubně, SSSR [34]. Kde byl připraven studenou fúzí reakcí jaderné střely ${}^{54}\text{Cr}$ na izotopech ${}^{206}\text{Pb}$, ${}^{207}\text{Pb}$ a ${}^{208}\text{Pb}$. Problematika připsání prvenství objevu nového prvku měla být vyřešena na základě podání prokazatelných experimentálních důkazů. V případě Sg byl objev připsán skupině z Berkeley, která zaznamenala a popsala sérii dvou α přeměn ${}^{263}\text{Sg}$ na ${}^{259}\text{Rf}$ a dále ${}^{254}\text{No}$ [35]. Později připravené další izotopy ${}^{265}\text{Sg}$ ($T_{1/2} = 14,4$ s [32]) a ${}^{266}\text{Sg}$ ($T_{1/2} = 21$ s [32]) reakcemi ${}^{248}\text{Cm}({}^{22}\text{Ne}, 4-5n)$ pro své poločasy umožnily studium chemického chování připravených sloučenin Sg. Pro energie jaderných střel ${}^{22}\text{Ne}$ 116 MeV a 121 MeV byly dosaženy účinné průřezy 80 pb a 60 pb pro ${}^{266}\text{Sg}$ [36].

3.1.2 Chemie Sg ve vodné fázi

Za pomoci systému ARCA byla realizována první práce zaměřená na chování Sg v prostředí vodných roztoků [37]. Přes GJT systém unášený aerosol KCl s připravenými atomy Sg byl rozpuštěn v prostředí 0,1M HNO₃/5 · 10⁻⁵ M HF, který byl následně přiveden do chromatografické kolony naplněné katexem. Složení bylo předem vytipováno při práci s Mo a W tak, aby přítomné kationické formy di- a trivalentních aktinoidů a 4. skupiny byly zachyceny na koloně a naopak anionické (či neutrální) formy prvků 6. skupiny kolonou prošly. Teoretický předpoklad tvorby anionických specií Sg na základě předchozích experimentů s Mo a W byl potvrzen. Předpokládá se, že dochází k tvorbě komplexů: SgO₃F⁻, SgO₂F₃⁻, SgO₂F₄²⁻, SgO₄²⁻ a pravděpodobně i SgO₂F₂. Tato práce poukázala na stabilizaci oxidačního stavu +VI Sg ve vodném prostředí, stejně jako je tomu u homologů Mo a W. Uspořádání experimentu dovolovalo separaci produktů už do 5 s, ale průměrný celkový čas zahrnující vysušení vzorku a umístění do detektoru nabýval 38 s. Pro potvrzení přítomnosti Sg v separované fázi tak byla uvažována série následujících α přeměn na ²⁶¹Rf a dále ²⁵⁷No.

Tématem další práce [38] bylo prokázání možné přítomnosti SgO₄²⁻. Experimentální postup a zařízení se shodovali s předchozí prací, jen připravené atomy Sg byly přivedeny do prostředí pouze čisté 0,1M HNO₃. Došlo ale k sorpci přítomných specií na koloně a tvorba komplexních aniontů bez přítomnosti fluoridů byla vyloučena. Možné vysvětlení ukazuje na nižší tendenci Sg podléhat další hydrolyze M(OH)₄(H₂O)₂²⁺ nebo MO(OH)₃(H₂O)₂⁺ v porovnání s homology za tvorby neutrálních specií MO₂(OH)₂(H₂O)₂ [3]. Což bylo později naznačeno i v teoretických výpočtech [39].

3.1.3 Chemie Sg v plynné fázi

Prvky 6. skupiny vykazují vysoké teploty tání a stejný předpoklad stability za vyšších teplot je spojen s elementárním Sg, tak s chemickými sloučeninami Sg. Tyto prvky podléhají tvorbě oxidů, halogenidů, halogen-oxidů, oxid-hydroxidů a karbonylů, ve kterých se centrální kov vyskytuje nejčastěji jako šestivalentní. Karbonyly prvků M(CO)₆ 6. skupiny jsou značně stabilní a zároveň dostatečně těkavé pro studium v plynových chromatografických systémech nebo pro separaci od sloučenin Rf a Db. V porovnání s halogenidy jsou stabilnější sloučeniny halogen-oxidů s předpisem MO₂X₂, méně MOX₄

(X = F, Cl), které také byly podrobeny studiu v plynné fázi [40].

V termochromatografických experimentech byly připravené atomy Sg a jeho homologu W přivedeny nosným plynem Ar do reaktivního plynu, směsi vzduchu s nasyceným SOCl_2 . Po analýze stop zanechaných na křemenné koloně štěpnými produkty byla pro Sg pozorována domnělá tvorba SgO_2Cl_2 . V případě W pak byly pozorovány formy WO_2Cl_2 a WOCl_4 . Experimentální podmínky ale neumožnily vzájemně porovnat vlastnosti sloučenin jednotlivých prvků [3, 40].

Další popis připravených halogen-oxidů poskytly experimenty se systémem OLGA III pro izotermální chromatografii. Sloučeniny byly připraveny v prostředí směsi reaktivních plynů Cl_2 a nasyceného SOCl_2 s menším podílem O_2 . Na základě výsledků klesá těkavost sloučenin dle: $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 > \text{WO}_2\text{Cl}_2 \approx \text{SgO}_2\text{Cl}_2$. Na tvorbu těkavých oxid-hydroxidů $\text{SgO}_2(\text{OH})_2$ poukázaly experimenty v prostředí $\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, obdobně jako tomu bylo u homologů Mo a W [3, 40].

3.2 Homology Sg - molybden a wolfram

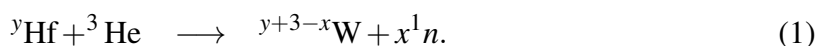
Je známa významná vzájemná podobnost prvků Mo a W v jejich vlastnostech. Oba stříbrolesklé kovy se vyznačují vysokou teplotou tání, stabilitou na vzduchu za normální teploty a značným rozsahem možných oxidačních stavů, které mohou nabývat hodnot souvisle v rozmezí od -II až po nejstabilnější stav +VI, nejčastěji se lze setkat se stavy +III, +VI, +V a +VI. Naopak tvorba komplexů s centrálními atomy o oxidačním čísle -II až +I se pojí zejména s uhlíkatými ligandy (karbonyly, fenyly,..). Pro studium Sg a hledání vhodných systémů či technických uspořádání je možné využít některých z radionuklidů těchto prvků, které mohou vystupovat ve stopových množstvích, což lépe simuluje experimentální podmínky pro Sg [29, 41].

3.2.1 Wolfram

Těžší z homologů Sg, wolfram, je stříbrolesklý kov s elektronovou konfigurací ${}_{74}\text{W}[_{54}\text{Xe}: 6s^2 4f^{14} 5d^4]$ a mimořádně vysokou teplotou tání 3422°C , který stejně jako Mo krystaluje v prostorově centrované krystalické mřížce. V přírodě se vyskytuje v rudách jako

scheelit CaWO_4 nebo wolframit $(\text{Fe},\text{Mn})\text{WO}_4$. Na vzduchu stálý wolfram reaguje po zahřátí s nekovy na sloučeniny s komplexní stechiometrií. Popsané jsou oxidy WO_3 , WO_2 a sloučeniny s halogenidy, zejména v oxidačních stavech +III až +VI. Pro oxidační stav +VI je možné pozorovat škálu halogen-oxidů WO_2X_2 a WOX_4 (pro $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$), stejně tomu tak je i v případě molybdeny. Kyselina wolframová se vyskytuje v krystalické formě s vrstvami $\text{WO}_5(\text{OH}_2)$, mezi nimiž jsou lokalizované molekuly vody. Pro svou vysokou tepelnou odolnost je s výhodou využíván v elektrotechnice; známé je jeho použití jako žhavicího vlákna v žárovkách, nebo jako součást termočlánků a polovodičů [29, 41]. Aplikace lze nalézt při navrhování konstrukčních materiálů v jaderné energetice [42].

Krátkodobé a střednědobé izotopy W lze s výhodou připravit na urychlovači částic, čímž je možné se přiblížit k simulaci experimentálních podmínek pro práci se Sg. Vzhledem k charakteru experimentální části této práce bude dále popsána příprava izotopů W při ostřelování Hf terče o přirozeném izotopickém složení urychlenými ionty ^3He . Reakcí ^3He s izotopy Hf zastoupenými v terčovém materiálu (^{174}Hf a $^{176,\dots,180}\text{Hf}$) je možné připravit širokou směs izotopů W. Počet neutronů x vypařených se může pohybovat v rozmezí 2 - 6. Zastoupení produktů reakce závisí na energii jaderné střely. Pokud je vyřazen příspěvek ^{174}Hf , pro jeho zanedbatelné zastoupení, mohou se za výše nastíněných podmínek v produktech nacházet izotopy ^{173}W až ^{182}W . Probíhající reakce lze obecně popsat jako:



3.2.2 Molybden

Molybden, kov o elektronové konfiguraci ${}_{42}\text{Mo} [{}_{36}\text{Kr}]: 5s^1 4d^5$ s teplotou tání 2623°C , se v přírodě vyskytuje v malých koncentracích zejména jako součást rudy molybdenitu MoS_2 . Za normálních teplot je na vzduchu stálý, při vyšších teplotách může tvořit na vzduchu oxid MoO_3 , po redukci MoO_2 . V případě reakce s mnohými nekovy mohou vznikat sloučeniny s bohatou stechiometrií. Ve sloučeninách s halogenidy vystupuje nejčastěji v oxidačních stavech +III až +VI. Se strukturou obdobnou kyselině wolframové je popsána kyselina molybdenová. Využití molybdeny je možné nalézt například v metalurgii, kde je jako legovací přísada přidáván do oceli pro dosažení vyšší odolnosti materiálu [29, 41].

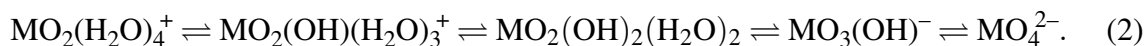
Izotopy Mo lze taktéž připravit na urychlovačích, ale použití vyřazených generátorů z nukleární medicíny (které mají stále dostatečně vysokou aktivitu) je nesrovnatelně levnější a jednodušší. Proto je v experimentální části této práci použit izotop ^{99}Mo , který je takto navíc také beznosičový (čili ve stopovém množství). Izotop ^{99}Mo není jedním ze 7 izotopů, které tvoří zastoupení Mo v přírodě a musí tak být uměle připravován. Z velké části k jeho přípravě využívá reakce tepelných neutronů na uranovém terči s vysokým obohacením ^{235}U až nad 90 %. Význam pro syntézu ^{99}Mo plyne z nenahraditelné aplikace jeho dceřinného nuklidu $^{99\text{m}}\text{Tc}$ v oblasti diagnostiky a nukleární medicíny. Jádra ^{99}Mo ($T_{1/2} = 65,78 \text{ h}$ [32]) podléhají ze 100 % β^- přeměně na $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ($T_{1/2} = 6,0 \text{ h}$ [32]). Aby byla zajištěna možnost práce s krátkodobým $^{99\text{m}}\text{Tc}$, využívá se ve zdravotnictví tzv. molybden-techneciových generátorů, což jsou zařízení zahrnující ve své konstrukci chromatografickou kolonu pro iontovou výměnu. Na stacionární fázi, tvořené obvykle Al_2O_3 , jsou iontovými vazbami navázané anionty $^{99}\text{MoO}_4^{2-}$. Přítomné vzniklé technecium není kolonou zadržováno a lze jej eluovat fyziologickým roztokem [43]. Při nestandardním použití generátoru pro získání ^{99}Mo může být kolona promyta roztokem NH_4OH , který umožní jeho desorpci [44].

3.2.3 Chemie Mo a W ve vodné fázi

Chování Mo a W ve vodném prostředí je bohaté na tvorbu mnohých chemických forem, jejichž zastoupení je obecně závislé na pH konkrétního roztoku [45]. Pro práci se stopovým množstvím těchto kovů je možné se omezit na formy monomérní, přestože za vyšších koncentrací (přibližně $> 0,1 \text{ mmol l}^{-1}$) vykazují tendenci k tvorbě polyjaderných komplexů [46]. Následující část se věnuje popisu reakcí hydrolýzy a komplexace s halogenidy pro kovy Mo a W, typicky stabilizované v oxidačním stavu +VI ve vodném prostředí.

Během procesu hydrolýzy ve vodném prostředí dochází za účasti molekul vody ke koordinaci hydroxidových aniontových ligandů na centrální atom. Paralelně se změnou náboje komplexních forem kovů dochází i ke změně koordinačního čísla centrálního atomu. S narůstajícím pH je možné sledovat pokles z koordinačního čísla 6 na 4, což se obvykle odráží na počtu koordinovaných molekul vody. Koordinační čísla a počty vázaných molekul vody u jednotlivých specií se však pro různé zdroje mohou lišit a lze tak narazit

i na jiné interpretace. Zde je uvedena ta nejčastější a nejpravděpodobnější. V zásaditém prostředí se tak převážně tvoří MoO_4^{2-} ($\text{pH} > 7$) a WO_4^{2-} (pro $\text{pH} > 8$) [47]. Následující rovnice (2) naznačuje v krocích tvorbu produktů při procesu hydrolyzy pro kov M (zastupující Mo, W) s rostoucím pH prostředí [39, 45].



Ve vodných roztocích lze podle dalších rozpuštěných látek očekávat koordinaci dalších typů ligandů. V experimentálních systémech pro studium transaktinoidů jsou velmi často přítomné sloučeniny halogenidů (viz nosný plyn unášející aerosol KCl) a protože Mo a W vykazují výraznou afinitu vůči chloridům a fluoridům, je vhodné uvažovat reakce právě s těmito anionty. Výsledné spécie potom závisí na složení roztoku, jeho pH a koncentraci komplexujícího halogenidu. Teoretické výpočty [48] poskytly výsledky vedoucí k popisu komplexace halogenidy X^- v závislosti na koncentraci HX od 1 mmol l^{-1} do 10 mol l^{-1} v roztoku:



Experimentální výsledky chemometrické analýzy UV spektrometrických měření roztoků kyseliny poskytlo další informace k popisu specií Mo v prostředí HCl [46]. Při porovnání s výše uvedenými poznatky je vhodné zmínit, že funkční vzorce použité k popisu dané spécie se mohou v některých zdrojích různit.

Při koncentracích HCl do 3 mol l^{-1} se v systému ve významném zastoupení vyskytuje kationtová spécie H_3MoO_4^+ protonované kyseliny molybdenové a v menší míře také neutrální spécie $\text{H}_3\text{MoO}_4\text{Cl}$ a H_2MoO_4 . Při koncentracích $3,5 \text{ mol l}^{-1}$ - $9,5 \text{ mol l}^{-1}$ je nevíce zastoupenou specií neutrální MoO_2Cl_2 . Paralelně od koncentrace HCl 3 mol l^{-1} narůstá pomalu zastoupení anionické spécie $\text{MoO}_2\text{Cl}_3^-$, jejíž zastoupení dosahuje hodnot kolem 40 % až při koncentraci HCl vyšší než 8 mol l^{-1} .

3.2.4 Detekce radionuklidů Mo a W

Protože všechny izotopy používané v rámci experimentální části této práce mají doprovodné záření gama, byla pro detekci využita gama spektrometrie s detektorem HPGe s vysokým rozlišením.

HPGe detektor (detektor z vysoce čistého germania) je zástupcem polovodičových detektorů užívaných ke spektrometrii záření gama s vysokým rozlišením. Při pracovním zapojení je na detektor vloženo vysoké napětí v závěrném směru za současného chlazení zařízení pro snížení pravděpodobnosti termální excitace elektronu a jeho přechod z valenčního do vodivostního pásu (umožněný pro jejich malý energetický rozdíl). V důsledku vloženého závěrného napětí vznikne v objemu detektoru prostor bez volných nosičů náboje - tzv. citlivý objem detektoru, ve kterém po ionizaci dochází ke vzniku párů elektron-díra. Počet vzniklých párů je přímo úměrný energii záření deponovaného v citlivém objemu. Tyto nosiče náboje jsou pak sbírány na odpovídajících elektrodách za vytvoření proudového impulsu registrovaného elektronickými prvky detekčního systému. Zapojení HPGe detektoru do detekčního celku umožňuje spektrometrická měření vyhodnocená ve formě spektra, které představuje vynesení počtu impulsů na energii záření absorbované v detektoru, reprezentované číslem kanálu. Tento typ detektoru se vyznačuje vysokým energetickým rozlišením, ale relativně nízkou účinností detekce v porovnání například se scintilačními polovodičovými detektory [49].

4 Kapalinová extrakce

Za jednu z nejběžnějších a nejrozvíjenějších metod pro separaci radionuklidů může být v současné době označena kapalinová extrakce. Metoda je aplikovatelná ve značném rozsahu koncentrací separované látky, a to od stopových po makroskopická množství. Metoda je aplikovatelná i pro dosažení významné selektivity, rychlosti separace nebo relativně menší instrumentální náročnosti a univerzálnosti extrakce pro mnoho prvků. Z těchto důvodů je aplikovatelná pro analytické a preparativní procesy nejen v laboratorních, ale i průmyslových podmínkách [50, 51].

4.1 Teorie kapalinové extrakce

Kapalinová extrakce je separační technika, při které jsou obvykle přivedeny do kontaktu dvě v podstatě vzájemně nemísitelné kapaliny za účelem převedení rozpuštěných látek z jedné kapalné fáze do druhé, a to na základě rozdílné rozpustnosti této látky v daných fázích. V případě kapalinové extrakce se zpravidla pracuje s extrakcí z fáze vodného roztoku do fáze organického rozpouštědla. V extrakčních systémech mohou ale také vystupovat jako rozpouštědla (při práci za vyšších teplot) taveniny kovů a solí [51, 52]. Čím dál tím více je možné pozorovat využití iontových kapalin v kapalinových extrakcích, kde mohou vystupovat v roli netěkavých rozpouštědel, popř. i extrakčních činidel [53, 54].

Převod rozpuštěné látky mezi dvěma nemísitelnými kapalinami je fyzikálně-chemický proces, při kterém dochází k postupnému ustalování rozdělovací rovnováhy mezi dvěma do kontaktu přivedenými fázemi, zde vodnou a organickou fází. Základní veličinou, užívanou pro kvantitativní popis rozdělení rozpuštěné látky mezi dvěma fázemi, je bezrozměrná Nernstova rozdělovací konstanta K_D , popsána vztahem

$$K_D = \frac{[B_i]_{\text{org}}}{[B_i]_{\text{aq}}}, \quad (4)$$

kde $[B_i]_{\text{aq}}$, resp. $[B_i]_{\text{org}}$ značí rovnovážnou koncentraci jedné určité chemické formy rozpuštěné látky B ve vodné, resp. v organické fázi. Nernstova rozdělovací konstanta vychází z předpokladu dosažení rovnováhy v systému za splnění termodynamické podmínky rovnosti chemického potenciálu spécie B_i v obou fázích a při konstantní teplotě

nabývá pro danou chemickou formu látky konstantní hodnoty [52, 55].

Pro kvantifikaci extrakce v běžných systémech ale nemusí být užití Nernstovy rozdělovací konstanty vhodné. Látka B může v prostředí jednotlivých fází tvořit mnohé spíše, které nemusí být při experimentální práci vždy identifikované. Různé chemické formy mohou vzniknout v důsledku reakce látky B s prostředím nebo jinými chemickými látkami, které byly přidány za účelem snížení nebo navýšení míry extrakce. Rozdělovací poměr D je potom využíván pro situace, kdy popisujeme celkové analytické koncentrace látky B $c_{B,org}$ v organické, resp. $c_{B,aq}$ vodné fázi bez ohledu na jejich konkrétní chemickou formu. Rozdělovací poměr jako bezrozměrná veličina je definován dle

$$D = \frac{c_{B,org}}{c_{B,aq}} = \frac{\sum_i [B_i]_{org}}{\sum_i [B_i]_{aq}}. \quad (5)$$

Jak bylo nastíněno, hodnota rozdělovacího koeficientu D se může pro jednotlivé experimentální podmínky měnit například v závislosti na teplotě či charakteru složek systému, které mohou samy podléhat chemickým reakcím a ovlivnit tak proces extrakce. Rozdělovací koeficient jako proměnná obecně nezohledňuje, zda v systému kapalinové extrakce byla ustanovena rozdělovací rovnováha mezi jednotlivými fázemi [55, 56].

Extrakční proces lze také popsat procentem extrakce E , jež udává, jaké procento celkového množství látky B obsažené původně ve vodné fázi přešlo do fáze organické. Pro systém o objemu V_{aq} vodné, resp. V_{org} organické fáze popsaný rozdělovacím poměrem D , je procento extrakce určeno jako

$$E = \frac{100 \cdot D}{D + \frac{V_{aq}}{V_{org}}}. \quad (6)$$

O kvantitativní extrakci lze mluvit pro procento extrakce $E > 99 \%$, zatímco k teoretickému úplnému přechodu veškeré látky B do organické fáze by docházelo při $E = 100 \%$ [52].

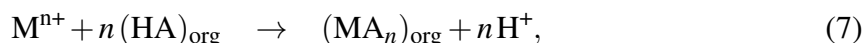
Rozpuštěné látky, v případě extrakce kovů, obvykle sole kovů, mohou na základě svého iontového charakteru podléhat ve vodném prostředí plné disociaci a obklopovat se solvatovanými molekulami polárního rozpouštědla. Za účelem vytvoření ochotněji se do organického rozpouštědla extrahující chemické formy látky může být do systému přidáno extrakční činidlo, které s kovem může vytvořit neutrálně nabitou částici za současného

odstranění určitého počtu koordinovaných molekul vody a zvýšit tak možnost přechodu do organické nepolární fáze. Extrakční činidlo, dle svého složení, také obvykle přináší do neutrální molekuly alespoň částečný hydrofobní charakter potřebný pro rozpuštění v organickém rozpouštědle. Následné procesy extrakce pak lze dělit dle charakteru rozdílných mechanismů interakcí činidel s látkou [50, 52].

V určitém množství případů je pozorována extrakce látek bez pomoci přidaných extrakčních činidel. Jedná se konkrétně o extrakce elementárních prvků (síra, halogeny, vzácné plyny,...) organickými rozpouštědly, oxidů (OsO_4 , RuO_4), kovalentních halogenidů (AsX_3 , GeX_4 , HgX_2 ,...), nebo extrakce heteropolykyselin vybraných prvků v prostředí organických rozpouštědel obsahujících kyslík. U dalších látek může docházet k vytvoření neutrální částice dvěma základními mechanismy, konkrétně komplexačním mechanismem za pomoci chelatačních činidel a tvorbou iontových asociátů [52, 56].

4.2 Extrakce chelátů

Během extrakce jsou použita chelatační činidla, která jsou schopna s iontem kovu vytvářet stabilní cyklické koordinační sloučeniny obvykle obsahující pěti- či šestičlenné kruhy. Samotná činidla obvykle představují vícedonorové zásady organického charakteru, vzniklé například jako konjugovaná zásada deprotonací kyseliny, které se mohou koordinovat na kovový iont M^{n+} , mnohdy za současného vytěsnění koordinovaných molekul vody. Molekuly chelatačního činidla jsou na centrální atom (iont kovu) koordinovány jako ligandy (často za pomoci atomů O, S nebo N) a vznikající chelát by měl být pro účinnou extrakci co nejstabilnější. Výsledná sloučenina je elektricky neutrální a v závislosti na struktuře samotného extrakčního činidla v ní vystupuje jedna nebo i více hydrofobních skupin, které následně napomáhají přechodu této sloučeniny do organického rozpouštědla. Obecně lze proces extrakce kovu činidlem, v protonovaném stavu označeném jako HA, popsat jako:



kde dochází ke komplexaci iontu kovu M^{n+} ligandem deprotonovaného chelatačního činidla A^- za vzniku elektroneutrální částice (MA_n) s kovem jako centrálním atomem [52, 57].

Proces extrakce může být ovlivněn řadou vlastností jak samotného chelatačního činidla, tak jednotlivých fází obsahujících případně další složky, které se procesu mohou účastnit. V důsledku reakce atomů kovu s tzv. maskujícími činidly dochází k tvorbě komplexů, které ve vybraném systému vykazují výrazně nižší extrahovatelnost a přidavkem takového činidla může být tedy účinnost extrakce významně negativně ovlivněna. Použití maskujících činidel ale poskytuje i příležitost k navýšení specifičnosti extrakčního systému například v případě přítomnosti více kovů nebo jediného kovu o různých speciích. Zejména složení vodné fáze pak ovlivňuje rovnovážné pH dosažené po kontaktu obou fází. Výsledná závislost procenta extrakce E na pH má charakteristický tvar S-křivky se strmostí odvíjející se od mocností extrahovaného kovu.

Vliv extrakčního činidla může souviset jak s jeho strukturou, tak s jeho koncentrací. S rostoucí koncentrací je očekáván i nárůst rozdělovacího poměru D . K vyšší účinnosti extrakce napomáhá i stabilita vznikajícího komplexu. Stabilita obecně roste se vzrůstající silou konjugované báze nebo s přítomností rezonančních struktur. Stejně tak může stabilitu ovlivňovat povaha donorového atomu a schopnost kovového iontu s ním vytvářet donor-akceptorovou vazbu vycházející z teorie tvrdých a měkkých kyselin a bází [51].

4.3 Extrakce iontových asociátů

Dochází-li k tvorbě neutrálně nabitých částic v důsledku působení elektrostatických interakcí mezi dvěma opačně nabitými ionty, lze hovořit o mechanismu vzniku iontových asociátů. V případě iontových asociátů ale nedochází ke vzniku prostorově orientované vazby mezi extrahovaným kovem a extrakčním činidlem, jako je tomu za použití chelátačních činidel. Aby výsledná molekula mohla přejít do prostředí organické fáze, je třeba, aby byla navýšena její rozpustnost v organickém prostředí a přinesl tak alespoň jeden z iontů do molekuly hydrofobní charakter. To je obvykle dosaženo použitím zvoleného extračního činidla s vhodným chemickým složením. Výběr extračního činidla se odvíjí od extrahované formy iontu kovu v daném systému. Během extrakce kovů ve formě kationtů lze například pracovat se sloučeninami na bázi organofosfátů nebo s kyslíkatými rozpouštědly (ethery, ketony,...). Naopak při extrakci kovů ve formě aniontu mohou kationt poskytnout například aminy a organické soli arsenu, antimonu nebo fosforu [52, 58].

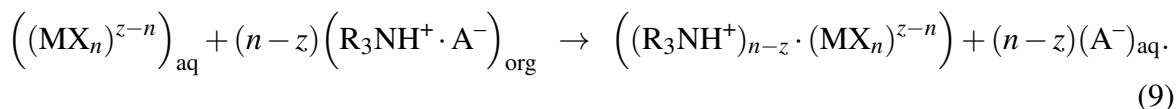
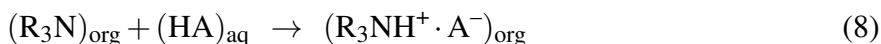
Při tomto mechanismu extrakce se lze zejména setkat s iontovými asociáty vystupujícími ve formě iontových párů. V případě, že se ionty vystupující v iontovém asociátu vyskytují v systému ve vyšších koncentracích, může docházet k jejich agregaci. Stavební ionty asociátu mohou být na základě své povrchové hustoty náboje v prostředí rozpouštědel solvatovány, ale díky charakteru elektrostatických sil není jejich vzájemná interakce omezena na krátkou vzdálenost. Podle rozložení solvatačních obálek lze rozlišit iontové páry na tzv. kontaktní iontové páry, pokud není bezprostředně mezi ionty přítomna molekula rozpouštědla, a na rozpouštědlem oddělené iontové páry, kdy si oba ionty ponechávají svůj solvatační obal, který mohou i nemusí sdílet [52, 58].

Mechanismus vzniku iontových asociátů nebývá v mnoha případech jednoznačný. Iontové páry vzniklé čistě elektrostatickou interakcí mezi jednotlivými opačně nabitými ionty jsou spíše méně časté a vhodnější podmínky pro tvorbu iontového páru tímto mechanismem poskytují rozpouštědla s nízkou permitivitou. Další mechanismus tvorby iontového páru zahrnuje interakce s molekulami vody, které mohou vystupovat jako zprostředkovatelé vazby vyvolané, přes systém vodíkových můstků, změnou struktury vody v okolí iontů. Často mohou extrakční činidla poskytovat velké jednomocné ionty (s nízkou hustotou povrchového náboje), které jsou jen málo hydratované. Mezi molekulami vody v nejbližším okolí a takovým iontem nedochází k významným interakcím nebo k orientované polarizaci, ale naopak molekuly vody silněji interagují přes vodíkové můstky s další molekulami vody v blízkosti a tvoří se tak kolem iontu pevnější struktura provázaných molekul vody. Pro systém je ale výhodnější vytvořit ve struktuře vody méně takových center, což vede k asociaci iontových párů vyvolané změnou struktury vody [59]. Není vyloučeno, že po prvotní asociaci nedochází v dalších krocích ke vzniku vícečlenných iontových celků nebo i ke koordinačním vazbám. Stabilita iontových asociátů, které přešly přes fázové rozhraní do organického rozpouštědla, je ovlivněna právě vlastnostmi tohoto rozpouštědla. V prostředí spíše nepolárním o nízké permitivitě ztrácí vliv solvatační obal a molekuly rozpouštědla interagující s molekulovými částicemi iontových asociátů přes van der Waalsovy síly. V případě relativně vyšší permitivity u polárnějších rozpouštědel může případně iontový pár ve větší či menší míře podléhat disociaci [52, 58].

4.3.1 Extrakce kovů aminy

Kovy, které ve vodném prostředí reagují s ligandy, níže značené jako X, za tvorby komplexní částice s celkovým záporným nábojem, mohou v případě extrakcí asociovat s kationtem poskytnutým od amoniové soli nebo kationtu kvartérního amonia rozpuštěných v organickém rozpouštědle a při procesu iontové výměny přecházet jako neutrální částice do organické fáze. Aby primární, sekundární a terciální organické aminy mohly vystupovat jako extrakční činidla, musí nejdříve podlehnout protonaci, obvykle při interakci s kyselinou HA přidanou do vodné fáze. To je spojeno s částečnou extrakcí vody a kyseliny samotné do organické fáze. Aminy tvoří silné adukty s vodíkovým kationtem a předpokládá se, že vystupují v protonované formě po celou dobu procesu výměny aniontů. Alkylové zbytky vázané na dusík tvoří obvykle uhlovodíkové řetězce C8-C12, v menší míře jsou tyto řetězce větvené. Aminy se vyznačují velmi nízkou rozpustností ve vodě, naopak vysokou rozpustností v organických rozpouštědlech [56, 60].

Popis probíhajících reakcí je komplikovaný, a to zejména s ohledem na různé možné druhy částic přítomných v organické fázi. Experimentálně bylo potvrzeno, že kationt kovu M^{z+} přechází a nadále i zůstává ve formě komplexního aniontu. V případě aminů lze ale pracovat s řadou specií, kterými jsou volné aminy (R_pNH_{3-p}), monomerní ($R_pNH_{4-p}^+ \cdot A^-$) a polymerní soli ($(R_pNH_{4-p}^+ \cdot A^-)_n$) a řada mnohých amoniových solí extrahovaných komplexů kovů ($R_pNH_{4-p}^+ \cdot MA_{z+1}^-$). Obdobné chování vykazují i kvarterní amoniové soli ($R_4N^+ \cdot A^-$). Uvažujeme-li, že terciální amin podléhá v prvním kroku extrakce protonaci, lze průběh extrakce popsat jako:



Obecně se předpokládá, že pro extrakci kovu mechanismem iontových asociátů probíhající přes komplexní aniont $[MX_n]^{z-n}$ je nutná dostatečně vysoká koncentrace kov koordinujících aniontů X^- ve vodné fázi, kde se kov může zároveň vyskytovat v řadě komplexních iontů $[MX_n]^{z-n}$ dle:



Rozdělovací poměr kovu pro takto popsaný systém je možné vyjádřit jako [56]:

$$D_M = \frac{\sum \left[(\text{R}_3\text{NH}^+)_{n-z} \cdot (\text{MX}_n)^{z-n} \right]_{\text{org}}}{\sum [\text{MX}_n]_{\text{aq}}^{z-n}}, \quad \text{pro org: } (\forall n \in \mathbb{N}), \text{ pro aq: } (\forall n \in \mathbb{N})(n > z). \quad (11)$$

4.4 Podmínky ovlivňující proces extrakce kovů aminy

4.4.1 Vliv agregace

Proces extrakce a vyhodnocování experimentálních výsledků může být komplikovaný v důsledku agregace amoniových solí a jejich komplexů s kovy, vedoucí k tvorbě tzv. třetí fáze z důvodů souvisejících se změnou rozpustnosti vyskytujících se chemických entit. Při vzniku třetí fáze je obvykle možné pozorovat rozdělení původní organické fáze na dvě oblasti. Hustší část organické fáze je bohatá na komplexy aminů s kovy, naopak lehčí část je tvořena zejména samotným rozpouštědlem ochuzeným o extrahované komplexy. Vzniku třetí fáze může být zamezeno přidávkem alifatických alkoholů, které na základě dipól-dipól interakcí nebo tvorby vodíkových můstků mohou solvatovat komplexy amoniových solí spolu s komplexy kovů a ovlivňovat jejich rozpustnost v daném prostředí. Přídavek činidel upravujících rozpustnost (*n*-oktanol, 2,4,6-tribromfenol,...) ale může ovlivnit proces extrakce a často vede ke snížení hodnot K_D . [56, 61].

4.4.2 Vliv extrakce vody

Některé práce se věnovaly i vlivu souběžné extrakce vody do organické fáze na rozsah agregace a poskytly různé výsledky, které se liší od jednotlivého typu organického rozpouštědla a charakteru amoniové soli nebo aminu samotného [62, 63, 64]. Tendence aminu k extrakci vody klesá od terciálních k primárním, a naopak stoupá se zvyšující se koncentrací aminu, a tedy i neidealitou roztoku soli. Ke snížení extrakce vody dochází i u rozpouštědel s vyšší permitivitou, což by mohlo být spojeno se schopností rozpouštědla solvatovat vzniklý iontový pár. Konkrétně dle relativní permitivity rozpouštědla v systému chloridu kvartérního amonia je voda v největší míře koextrahována do prostředí cyklohexanu ($\epsilon_r = 2,023$ [65]), dále v podobě monohydrátu dochází k extrakci vody v prostředí benzenu ($\epsilon_r = 2,275$ [65]), toluenu ($\epsilon_r = 2,379$ [65]) a nejméně je voda koextrahována do chloroformu ($\epsilon_r = 4,806$ [65]) [56].

4.4.3 Vliv struktury činidla

Míra extrakce kovů aminy obecně roste postupně od primárních ke kvartérním. Stejně tak roste s navyšující se relativní molekulovou hmotností M_r amoniových solí. S rostoucí M_r ale zároveň klesá i jejich rozpustnost v organickém rozpouštědle, což hraje v neprospěch extrakce a to i z hlediska rostoucí tendence k tvorbě třetí fáze. Pro experimentální aplikace jsou tak obvykle voleny nejčastěji terciální a méně i kvartérní aminové soli o $M_r \sim 400 - 600$. Jako některé zástupce lze uvést TOA, TIOA nebo Aliquat 336. Rozsah extrakce je dán s ohledem na stabilitu komplexu kovu i druhem ligandu, který se na kov koordinuje. Selektivitu extrakce je možné ovlivnit koncentrací ligandu ve vodné fázi, v experimentech často dáno koncentrací kyseliny [52, 56, 66].

4.4.4 Vliv druhu a koncentrace kov koordinujících ligandů

Ligandy koordinující se na centrální atom kovu za vzniku záporně nabitého komplexu mohou být různé. Obvykle lze pracovat s oxidovými O^{2-} nebo hydroxidovými OH^- anionty, pro které mají konkrétně kovy šesté skupiny jako molybden a wolfram bohaté možnosti komplexních struktur [67]. Dále se běžně v systémech nacházejí i anionty získané z procesů disociací minerálních kyselin. Míra komplexace kovů jednotlivými anionty následuje v uvedeném pořadí: $ClO_4^- < NO_3^- < Cl^- < HSO_4^-$. Pro extrakci kvartérními amoniovými solemi by i v tomto pořadí měl růst trend extrakce komplexů s daným ligandem. V případě extrakce kovu z prostředí roztoku minerální kyseliny může být výsledek negativně ovlivněn kompetitivní extrakcí kyseliny samotné [56].

Výše popsany mechanismus extrakce iontových asociátů za použití aminů bývá často přirovnáván k mechanismu kapalných měničů aniontů, tzv. anexů. Dle naznačených dějů (10) a (9), které by dle teorie měly v systému probíhat, by zvyšující se koncentrace komplexujícího ligandu X^- na základě Le Chatelierova principu měla vést k vyšší extrakci. V mnohých případech ale takový popis nemusí souhlasit s experimentálními výsledky. Při procesu extrakce kovu z vodného prostředí chloridů Cl^- kvartérní amoniovou solí ovlivňuje koncentrace aniontů stupeň hydratace kationtu kovu. V důsledku možné hydratace mohou být jednotlivé komplexy kovu ve vodném prostředí rozdílně stabilizované. Lze se domnívat, že spécie s nižší povrchovou hustotou náboje, ve vodném prostředí méně hydratované, jsou

extrahovány ochotněji, než spíše spíše hydratované a ve vodném prostředí tak stabilizované. Při nízkých koncentracích chloridů je kationt kovu M^{z+} obklopen relativně velkou hydratační obálkou. S nárůstem koncentrace chloridových aniontů Cl^- je možné v systému pozorovat vznik neutrálních MCl_z komplexů, nebo komplexů s nižším absolutním nábojem, a tedy i s menší hydratační obálkou, až minimální v případě neutrálního komplexu. S dalším zvyšováním kontrakce Cl^- je spojen vznik záporně nabitých komplexů $[MCl_n]^{z-n}$, u nichž opět roste povrchová hustota náboje a hydratace molekulami vody. Ve výsledcích experimentů by tak mohlo být pozorováno, že rozdělovací poměr kovu D_M nabývá maxima v oblasti koncentrací chloridů, kde je nejvyšší relativní zastoupení specií s nízkou hustotou náboje. Přejde-li neutrální komplex kovu do organické fáze, může se účastnit dalších reakcí s chloridovými anionty a organickými kationty aminů v organické fázi [68].

4.4.5 Vliv přídavku vysolovacích činidel

Obvykle jsou ligandy koordinující kov přivedeny do systému v podobě přídavku kyseliny nebo anorganické soli jiného kovu. Ionty přidané sloučeniny jsou po disociaci obklopeny vlastní hydratační obálkou. Snížení dostupnosti molekul vody se může odrazit v nižší hydrataci komplexů extrahovaného kovu a tendenci vyloučení komplexu z daného roztoku. Přítomnost vysolovacích činidel může mít také vliv na rozpustnost molekul organického rozpouštědla ve vodném prostředí nebo na charakter interakcí na mezifázovém rozhraní [69, 70]. I zde platí, že čím vyšší je hustota náboje, tím větším počtem molekul vody je iont obklopen a takové molekuly nejsou dále k dispozici k hydrataci komplexu extrahovaného kovu. Účinnost extrakce je možné ovlivnit jak množstvím přidaného vysolovacího činidla, tak jeho složením související s velikostí iontu a jeho náboje. Ve vodném roztoku chloridových solí roste vliv vysolovacích činidel dle kationtu kovu přidané soli v pořadí $Cs^+ < Rb^+ < NH_4^+ \sim K^+ < Mg^{2+} \sim Ca^{2+} \sim Na^+ < Li^+$ [71].

4.5 Kinetické faktory kapalinové extrakce

Jak bylo nastíněno dříve, v kapalinově-extrakčním systému postupně dochází k řadě dějů, které se podílejí na celkové rychlosti dosažení rozdělovací rovnováhy extrakce. Jako některý z dějů hrající významnou roli v kinetice extrakce může být považován proces

komplexace kovu ve vodném prostředí. Zejména pak při nahrazování již koordinovaného ligandu nebo molekuly vody ligandem jiného druhu a proces záměny molekul rozpouštědel jednotlivých fází v solvatačních obálkách. Častěji je za děj rozhodující o výsledné rychlosti pokládána difuze extrahovaných chemických sloučenin k fázovému rozhraní a od něj, tj. v bezprostřední blízkosti styčné plochy obou fází. Touto oblastí statických dvojrstev rozpouštědel mohou chemická individua procházet jen difuzí a časová náročnost tohoto děje je obvykle považována za vyšší než difuze látek z objemu fáze k tomuto rozhraní. Realizace extrakcí může zahrnovat zařízení zajišťující mísení obou fází. Mísení umožňuje disperzi kapaliny jedné fáze v objemu druhé v podobě drobných kapiček, což zajišťuje co nejhomonější distribuci reagujících sloučenin v dané fázi a k dosažení větší styčné plochy fázového rozhraní. Pohyb látek z objemu fáze k mezifází je také výrazně podpořen mícháním a z pohledu časové náročnosti je tak tento děj velmi často zanedbatelný. Do určité míry s rostoucí účinností protřepávání dochází ke ztenčování zmíněné statické dvojrstvy, ale zároveň nedochází k jejímu úplnému odstranění. Jak složení systému, povaha rozpouštědel a vliv teploty na hustotu a viskozitu, tak použitá aparatura mají vliv na konečnou rychlost extrakce [56, 72, 73].

4.6 Synergický a antergický jev

Pro dosažení co nejvyšší účinnosti nebo selektivity extrakce lze upravit složení organické fáze, zpravidla přidavkem více než jednoho extrakčního činidla. Pokud se předpokládá ideální chování směsi látek tvořící organickou fázi, potom při přidavku n extrakčních činidel by měl sumární rozdělovací poměr kovu $D_{M,tot}$ odpovídat součtu rozdělovacích poměrů kovů od jednotlivých extrakčních činidel $D_{M,i}$ a platí:

$$D_{M,tot} = \sum_{i=1}^n D_{M,i}. \quad (12)$$

Očekává se, že samotné organické rozpouštědlo se aktivně neúčastní interakcí vedoucích k extrakci kovu. Není-li rovnost ve vztahu (12) splněna a $D_{M,tot}$ je větší než součet příspěvků $D_{M,i}$, potom lze hovořit o synergickém jevu. Antergický jev je jev opačný k jevu synergickému a vede k hodnotám $D_{M,tot}$ menším než je dáno součtem. Objasnění dějů vedoucích k těmto jevům je komplikovanou úlohou a jejich popisy se můžou různit pro každý vlastní extrakční systém. Dřívější rozdělení uváděla do spojitosti pozorované

synergické jevy a teoretickou kategorii extrakčního mechanismu probíhajícího v systému. Může se tak mimo další příklady jednat o synergetický jev spojený s nahrazením koordinovaných molekul vody extrakčním činidlem vedoucí na směsný komplex o lepší rozpustnosti v organickém rozpouštědle. Dále o jev související se současnou extrakcí směsného komplexu kovu a chelatačních činidel, nebo jako je tomu v případě extrakce uranylu z prostředí dusičnanů koordinací dvou jednodonorových ligandů TBP a DAMFK za vzniku směsného aduktu $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{TBP} \cdot \text{DAMFK}$ [52, 74].

U dříve popsaných příkladů dějů je možné pozorovat společný prvek a to konkrétně, že extrakční činidla se mohou seskupovat více způsoby do větších celků, které se extrakce účastní. Výzkumná skupina *Pecheuer et al.* [74] se ve své práci věnovala popisu struktur, které se tvoří při přidavku dvou činidel TOPO a HDEHP v prostředí rozpouštědla dodekanu, aniž by došlo ke kontaktu s vodnou fází. Byla pozorována široká škála agregátů i směsných agregátů, kde kyselý vodík HDEHP interaguje s kyslíkem TOPO tvorbou vodíkové vazby nebo mohou řetězcí roli hrát molekuly vody. Se zvyšujícím se poměrem TOPO:HDEHP narůstá počet směsných agregátů v systému, ale nebyly pozorovány specifické struktury v okolí poměru TOPO:HDEHP $\sim 1:4$ a v závěru práce nebyl synergický efekt přímo odůvodněn tvorbou vyšších struktur v samotné organické fázi, ale spíše agregace těchto struktur do micel s hydrofilní dutinou až po kontaktu s vodnou fází. Výběr činidel odpovídal experimentálním výsledkům extrakce uranylu z prostředí dusičnanů, u které se projevil synergický jev [75].

V další práci prezentované skupinou *Špaldina et al.* [76] byla popsána různorodost agregátů tvořících micely za použití extrakčních činidel HDEHP a DMDOHEMA rozpuštěných v dodekanu pro extrakci Eu^{3+} z dusičnanového prostředí. Sledováno bylo chování Eu v závislosti na různých parametrech, jakými jsou koncentrace kyseliny dusičné ve vodné fázi, koncentrace částic kovu Eu^{3+} a molární podíl jednotlivých extrakčních činidel při zachování jejich celkové koncentrace konstantní. Volba rozdílných parametrů tvoří specifický systém v němž se maximum synergického jevu může projevit při odlišném molárním zlomku DMDOHEMA. Zvyšující se variabilita struktur agregátů jednotlivých činidel a zejména směsných agregátů byla dána do spojitosti se synergickým jevem vedoucím k navýšení účinnosti extrakce. Přítomnost smíšených agregátů umožňuje vyšší

rozmanitost struktur komplexující kov, které se aktivně účastní jeho extrakce. Nárůst v počtu možných dostupných konfigurací pro kov v jádrech micel tvořených agregáty je spojen s vyšší entropií systému a je uveden jako možný důvod pro pozorování synergického jevu.

Výhody synergického efektu vedou ke snížení spotřeby činidel, ke snížení finančních nákladů a případně vyšší selektivitě extrakce v oblasti hydrometalurgie, aplikaci separačních procesů v jaderném průmyslu nebo zpracování rud [74, 76].

Antergické jevy mohou být způsobeny širokou škálou příčin. Vzájemné reakce látek v organické fázi mohou vést ke snížení počtu vazebných center činidel vhodných k interakci s danou extrahovanou specií kovu, dále může vlastnosti činidel například ovlivnit voda, která je při procesu současně extrahována [77, 78].

4.7 Kapalinová extrakce kovů s činidlem Aliquat 336

V experimentální části této práce byl jako extrakční činidlo použit Aliquat 336 pro kapalinovou extrakci molybdenu a wolframu z kyselého prostředí kyseliny chlorovodíkové. Jedná se o směs kvartérních amoniových solí, ve které převyšuje zastoupení *N*-methyltrioktylamonium chloridu a v menší míře také *N*-methyltridecylamonium chlorid. Za pokojové teploty je Aliquat[®] 336 od Sigma-Aldrich s.r.o. nažloutlá viskózní kapalina s molární hmotností $M = 404,16 \text{ g mol}^{-1}$ a hustotou $\rho(25^\circ\text{C}) = 884 \text{ kg m}^{-3}$ [79, 80]. Aliquat 336 je také zařazován do skupiny tzv. iontových kapalin za pokojové teploty s rychle se rozšiřující škálou možných aplikací i v průmyslových procesech, například v oblasti jejich použití jako rozpouštědel tvořících organickou fázi při kapalinových extrakcích [54]. Stabilita těchto látek, včetně Aliquatu 336, vůči radiačnímu poškození byla popsána v práci *Jagadeeswara et al.* [81].

Kladně nabitý tetraalkylamoniový kationt Aliquatu 336 může tvořit asociáty s řadou komplexních aniontů. Problematice využití toho činidla při kapalinové extrakci kovů se věnovaly různé práce, některé z nich jsou přiblíženy níže.

Snahu najít vhodný rychlý extrakční systém pro Rf se za pomoci extrakce jeho homologů Zr a Hf Aliquatem 336 sepsala ve své práci skupina *Kasamatsu et al.* [82] Extrakce

probíhala z vodného prostředí HCl do 0,10M Aliquatu 336 v chloroformu za použití průtokové jednotky, kde dochází ke kontaktu fází za současného promíchávání fází PTFE dílky. Aliquat 336 se uplatňuje i v oblasti separace vzácných zemin z jejich rud ve vodném prostředí kyselin H_2SO_4 a HNO_3 . Ochotněji než jiná činidla také Aliquat 336 extrahuje lehčí vzácné zeminy [83]. Další práce se zaměřila na použití Aliquatu 336 při extrakcích platinových kovů. Kvantitativní extrakce Pt bylo dosaženo z prostředí 1,0M a 3,0M HCl pro 0,01M Aliquat 336 v kerosenu [84]. Významné extrakční účinnosti spojené s vysokou čistotou a selektivitou bylo dosaženo při extrakcích Au [85].

4.8 Kapalinová extrakce Mo a W

Tato podkapitola se věnuje kapalinové extrakci molybdenu a wolframu a jejím účelem je podat přehled vybraných experimentů, které se této problematice věnovaly. Škála použitých extrakčních činidel odráží možné komplexy kovu přítomné v jednotlivých systémech o definovaném složení nebo i snahu o navýšení selektivity extrakce. Při hledání extrakčních systémů vhodných pro studium transaktinoidů jsou kladeny nároky nejen na účinnost extrakce při stopových množstvích extrahovaného kovu, ale i časovou náročnost procesu s ohledem na krátké poločasy přeměn jejich radionuklidů [86].

Skupina *Fan et al.* [87] se zaměřila na extrakce izotopů ^{101}Mo , ^{174}W a ^{173}W za pomoci α -benzoinoximu s cílem popsat rychlý extrakční systém, který by dovolil studium chování Sg. Organickou fází tvořil roztok 0,1% α -benzoinoximu v chloroformu a při experimentech byl zachován poměr objemů vodné a organické fáze 1:1. Vzorky byly protřepávány manuálně. Byla sledována závislost míry extrakce na koncentraci kyselin HCl ($1 \cdot 10^4 \text{ mol l}^{-1}$ - 5 mol l^{-1}) a HNO_3 ($1 \cdot 10^3 \text{ mol l}^{-1}$ - 5 mol l^{-1}) ve vodné fázi. Procento extrakce nabývalo maxima v oblasti koncentrací $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ - $3,0 \text{ mol l}^{-1}$ HCl pro Mo ($E > 95 \%$) i W ($E \sim 93 \%$). Autoři předpokládají přítomnost kovů zejména ve formě kationtů MO_2^{2+} . Jako nejvhodnější koncentrace v případě HNO_3 byla vytipována oblast $1 \cdot 10^3 \text{ mol l}^{-1}$ - $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ s účinností extrakce větší než 93 % pro Mo a s maximální účinností kolem 93 % pro W. Extrakce Mo v prostředí 1,0M HNO_3 a rozmezí koncentrací HF $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ - $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ probíhala až ze 100 %. Při zachování koncentrace HNO_3 $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ byla vhodná oblast koncentrací HF pro extrakci W určena na $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ - $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ s $E \sim 98 \%$. Předpokládá se, že se zvyšující se koncentrací

HF dochází k tvorbě aniontů MO_2F_3^- a MOF_5^- , které už nejsou činidlem extrahovány. Při proměření extrakčních experimentů v závislosti na době kontaktu obou fází v prostředí 1M HCl bylo pozorováno dosažení extrakční rovnováhy pro Mo do 10 s. Míra extrakce W rostla s dobou kontaktu obou fází do 30 s a následně se vyrovnala na 93 %.

Extrakci Mo a W ve formě aniontových specií z prostředí kyseliny HCl demonstrovala ve své práci skupina *Ooe et al.* [88], která se zaměřila na použití činidel Aliquat 336 a TPAC. Izotopy ^{99}Mo , ^{173}W a ^{174}W byly zastoupeny ve 200 μl vodné fázi s koncentrací $1 \cdot 10^{-13} \text{ mol l}^{-1}$. Organickou fází tvořil roztok 0,05M TPAC nebo 0,05M Aliquat 336 v chloroformu. Doba třepání byla 15 min pro extrakce Mo s TPAC a 3 min pro ostatní experimenty a před oddělením fází byla provedena centrifugace. V celém rozmezí koncentrací HCl ($0,1 \text{ mol l}^{-1} - 11,0 \text{ mol l}^{-1}$) nabývaly hodnoty rozdělovacího poměru D pro Mo přibližně až o jeden řád vyšších hodnot než pro W jak pro TPAC tak i pro Aliquat 336. Pro oba kovy bylo možné pozorovat růst hodnot rozdělovacího poměru s rostoucí koncentrací kyseliny. Vyšších hodnot D bylo při extrakci Mo dosaženo činidlem TPAC, kde pro 11,0M HCl bylo dosaženo $D \sim 10$. Pro W se hodnoty D pohybovaly v rozmezí $1 \cdot 10^{-2} - 1$ pro obě činidla. Za pomoci analýzy sklonu křivky závislosti poměru D na koncentraci Aliquatu 336 pro 11,0M HCl byly jako pravděpodobné extrahované spíše shledány $\text{MoO}_2\text{Cl}_3^-$, WO_2Cl_3^- a WOC_5^- . Pro další experimenty je snaha navrhnout extrakční systémy za použití mikrofluidních technik, aby byla snížena časová náročnost procesu [89].

Další z prací věnující se extrakci Mo a W za pomoci Aliquatu 336 byla vypracována skupinou *Yokokita et al.* [91]. V provedených experimentech byly porovnány rozdělovací poměry D získané pro dvě různé vodné fáze: vodný roztok HCl (koncentrace $[\text{Cl}^-]$ v rozmezí $2,4 \text{ mol l}^{-1} - 11,4 \text{ mol l}^{-1}$ pro Mo a v rozmezí $0,094 \text{ mol l}^{-1} - 11,6 \text{ mol l}^{-1}$ pro W) a vodná fáze tvořena roztokem HCl s přídavkem LiCl (koncentrace $[\text{H}_3\text{O}^+] = 4 \text{ mol l}^{-1}$, u extrakcí Mo pro koncentrace $[\text{Cl}^-] = 5,4 \text{ mol l}^{-1} - 11,6 \text{ mol l}^{-1}$ a u extrakcí W pro $[\text{Cl}^-] = 4,8 \text{ mol l}^{-1} - 9,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ M}$). Objem vodné a organické fáze si byl při extrakci rovný, protřepávání probíhalo po dobu 3 min pro systémy s W a 30 min - 60 min při extrakcích Mo. Organickou fází tvořil 0,05M roztok Aliquatu 336 v chloroformu. V prostředí kyseliny HCl byl pozorován nárůst D s klesající koncentrací v oblasti

$[HCl] < 1 \text{ mol l}^{-1}$ pro Mo a v oblasti $[HCl] < 2 \text{ mol l}^{-1}$ pro W. To autoři přisuzují částečné hydrolyze a tvorbě anionických specií kovů MO_4^{2-} či $MO_3(OH)^-$ bez účasti chloridů [90]. Se zvyšující se koncentrací chloridů roste D v systémech pro oba kovy pro prostředí HCl i HCl/LiCl s hodnotami přibližně o řád vyššími pro extrakce Mo. Rozdílnost chování systému HCl/LiCl od systému HCl se výrazněji projevila pro koncentrace $[Cl^-] > 8 \text{ mol l}^{-1}$, kde byly pozorovány významně vyšší hodnoty D pro HCl/LiCl. V práci navrhují, že získané nižší hodnoty D pro prostředí vyšších koncentrací HCl mohou být způsobeny protonací komplexů kovů a tvorbou jiných specií. Analýzy sklonu závislostí D na koncentraci Aliquatu 336 v prostředí 8M HCl a 11M HCl pro Mo i W ukazují na přítomnost komplexů kovů o celkovém náboji -1.

Návrhu rychlého extrakčního systému, který by umožnil studium chování transaktinoidů včetně Sg, se věnovala skupina *Wierzcinski et al.* [92] za použití systému SISAK III. Extrakce Mo a W byly uskutečněny z prostředí HIBA nebo HLA o koncentracích $0,1 \text{ mol l}^{-1} - 5,0 \text{ mol l}^{-1}$ s přídavkem HCl a NH_4OH pro úpravu pH za pomoci činidla TOA v rozpouštědle Shellsol T. Nejvyšších výtěžků extrakce bylo dosaženo z prostředí 1M HIBA při pH 1-2 vodné fáze pro 0,046M TOA/Shellsol T, kdy pro Mo bylo dosaženo extrakce přibližně z 80 % a W z 50 % - 80 %. Z 1,0M HLA při pH 1-2 bylo dosaženo extrakce Mo z 60 % - 80 % a až ze 100 % W do $0,046 \text{ mol l}^{-1}$ TOA/Shellsol T. Během extrakce byly fáze přivedeny do kontaktu a centrifugovány v cele o objemu 0,3 ml s následnou separací do zhruba 0,1 s. Předpokládá se, že kov v prostředí hydroxykyselin HA vystupuje ve formě $MO_2A_2^{2-}$.

Výzkumná skupina *Toyoshima et al.* [93] se ve své práci, zaměřené na vytipování vhodného extrakčního systému pro Sg, věnovala extrakci za použití 0,20M Aliquatu 336 v toluenu z prostředí kyselin H_2SO_4 a HF/HCl. Série experimentů zaměřených na kinetiku extrakce z prostředí H_2SO_4 ($0,1 \text{ mol l}^{-1} - 8,6 \text{ mol l}^{-1}$) poukázala na rychlé dosažení rovnováhy extrakce Mo už pro dobu kontaktu fází kolem 5 s v celém rozsahu koncentrací. Rychle (kolem 5 s) byla dosažena rovnováha i pro wolfram v prostředí 0,1M a 1,0M H_2SO_4 . Extrakce W dosáhla rovnováhy za 120 s pro 4,8M a 8,6M H_2SO_4 . Poměr vodné a organické fáze během experimentů byl zachován 1:1. Pro dobu kontaktu fází 180 s a následnou centrifugaci po dobu 30 s byla proměřena závislost D Mo a W na koncentraci

H_2SO_4 . Vyšších hodnot bylo dosaženo pro extrakce Mo, ale oba kovy vykazovaly v celém rozsahu koncentrací stejný trend. Minimálních hodnot D extrakce nabývaly při 2 mol l^{-1} H_2SO_4 . Prudší nárůst byl sledován s nárůstem koncentrace kyseliny až do $8,6 \text{ mol l}^{-1}$, kde hodnoty D nabývaly řádově desítek pro Mo a jednotek pro W. Pro koncentrace $\text{H}_2\text{SO}_4 > 2,0 \text{ mol l}^{-1}$ se uvažuje o extrakci $\text{MO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ a to zřejmě i v důsledku reakcí H_2SO_4 s extrakčním činidlem vedoucí na (bis)tetraalkylammonium sulfát. Experimentální výsledky závislosti D na době kontaktu obou fází pro koncentrace $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ - $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ HF spolu s $1,0\text{M}$ HCl ukázaly na velmi rychlé dosažení rovnováhy. Se zvyšující se koncentrací HF pomalu narůstají i hodnoty D , které výrazně stoupají v oblasti koncentrací $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ - 1 mol l^{-1} HF. S dalším zvýšením koncentrace HF hodnoty D klesají. Měření byla uskutečněna pro dobu kontaktu fází 60 s a následnou centrifugaci po dobu 30 s. Postupně se zvyšující se koncentrací HF od $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ se předpokládá tvorba MO_3F^- , $\text{MO}_2\text{F}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ až $\text{MO}_2\text{F}_4^{2-}$ a MOF_5^- pro $[\text{HF}] > 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$.

5 Experimentální část

5.1 Seznam použitých přístrojů, pomůcek a chemikálií

5.1.1 Přístroje a pomůcky

- Analytické váhy APX-200, Denver Instruments, max 200 g, $d = 0,1$ mg
- Automatické pipety Reseach Plus, Eppendorf s rozsahy 2 - 20 μ l; 10 - 100 μ l; 20 - 200 μ l; 100 - 1000 μ l a 0,5 - 5 ml
- Centrifuga CD-0506, Phoenix Instrument
- Centrifuga EBA20, Hettich Zentrifugen
- Cyklotron U-120M, Ústav jaderné fyziky AV ČR
- Evakuované skleněné vialky, objem 11 ml
- Filtry ze skleněných mikrovláken, třída GF/C, Whatman™, průměr 42,5 mm
- Molybden - technecionový generátor DRN 4329 Ultra Technekow FM
2,15 - 43,00 GBq, Curium Pharma
- Multikanálový analyzátor DSPEC jr 2.0™ spojený s polovodičovým detektorem 45 % GEM HPGe, ORTEC®
- Multikanálový analyzátor DSPEC jr 2.0™ spojený s polovodičovým detektorem GEM40P4-83 HPGe, ORTEC®
- Plastové pipetovací tipy, Eppendorf
- Platformy (univerzální držáky) SV-16/8 a SV-10/10 pro MSV-3500, Grant-bio
- Software pro analýzu spekter MAESTRO 7.01, ORTEC®
- Systém MARGE[94]
- Terčová fólie s vázaným ^{nat}Hf - obsah 97 %, GoodFellow, šířka 0,025 mm
- Vialky scintilační z HDPE, Kartell™, objem 4 ml
- Vialky z PP, Simport, objem 5 ml se zátkami
- Vibračně-rotační třepačka (vortex) ZX Classic, VELP Scientifica
- Vibračně-rotační třepačka Multi Speed Vortex MSV-3500, Grant-bio
- Další běžné laboratorní pomůcky a laboratorní sklo

5.1.2 Chemikálie

- Aliquat® 336, Sigma - Aldrich
- Hydroxid amonný (NH_4OH) - obsah 25,0 %, PENTA s.r.o

- Kerosen - čistota $\geq 95,0$ %, Sigma - Aldrich
- Kerosen - označení Purum, Honeywell
- Kyselina chlorovodíková (HCl) 36%, LACHEMA N. P. BRNO
- Oktan-1-ol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$) - čistota $\geq 99,0$ %,Sigma - Aldrich

5.2 Metodika

Byly provedeny experimenty k charakterizaci vybraného extrakčního systému HCl/Aliquat 366 v kerosenu pro extrakci izotopů Mo a W. Jednotlivé části experimentální práce byly v následujícím textu rozděleny a vystupují pod označením Série I. - IV. V prvním kroku byly realizovány experimenty (Série I. a II.) zaměřené na kinetiku systému, charakterizované závislosti rozdělovacího poměru D na době kontaktu fází. Další experimenty (Série III. a IV.) byly věnovány zejména studiu závislosti rozdělovacího poměru D na složení vodné a organické fáze (tedy koncentracích HCl, resp. Aliquatu 336 a oktanolu).

5.2.1 Eluce ^{99}Mo

Série I.

Zdrojem izotopu ^{99}Mo byl v této práci medicínský molybden - techneciový generátor, který i po vyřazení poskytuje dostatečně vysokou aktivitu pro experimentální práci. V prvním kroku byl molybden - techneciový generátor promyt fyziologickým roztokem a eluát s $^{99\text{m}}\text{Tc}$ byl sbírán do evakuované 11ml skleněné vialky. Zátka skleněné vialky byla propíchnuta výstupní jehlou a po zatlačení pojistek generátoru bylo vyeulováno přibližně 5 ml roztoku. Poté byla na vstupní jehly umístěna vialka s 3M roztokem NH_4OH a do čisté evakuované vialky bylo stejným postupem jako výše vyeulováno 6 ml roztoku s ^{99}Mo .

Série III.

Paralelně pracující skupinou byl připraven, obdobným postupem jako je naznačen výše, zásobní roztok ^{99}Mo nespecifikovaného složení. Pro další práce s tímto roztokem, zahrnující jen velmi malá množství, byl vliv neznámého složení zanedbán.

5.2.2 Příprava radioizotopů W

Série II. a IV.

Radioizotopy W, se kterými byly v této práci skutečně experimenty, byly připravovány na izochronním cyklotronu U - 120M na pracovišti Ústavu jaderné fyziky Akademie věd České republiky v Řeži. Cyklotron U - 120M je cyklický urychlovač protonů a těžších kladně i záporně iontů (H^- , D^+ , D^- , $^3He^{2+}$, $^4He^{2+}$), jenž využívá ke své funkci kombinaci působení sil elektrického a magnetického pole [95]. Vysokoenergetické částice mohou být na terčový materiál přivedeny ve svazcích jako jaderné střely, které mohou v materiálu vyvolat jaderné reakce. V případě této práce byl ostřelován Hf terč o přirozeném izotopickém složení ionty 3He s energiemi 41 MeV - 48 MeV. Průměrná intenzita svazku se pohybovala při experimentech zaměřených na kinetiku extrakce v rozmezí 190 nA - 225 nA. U experimentů, které se věnovaly vlivu chemického složení na extrakci pak průměrná intenzita svazku dosahovala přibližně 395 nA - 420 nA. Připravené nuklidy byly zachyceny KCl aerosolem a odváděny nosným plynem (He, průměrný průtok $1,2 - 1,5 \text{ l min}^{-1}$) přes větev GJT systému na filtr ze skleněných mikrovláken, na němž jsou částičky aerosolu zachyceny. Tvorba částic KCl aerosolu probíhá v termostatovaných pecích při teplotách $> 650 \text{ }^\circ\text{C}$ z krystalického KCl [94].

5.2.3 Kapalinová extrakce ^{99}Mo a ^{176}W

Příprava zásobního roztoku ^{99}Mo

Během experimentů byly použity vodné roztoky kyseliny chlorovodíkové HCl o koncentracích $0,01 \text{ mol l}^{-1} - 10 \text{ mol l}^{-1}$. K objemům příslušného roztoku HCl, přiměřeně odpovídajícím potřebám experimentu, bylo přidáno malé množství roztoku ^{99}Mo v prostředí NH_4OH . Standardně bylo přidáváno $100 \mu\text{l}$ na 10 ml roztoku kyseliny.

Příprava zásobního roztoku ^{176}W

Částice aerosolu KCl s adsorbovanými připravenými radionuklidy byly zachyceny na filtru ze skleněných mikrovláken, který byl po ukončení náběru umístěn do určené kádinky. Filtr byl promyt opakovaným nanášením malého objemu (přibližně 1 ml) zvoleného roztoku HCl pomocí pipety. Po přidavku a promytí filtru byl roztok obsahující směs radionuklidů přenesen do zásobní vialky.

Příprava organické fáze

Organické fáze byly připraveny rozpuštěním navážky m extrakčního činidla Aliquat 336 (dále také pod zkratkou Al336) s případným přídavkem oktanolu (dále též pod zkratkou okt.) v kerosenu v odměrné baňce o objemu V . Hmotnost činidla m potřebného k přípravě roztoku o koncentraci c extrakčního činidla byla získána vztahem:

$$m(\text{Al336}) = c \cdot V \cdot M(\text{Al336}). \quad (13)$$

V průběhu práce bylo mezi jednotlivými experimenty (z důvodu tvorby třetí fáze) měněno objemové procento oktanolu v organické fázi.

Organická fáze pro extrakční kinetiku Mo byla připravena z navážky 4,0512 g Aliquatu 336, přídavku 500 μl oktanolu a doplněním kerosenem na 50 ml ($0,2005 \text{ mol l}^{-1}$ Al336, 1 % obj. okt.). Organická fáze o tomto složení byla použita pro paralelní extrakce z 0,1M a 1,0M HCl. Organická fáze ($0,1985 \text{ mol l}^{-1}$ Al336, 2 % obj. okt.) pro extrakce z 5,0M HCl byla připravena přídavkem 150 μl oktanolu k 15 ml výše v odstavci popsané organické fáze.

Organická fáze pro extrakční kinetiku W byla připravena z navážky 4,0402 g Aliquatu 336, přídavku 1000 μl a doplněním kerosenem na 50 ml ($0,1999 \text{ mol l}^{-1}$ Al336, 2 % obj. okt.).

Organická fáze pro extrakce Mo v závislosti na koncentraci extrakčního činidla byla připravena rozpuštěním navážky 1,6187 g ve 20 ml ($0,2003 \text{ mol l}^{-1}$ Al336) v kerosenu. Jednotlivé koncentrace byly připraveny smísením odpovídajících napipetovaných objemů jednotlivých složek pro $c(\text{Al336}) \sim 0,1 \text{ mol l}^{-1}$, $0,07 \text{ mol l}^{-1}$, $0,03 \text{ mol l}^{-1}$, a $0,007 \text{ mol l}^{-1}$ a 1 % obj. okt. do celkového objemu 3 ml. Z organické fáze připravené z navážky 1,6187 g Aliquatu 336 byly také realizovány 2 extrakce pro závislost D na objemovém procentu oktanolu - body 0,1 % a 0,5 %.

Organická fáze s 10 % obj. okt. pro extrakce Mo z prostředí různě koncentrované HCl byla připravena z již připravené organické fáze ($0,2002 \text{ mol l}^{-1}$ Al336, 5 % obj. okt., z navážky 8,0903 g na 100 ml). Smísením 19 ml tohoto připraveného roztoku s 1 ml oktanolu byla připravena organická fáze o $c(\text{Al336}) \doteq 0,19 \text{ mol l}^{-1}$. Organická fáze s 1 % obj. okt. pro extrakce Mo z prostředí HCl ($0,2001 \text{ mol l}^{-1}$ Al336) byla připravena z 1,6176 g

Aliquatu 336 a 200 μl oktanolu, doplněním kerosnem na 20 ml.

Z organické fáze, připravené rozpuštěním 1,6193 g Aliquatu 336 ve 20 ml ($0,2003 \text{ mol l}^{-1}$), byly realizovány extrakce Mo pro různá objemová % oktanolu. Na celkový objem 3 ml byly do vialek odpipetovány odpovídající objemy oktanolu, které byly doplněny zmíněnou organickou fází a kerosnem. Výsledná koncentrace Aliquatu 336 pro jednotlivé roztoky odpovídala $\sim 0,18 \text{ mol l}^{-1}$.

Organická fáze pro extrakce W v závislosti na koncentraci extrakčního činidla Aliquatu 336 byla připravena rozpuštěním navážky 8,0918 g ve 100 ml ($0,2002 \text{ mol l}^{-1}$) v kerosenu. Jednotlivé koncentrace byly připraveny smísením odpovídajících napipetovaných objemů jednotlivých složek pro $c(\text{Al336}) \sim 0,2 \text{ mol l}^{-1}$ ($0,1962 \text{ mol l}^{-1}$), $0,1 \text{ mol l}^{-1}$, $0,07 \text{ mol l}^{-1}$, $0,03 \text{ mol l}^{-1}$, a $0,007 \text{ mol l}^{-1}$ a 2 % obj. okt. do celkového objemu 3 ml. Z organické fáze připravené z navážky 8,0918 g Aliquatu 336 (do 100 ml) byly také realizovány extrakce W pro závislost D na objemovém procentu oktanolu, kde koncentrace Aliquatu 336 byla ve všech těchto fázích rovna $0,1802 \text{ mol l}^{-1}$. Organické fáze pro extrakce W z prostředí různě koncentrované HCl byla připravena smísením výše v odstavci zmíněného zásobního roztoku a 400 μl oktanolu v celkovém objemu 20 ml ($0,1962 \text{ mol l}^{-1}$ Al336, 2 % obj. okt.).

Extrakce

Do vialky obsahující 1 ml organické fáze byl pipetou přenesen 1 ml vodné fáze. Po zazátkování byla vialka umístěna na vortex při $(3000 \pm 500) \text{ ot. min}^{-1}$ k efektivnímu promíchání fází. Následně byla vialka umístěna do centrifugy na 45 s pro oddělení fází. Do dvou prázdných 4ml scintilačních vialek bylo postupně z vrchní organické a poté ze spodní vodné fáze, odebráno 800 μl vzorku určeného k dalšímu měření aktivity na HPGe detektoru. Pro experimenty studující kinetiku systému (Série I. a II.) byly vialky postupně umístěny na vortex na dobu $\sim 1 \text{ min}$, 3 min, 5 min, 10 min, 15 min, 30 min až 60 min. Během experimentů věnovaným studiu vlivu chemického složení systému na extrakci (Série III. a IV.) byly vzorky s Mo umístěny na vortex na 60 min a vzorky s W na 10 min.

5.2.4 Detekce

Odebrané kapalné vzorky v měřicích 4ml scintilačních vialkách byly umístěny do detekčního systému tak, aby byla zachována geometrie měření. Objemy vzorků obou fází si byly pro všechna měření rovny. Měření všech vzorků bylo realizováno za pomoci polovodičového HPGe detektoru propojeného s multikanálovým analyzátozem pro gama spektrometrii doprovodného gama záření ^{99}Mo a ^{176}W . Pro všechny výsledky měření byla provedena výpočetní korekce rozpadu na stejný čas.

S ohledem na manuální realizaci experimentů v této práci, lze využít přítomnosti jen některých z připravených izotopů a jejich emisi gama záření pro následnou detekci. Pro ^{176}W ($T_{1/2} = 2,5$ h [32]) lze pozorovat emisi záření gama o energii 100,20 keV při přechodu z energeticky vybuzeného stavu na základní [96]. Nejintenzivnější kvantum záření gama pro ^{177}W ($T_{1/2} = 132,4$ min [32]) nabývá tabelované hodnoty 115,65 keV.

Během deexcitace z energeticky vyšší hladiny jádra ^{99}Mo ($T_{1/2} = 65,976$ h [32]) dochází z 6,05 % emisi gama záření o energii 181,068 keV, s vyšší pravděpodobností 12,02 % potom gama záření s energií 739,50 keV [32].

5.3 Výpočty a stanovení nejistot měření

Za pomoci spektrometrického softwaru je možné vyhodnotit kvalitativní informace o vzorku. Například polohu píku K jako číslo kanálu odpovídajícího energii E . Kvantitativní popis poskytují informace o celkové GA a čisté NA ploše píku. Vztah mezi nimi je dán jako: $GA = NA - B$, kde B označuje pozadí. Distribuci naměřených počtů impulsů na energii, tedy na N kanálech, píku je možné popsat Gaussovým rozdělením. Ze získaných hodnot čistých ploch pod píkem náležejícím energii E v organické NA_{org} , resp. vodné NA_{aq} fázi vzorku je možné vypočítat rozdělovací poměr D dle:

$$D = \frac{NA_{\text{org}} \cdot V_{\text{aq}} \cdot t_{\text{m, aq}}}{NA_{\text{aq}} \cdot V_{\text{org}} \cdot t_{\text{m, org}}}, \quad (14)$$

kde $t_{\text{m, org}}$, resp. $t_{\text{m, aq}}$ je doba měření vzorků organické, resp. vodné fáze a V_{org} , resp. V_{aq} označují objem organické, resp. vodné fáze odebrané k měření.

Čisté plochy píků vystupující ve vztahu (14) byly korigovány výpočtem tak, aby se obě

hodnoty vztahovaly ke stejnému času měření t . Korekce na rozpad nuklidu s poločasem přeměny $T_{1/2}$ je dána dle:

$$NA_i(t_1) = NA_i(t_2) \cdot 2^{-\frac{\Delta t}{T_{1/2}}}, \quad (15)$$

kde $NA_i(t_1)$ představuje čistou plochu píku vzorku fáze i v čase t_1 , $NA_i(t_2)$ čistou plochu píku vzorku dané fáze i v čase t_2 , Δt je doba uplynulá mezi časem měření vzorku t_i fáze i a časem t_1 , resp. t_2 , ke kterému se vztahuje korekce na rozpad.

5.3.1 Nejistoty měření, limitní hodnoty rozdělovacího poměru

Při výpočtech se chyby řídí Gaussovým zákonem šíření chyb a pro určení chyby nepřímého měření obecně popsané veličiny jako funkce $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ nabývá zákon pro výpočet nejistoty σ_y tvaru:

$$\sigma_y = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \right)^2 \sigma_i^2}. \quad (16)$$

Nejistotu $\sigma(D)$ rozdělovacího poměru D vypočteného vztahem (14) je potom možné vypočítat dle:

$$\sigma(D) = \sqrt{\left(\frac{V_{\text{aq}} \cdot t_{\text{m, aq}}}{NA_{\text{org}} \cdot V_{\text{org}} \cdot t_{\text{m, org}}} \right)^2 \cdot \sigma(NA_{\text{org}})^2 + \left(\frac{NA_{\text{org}} \cdot V_{\text{aq}} \cdot t_{\text{m, aq}}}{-NA_{\text{aq}}^2 \cdot V_{\text{org}} \cdot t_{\text{m, org}}} \right)^2 \cdot \sigma^2(NA_{\text{aq}})^2}. \quad (17)$$

Nejistoty čisté plochy píku $\sigma(NA)$ jsou přímo vyhodnoceny programem MAESTRO.

Chyba dekadického logaritmu rozdělovacího poměru $\log D$ byla získána dle vztahu:

$$\sigma(\log D) = \sqrt{\left(\frac{1}{D \cdot \ln 10} \right)^2 \cdot \sigma(D)^2}. \quad (18)$$

Většina experimentů byla realizována paralelně ve dvou sériích - A a B. Prezentované výsledky jsou potom dány jako průměrné hodnoty získaných výsledků od jednotlivých sérií s chybou:

$$\sigma(D) = \frac{1}{2} \sqrt{\sigma(D_A)^2 + \sigma(D_B)^2}, \quad (19)$$

kde D_A a D_B jsou rozdělovací poměry získané pro daný experiment vzorkem série A a B.

Limitní hodnoty rozdělovacího poměru byly vypočítány za pomoci vztahů:

$$D_{\max} = \frac{NA_{\text{org}} \cdot V_{\text{aq}} \cdot t_{\text{m, aq}}}{L_{\text{C, aq}} \cdot V_{\text{org}} \cdot t_{\text{m, org}}} \quad (20)$$

$$D_{\min} = \frac{L_{\text{C, org}} \cdot V_{\text{aq}} \cdot t_{\text{m, aq}}}{NA_{\text{aq}} \cdot V_{\text{org}} \cdot t_{\text{m, org}}}, \quad (21)$$

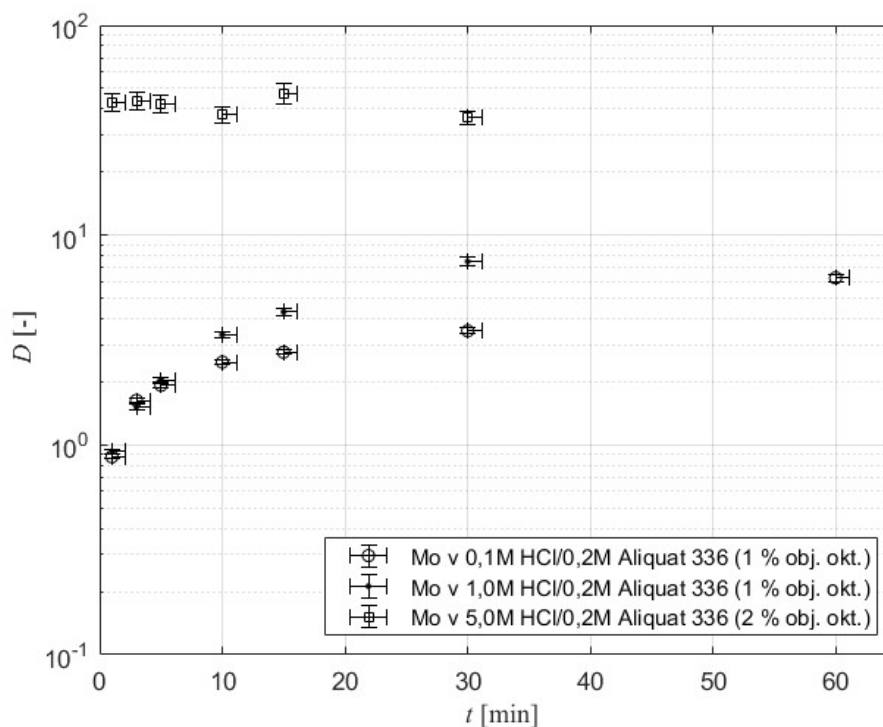
kde $L_{\text{C}, i}$ představuje kritickou hodnotu detekce vztaženou k fázi i . Ta byla vypočtena dle:

$$L_{\text{C}, i} = \frac{u}{2} \sqrt{(GA_i - NA_i) \cdot 2 \cdot (N - 2)}, \quad (22)$$

kde u zastupuje kvantil normálního rozdělení ($u = 1,645$ pro koeficient spolehlivosti 0,95) a N je počet kanálů v oblasti zájmu (zvoleného píku) [97], [98].

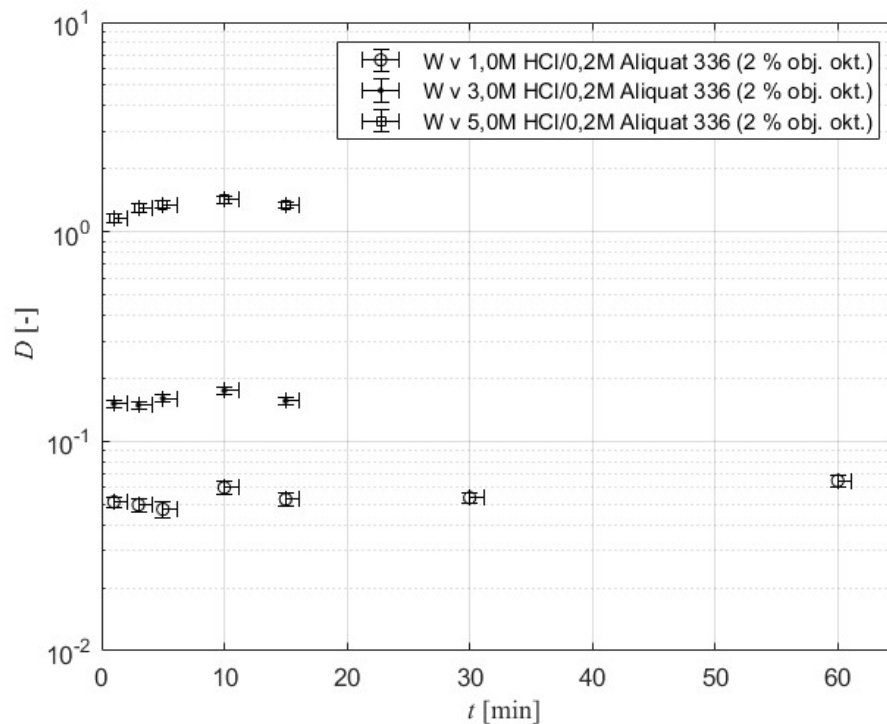
6 Výsledky a diskuze

6.1 Experimenty zaměřené na kinetiku extrakce



Obrázek 1: Závislost rozdělovacího poměru D na době kontaktu t pro extrakci ^{99}Mo v jednotlivých extrakčních systémech

Zkoumání extrakčního systému v čase pro extrakce Mo (Obr.1) a W (Obr.2) ukázalo na rychlejší ustanovení rovnováhy pro extrakci W z prostředí HCl o různých koncentracích v porovnání s extrakcemi Mo. Se zvyšující se koncentrací HCl (zde pro 5M HCl) bylo pozorováno dosažení extrakční rovnováhy rychleji než tomu bylo u nižších koncentrací. Obdobné chování bylo popsáno při studiu extrakční kinetiky v práci *Yokokita et al.* [91], kde bylo dosaženo rovnováhy v systému HCl/Aliquat 336 - chloroform do 30 min pro Mo a do 3 min pro W. Jako hypotézu lze uvést, že odlišnost extrakční kinetiky Mo z vodné fáze 5,0M HCl vůči extrakcím z 0,1M a 1,0M HCl může být způsobena odlišným objemovým procentem oktanolu v organické fázi. Tyto první experimenty také poskytly orientační náhled na možné hodnoty rozdělovacího poměru D ve zvoleném extrakčním systému. Byl pozorován obecný trend řádově vyšších hodnot D dosažených pro extrakce Mo vůči W.



Obrázek 2: Závislost rozdělovacího poměru D na době kontaktu t pro extrakci ^{176}W v jednotlivých extrakčních systémech

Během experimentů, kde byla do kontaktu přivedena fáze 0,2M Aliquat 336 - kerosen s 1 % obj. oktanolu a vodná fáze s relativně vyšší koncentrací HCl, byl pozorován vznik třetí fáze; viz. Obr.3. Pro další experimenty tak bylo upravováno složení organické fáze přidávkem oktanolu.

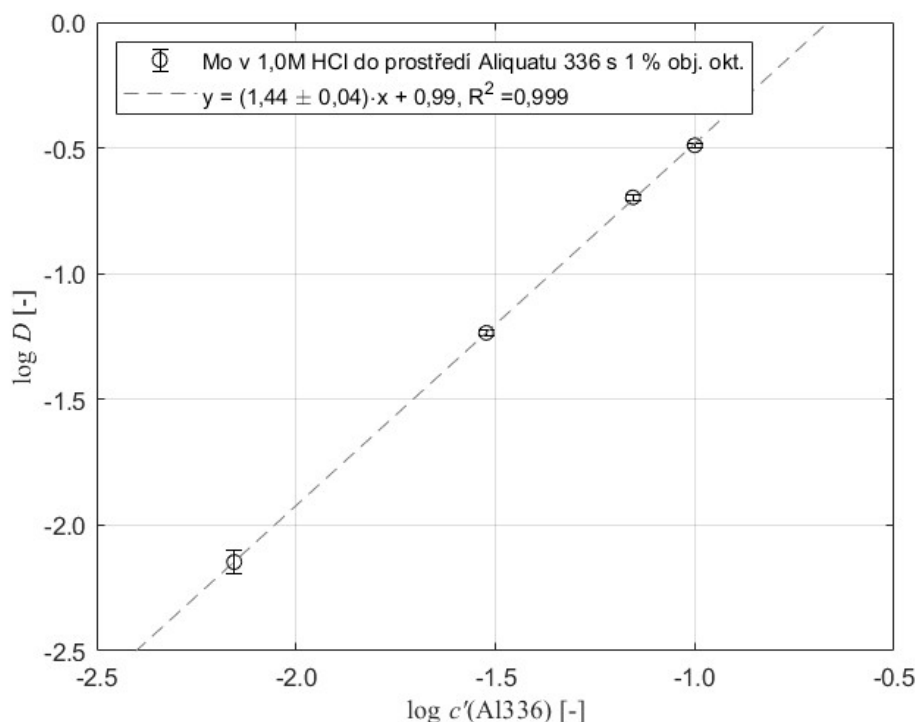


Obrázek 3: Fotografie třetí fáze vytvořené v systému 5,0M HCl/0,2M Aliquat 336 - kerosen s 1 % obj. oktanolu

6.2 Experimenty zaměřené na vliv složení systému na extrakci

Doby kontaktu fází byly na základě předchozích výsledků experimentální práce zvoleny jako 60 min pro Mo a 10 min pro W pro následující popsané experimenty, které byly určeny ke studiu chování extrakčního systému za rovnováhy.

6.2.1 Závislost rozdělovacího poměru D na koncentraci extrakčního činidla



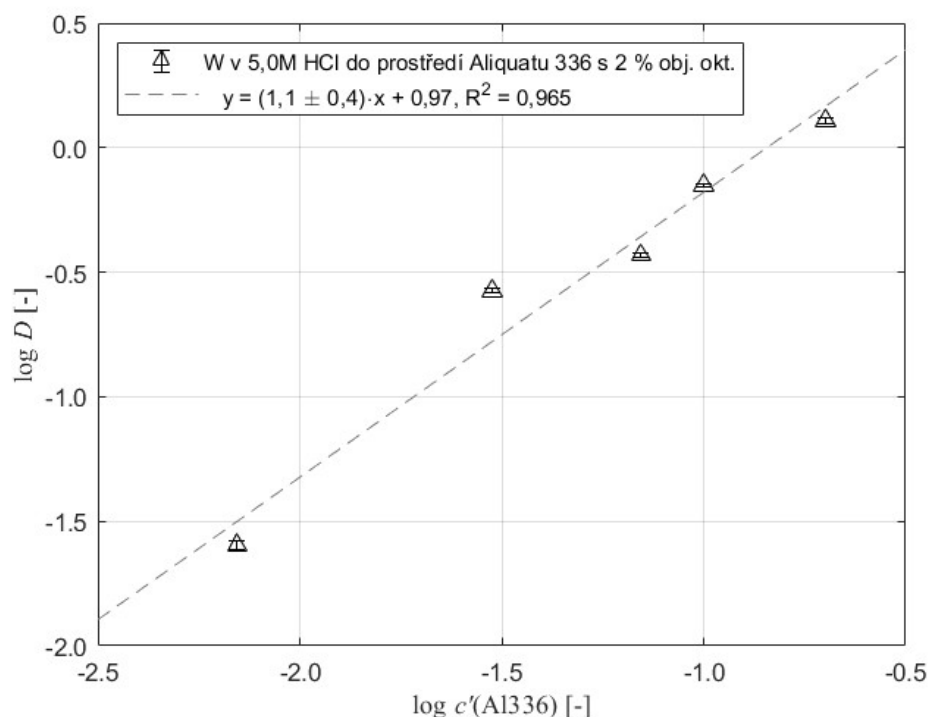
Obrázek 4: Závislost dekadického logaritmu rozdělovacího poměru $\log D$ Mo na dekadickém logaritmu relativní molární koncentrace³Aliquatu 336 $\log c'(\text{Al336})$

Pro získání informací o celkovém náboji komplexní anionické spécie kovu byly vyhodnoceny sklony lineárních regresí bodů závislostí na Obr.4 pro Mo a Obr.5 pro W. Hodnota sklonu podává informaci o počtu kationtů Aliquatu 336 $(\text{R}_3(\text{CH}_3)\text{N})^+$ účastnících se intrakcí s komplexní anionickou spicí kovu za tvorby neutrální částice.

Sklon $(1,1 \pm 0,4)$ získaný pro W v prostředí 5,0M HCl indikuje extrakci anionických spící, které nesou celkový náboj -1.

³Relativní molární koncentrace c' je dána jako podíl molární koncentrace c a standardní molární koncentrace c^0 , kde $c^0 = 1,0 \text{ mol l}^{-1}$.

V prostředí 5,0M HCl lze očekávat přítomnost a možnou extrakci WO_2Cl_3^- (a v menší míře možná také WCl_5^-). Linerní trend závislosti s neceločíselnou hodnotou sklonu ($1,44 \pm 0,04$) pro Mo ale napovídá, že se v případě extrakce Mo z prostředí 1,0M HCl může jednat o komplikovanější mechanismus extrakce. Přibližně v oblasti koncentrací $0,01 \text{ mol l}^{-1}$ - mol l^{-1} HCl mohou být v roztoku přítomné anionické spíce MO_4^{2-} , MoO_3Cl^- , $\text{MoO}_3(\text{OH})^-$ a neutrální spíce $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$.

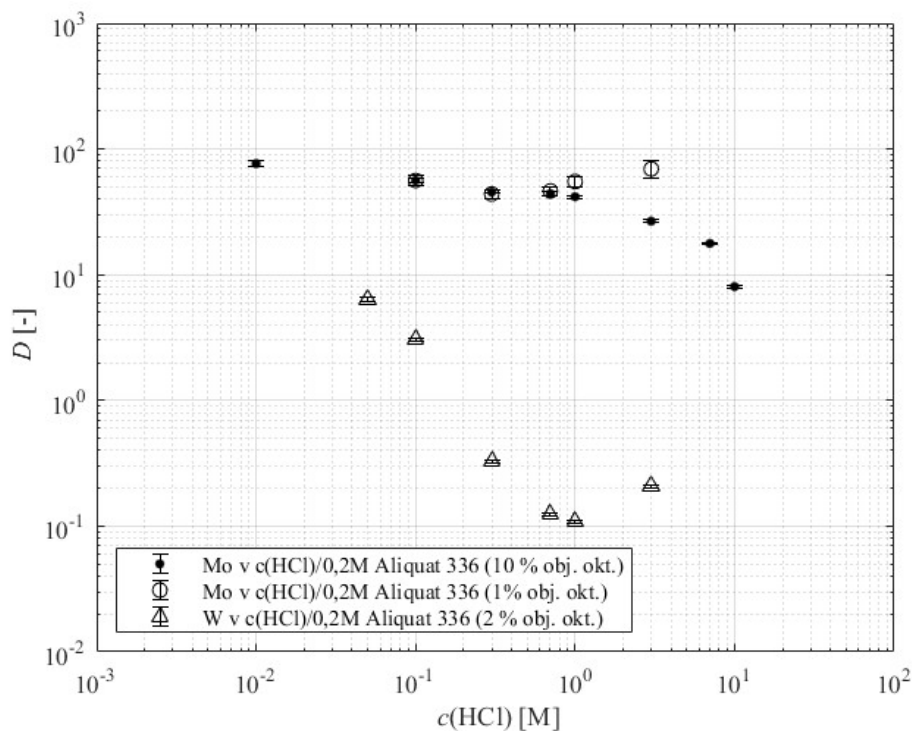


Obrázek 5: Závislost dekadického logaritmu rozdělovacího poměru $\log D$ W na dekadickém logaritmu relativní molární koncentrace Aliquatu 336 $\log c'(\text{Al336})$

6.2.2 Závislost rozdělovacího poměru D na koncentraci kyseliny

Ze závislosti rozdělovacího poměru D na koncentraci HCl ve vodné fázi (Obr.6) je možné vidět, že účinnost extrakce Mo je vyšší v širokém rozsahu použitých koncentrací roztoků kyseliny. V oblasti koncentrací $0,01 \text{ mol l}^{-1}$ - $0,7 \text{ mol l}^{-1}$ dochází v malé míře k extrakci anionických spící W, které mohou být nejspíše výsledkem hydrolytických dějů. Pokles míry extrakce v okolí koncentrace $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ HCl pro W a v okolí koncentrací $0,03 \text{ mol l}^{-1}$ - $0,7 \text{ mol l}^{-1}$ HCl pro Mo je spojen s protonací a vznikem neutrálních spící. Pro koncentraci $3,0 \text{ mol l}^{-1}$ HCl je možné pro Mo (\circ) i W (\triangle) sledovat nárůst D spojených se vznikem chlorovaných anionických spící MO_2Cl_3^- . Od tohoto chování se odklání systém Mo (\bullet),

kde bylo zastoupení oktanolu v organické fázi navýšeno na 10 % obj. Hodnoty D klesají pro tento systém již od 3M HCl. Klesající trend extrakce se zvyšující se koncentrací kyseliny byl pozorován [99] od koncentrace 8,0 M HCl v prostředí Aliquat 336 - chloroform.



Obrázek 6: Závislost rozdělovacího poměru D na koncentraci HCl $c(\text{HCl})$ ve vodné fázi pro jednotlivé systémy

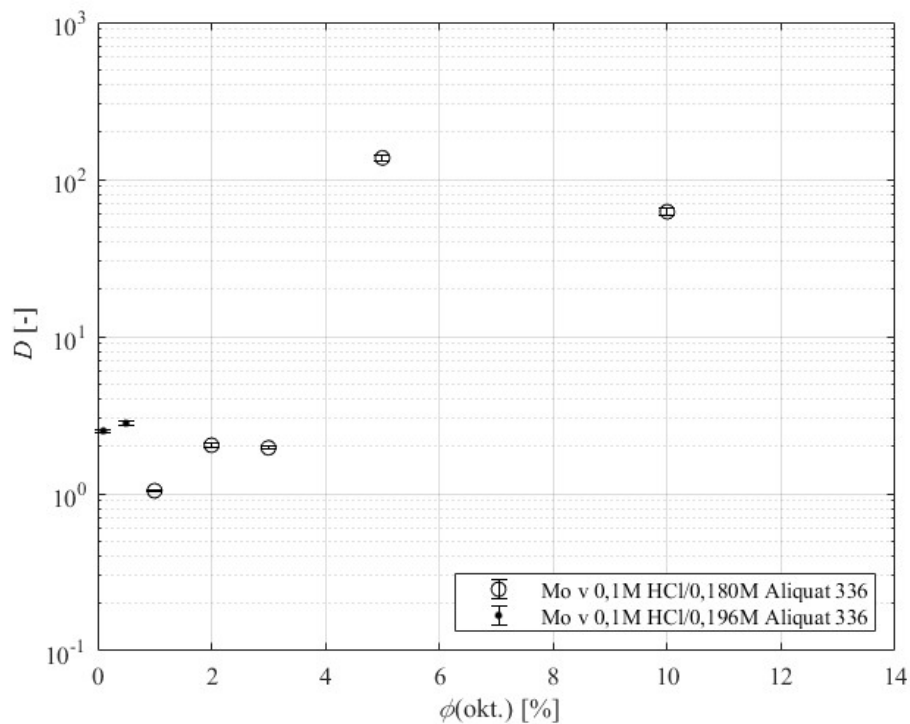
V prostředí 0,01M HCl byl při extrakci Mo pozorován vznik bílé sraženiny (viz Obr.7) při extrakcích organickou fází 0,2M Aliquatu 336 pro 10 % obj. i 1 % obj. oktanolu. V systému s 10 % obj. oktanolu ale bylo pozorováno, po 15 min - 20 min stání vialky, zpětné rozpuštění sraženiny. Jako hypotézu lze uvést, že při velmi nízkých koncentracích chloridových aniontů Cl^- ve vodné fázi, mohou mít tendenci přecházet Cl^- z organického roztoku Aliquatu 336 do vodné fáze, a naopak OH^- mohou přecházet do organické fáze s Aliquatem 336, což by mohlo případně vést ke vzniku sraženiny.



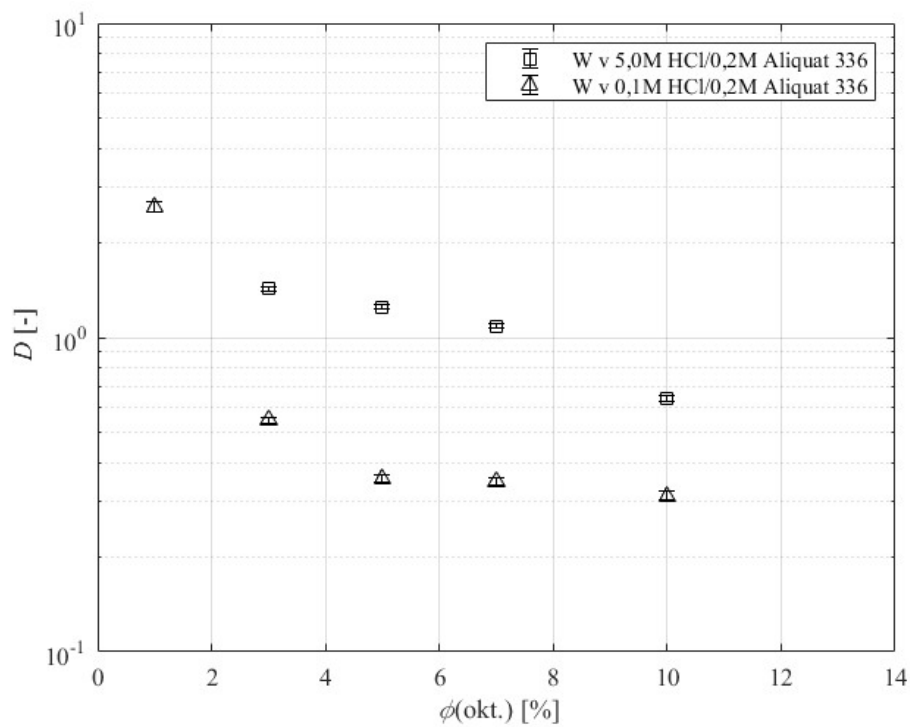
Obrázek 7: Fotografie bílé sraženiny vzniklé v systému 0,01M HCl/0,2M Aliquat 336 a 1 % obj. oktanolu.

6.2.3 Závislost rozdělovacího poměru D na přídávku oktanolu

Velmi odlišného chování Mo a W si lze všimnout na Obr.8 a Obr.9, které přibližují chování extrakčního systému v závislosti na objemovém procentu ϕ oktanolu v organické fázi. Se zvyšujícím se zastoupením oktanolu, při zachování konstantní koncentrace extrakčního činidla, je možné pozorovat rostoucí trend hodnot D při extrakcích Mo z prostředí 0,1M HCl. Naopak je tomu při extrakcích W z prostředí 0,1M a 5,0M HCl. Paralelně byly provedeny extrakce Mo z prostředí 0,1M HCl do organické fáze bez extrakčního činidla Aliquat 336, aby mohl být vyloučen podíl kerosenu a oktanolu na extrakcích. Rozdělovací poměry získané extrakcí Mo do organické fáze kerosenu s 1 % obj. - 10 % obj. oktanolu spadly pod limitní hodnoty rozdělovacího poměru D_{\min} . Vystává tak otázka na možný projev synergických, resp. antergických jevů ovlivňující proces extrakce. Pro objasnění těchto dějů by bylo vhodné realizovat série extrakcí z vodných fází, o různých HCl koncentracích, do organických fází s odlišnými objemovými procenty oktanolu.



Obrázek 8: Závislost rozdělovacího poměru D Mo na objemovém procentu ϕ oktanolu přidaného do organické fáze při extrakcích z prostředí 0,1M HCl



Obrázek 9: Závislost rozdělovacího poměru D W na objemovém procentu ϕ oktanolu přidaného do organické fáze při extrakcích z prostředí 0,1M a 5,0M HCl

7 Závěr

Teoretická část této bakalářské práce byla zaměřena na problematiku kapalinové extrakce Mo a W, jakožto homologů Sg. V teoretické části byly shrnuty základní poznatky na téma transaktinoidů, přípravy transaktinoidů a jejich vlastností. Byly přiblíženy komplikace spojené se studiem chemie transaktinoidů. V návaznosti na tyto komplikace byl vypracován přehled metod a komplexních zařízení, které byly užity v praxi při studiu transaktinoidů. Následující část byla věnována popisu chemie Sg, Mo a W, včetně chemie ve vodné fázi. Pozornost byla dále přenesena na kapalinovou extrakci, separační metodu využitou v experimentální části této práci, se zaměřením na proces extrakce s mechanismem iontové asociace. Byl sepsán souhrn experimentální činnosti realizované v oblasti rychlé kapalinové extrakce Mo a W.

V rámci experimentální části byly realizovány čtyři série experimentů s cílem poskytnout základní charakterizaci extrakčního systému HCl/Aliquat 336 v kerosenu s přídavkem oktanolu. Nejdříve byla práce zaměřena na popis chování systému v čase. Výsledkem experimentů věnovaným proměření závislosti míry extrakce na době kontaktu fází bylo vyhodnocení doby potřebné pro dosažení rovnováhy v systému. Tyto doby kontaktu byly stanoveny jako 60 min pro Mo a 10 min pro W v rozmezí koncentrací HCl mezi $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ a 5 mol l^{-1} . Experimenty zaměřené na extrakce z prostředí HCl o různých koncentracích poukázaly na významnější extrakci anionických specií v oblasti koncentrací $0,01 \text{ mol l}^{-1}$ až $0,7 \text{ mol l}^{-1}$, které byly nejspíše přítomny v důsledku hydrolytických dějů. Tvorba neutrálních specií v okolí koncentrace $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ HCl zapříčinila pokles v rozdělovacím poměru pro Mo (nepatrný) i W (významný). Opětovný nárůst míry extrakce Mo i W byl pozorován pro prostředí $3,0 \text{ M HCl}$. V systému, kde byl oktanol zastoupen z 10 % obj., byl pozorován pokles míry extrakce Mo z prostředí HCl o koncentraci vyšší než 3 mol l^{-1} . V oblasti nad koncentrací 8 mol l^{-1} bylo již pozorováno značné snížení míry extrakce. Analýza závislosti rozdělovacího poměru D na koncentraci extrakčního činidla poukázala na přítomnost a extrakci jednou nabitou anionickou specií (zejména WO_2Cl_3^- a v menší míře možná WOCl_5^-) v systému $5,0 \text{ M HCl}$ a organické fáze s 1 % obj. oktanolu. V případě analýzy této závislosti pro extrakci Mo z prostředí $1,0 \text{ M HCl}$ do organické fáze s 2 % obj. oktanolu nebyla prokázána extrakce pouze anionické specií s celkovým nábojem -1.

Výsledky poukazují spíše na koextrakci dvou specií s nábojem -1 a -2 v neznámém zastoupení. Obecně platí, že míra extrakce roste pro oba kovy s rostoucí koncentrací extrakčního činidla. Experimenty věnované studiu extrakce v závislosti na přídávku oktanolu naznačily možný vliv synergických a antergických jevů na proces extrakce. Rozsah extrakcí realizovaných v systému HCl/Aliquat 336 v kerosenu s přídávkem oktanolu byl limitován vznikem třetí fáze v prostředí vyšších koncentrací (přibližně $3,0 \text{ mol l}^{-1}$ a výše) kyseliny HCl a naopak vznikem sraženiny při koncentracích velmi nízkých (přibližně $0,01 \text{ mol l}^{-1}$ a níže).

Budoucí experimenty věnované problematice extrakce z toho extrakčního činidla se mohou zaměřit na objasnění synergických a antergických jevů. Realizovány mohou být také experimenty pro závislost extrakce na koncentraci extrakčního činidla pro další koncentrace kyseliny HCl. S ohledem na afinitu prvků 6. skupiny k halogenidům může být studium rozšířeno na extrakce z prostředí kyseliny HF.

Seznam použitých zkratek a symbolů

PSP	Periodická soustava prvků
<i>c</i>	Rychlost světla
GJT	Z anglického označení Gas-Jet Transport
ARCA	Z anglického označení Automated Rapid Chemistry Apparatus
AIDA	Z anglického označení Automated Ion-exchange Separation Apparatus Coupled with Detection System for Alpha Spectroscopy
SISAK	Z anglického označení Short-Lived Isotopes Studied by the AKUFVE-Technique
COMPACT	Z anglického označení Cryo On-line Multidetector for Physics and Chemistry of Transactinides
CTS	Z anglického označení Cryo Thermochromatographic Separator
OLGA	Z anglického označení On-line Gas Chromatography Apparatus
HEVI	Z anglického označení Heavy Element Volatility Instrument
IVO	Z anglického označení <i>In-situ</i> Volatization and On-line Detection
HPGe	Z anglického označení High-Purity Germanium
TOA	Trioktylamin
TIOA	Triisooktylamin
Aliquat 336	<i>N</i> -methyltrioktylamonium chlorid a <i>N</i> -methyltridecylamonium chlorid
TBP	Tributylfosfát
DAMFK	Diisoamylester kyseliny methylfosforečné
TOPO	Trioktylfosnioxid
HDEHP	Kyselina di-(2-ethylhexyl)fosforečná
TPAC	Tetrafenylarsenium chlorid
HIBA	Kyselina 2-hydroxybutanová
HLA	Kyselina 2-hydroxypropanová
PTFE	Polytetrafluorethylen

MARGE	Z anglického označení Modular Robotic Gas-jet target
<i>GA</i>	Z anglického označení Gross Area
<i>NA</i>	Z anglického označení Net Area
<i>B</i>	Z anglického označení Background

Literatura

- [1] ÖHRSTRÖM, L.; REEDIJK, J. *Names and symbols of the elements with atomic numbers 113, 115, 117 and 118 (IUPAC Recommendations 2016)*. Pure and Applied Chemistry. 2016, 88(12), 1225-1229. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1515/pac-2016-0501>
- [2] HOFMANN, S.; DMITRIEV, S. N.; FAHLANDER, C.; GATES, J. M.; ROBERTO, J. B.; SAKAI, H. *On the discovery of new elements (IUPAC/IUPAP Report)*. Pure and Applied Chemistry. 2020, 92(9), 1387–1446. Dostupné z: <https://doi.org/10.1515/pac-2020-2926>
- [3] SCHÄDEL, M. ed; SHAUGHNESSY, D. ed. *The Chemistry of Superheavy Elements. 2nd Edition*. Heidelberg: Springer-Verlag, 2013. 521 s. ISBN 978-3-642-37465-4. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-642-37466-1
- [4] BRACK, M.; DAMGAAR, J.; JENSEN, A. S.; PAULI, H. C.; STRUTINSKY, V. M.; WONG, C. Y. *Funny hills: The shell-correction approach to nuclear shell effects and its applications to the fission process*. Reviews of Modern Physics. 1972, 44(2), 320-405. Dostupné z: <https://doi.org/10.1103/revmodphys.44.320>
- [5] DÜLLMANN, Ch. E.; BLOCK, M; MANOMIVIBUL, M. *Island of heavy weights*. Scientific American. 2018, 318(3), 46-53. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/scientificamerican0318-46>
- [6] PYYKKO, P.; DESCLAUX, J. P. *Relativity and the periodic system of elements*. Accounts of Chemical Research. 1979, 12(8), 276-281. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ar50140a002>
- [7] YAKUSHEV, A.; LENS, L.; DÜLLMANN, Ch. E.; KHUYAGBAATAR, J.; JÄGER, E.; KRIER, J.; RUNKE, J.; ALBERS, H. M.; ASAI, M.; BLOCK, M.; DESPOTOPULOS, J.; DI NITTO, A.; EBERHARDT, K.; FORSBERG, U.; GOLUBEV, P.; GÖTZ, M.; GÖTZ, S.; HABA, H.; HARKNESS-BRENNAN, L.; ... YAKUSHEVA, V. *On the adsorption and reactivity of element 114, flerovium*. Frontiers in Chemistry. 2022, 10, 976635. Dostupné z: <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.976635>
- [8] HOLMBECK, E. M.; SPROUSE, T. M.; MUMPOWER, M. R. *Nucleosynthesis and observation of the heaviest elements*. The European Physical Journal A. 2023, 59(2), 28. Dostupné z: <https://doi.org/10.1140/epja/s10050-023-00927-7>
- [9] PERSHINA, V. *Relativistic effects on the electronic structure of the heaviest elements. Is the Periodic Table endless?*. Comptes Rendus. Chimie. 2020, 23(3), 255-265. Dostupné z: <https://doi.org/10.5802/crchim.25>
- [10] NASIROV, A. K.; MUMINOV A. I.; GIARDINA, G.; MANDAGLIO, G. *Basic distinctions between cold-and hot-fusion reactions in the synthesis of superheavy elements*. Physics of Atomic Nuclei. 2014, 77, 881-889. Dostupné z: <https://doi.org/10.1134/s1063778814070126>

- [11] GUILLAUMONT, R.; ADLOFF, J. P.; PENELOUX, A. *Kinetic and thermodynamic aspects of tracer-scale and single atom chemistry*. *Radiochimica Acta*. 1989, 46(4), 169-176. Dostupné z: <https://doi.org/10.1524/ract.1989.46.4.169>
- [12] MORSS R. L. ed.; EDELSTEIN M. N. ed.; FUGER, J. ed. *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements. 3rd edition, Volumes 1-5*. Dordrech: Springer, 2008, 698 s. ISBN-13 978-1-4020-3555-5. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/1-4020-3598-5>
- [13] TURLER, A.; PERSHINA, V. *Advances in the production and chemistry of the heaviest elements* *Chemical reviews*. 2013, 113(2), 1237-1312. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/cr3002438>
- [14] WOLLNIK, H. *Principles behind a He-jet system and its application for isotope separation*. *Nuclear instruments and methods*. 1976, 139, 311-318. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0029-554x\(76\)90691-1](https://doi.org/10.1016/0029-554x(76)90691-1)
- [15] SCHÄDEL, M.; BRÜCHLE, W.; HAEFNER, B. *Fast radiochemical separations with an automated rapid chemistry apparatus* *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 1988, 264(2-3), 308-318. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0168-9002\(88\)90920-5](https://doi.org/10.1016/0168-9002(88)90920-5)
- [16] SCHÄDEL, M.; BRÜCHLE, W.; JÄGER, E.; SCHIMPF, E.; KRATZ, J. V.; SCHERER, U. W.; ZIMMERMANN, H. P. *ARCA II—A new apparatus for fast, repetitive HPLC separations*. *Radiochimica Acta*. 1989, 48(3-4), 171-176. Dostupné z: <https://doi.org/10.1524/ract.1989.48.34.171>
- [17] NAGAME, Y.; HABA, H.; TSUKADA, K.; ASAI, M.; TOYOSHIMA, A.; GOTO, S.; AKIYAMA, K.; KANEKO, T.; SAKAMA, M.; HIRATA, M.; YAITA, T.; NISHINAKA, I.; ICHIKAWA, S.; NAKAHARA, H. *Chemical studies of the heaviest elements*. *Nuclear Physics A*. 2004, 734, 124-135. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.nuclphysa.2004.01.021>
- [18] NAGAME, Y.; TSUKADA, K.; ASAI, M.; TOYOSHIMA, A.; AKIYAMA, K.; ISHII, Y.; KANEKO-SATO, T.; HIRATA, M.; NISHINAKA, I.; ICHIKAWA, S.; HABA, H.; ENOMOTO, S. *Chemical studies on rutherfordium (Rf) at JAERI*. *Radiochimica Acta*. 2005, 93(9–10), 519–526. Dostupné z: <https://doi.org/10.1524/ract.2005.93.9-10.519>
- [19] KASAMATSU, Y.; TOYOSHIMA, A.; ASAI, M.; Tsukada, K.; LI, Z.; ISHII, Y.; TOUME, H.; SATO, T. K.; KIKUCHI, T.; NISHINAKA, I.; NAGAME, Y.; HABA, H.; KIKINAGA, H.; KUDOU, Y.; OURA, Y.; AKIYAMA, K.; SATO, W.; OOE, K.; FUJISAWA, H.; ... KRATZ, J. V. *Anionic Fluoro Complex of Element 105, Db*. *Chemistry Letters*. 2009, 38(11), 1084–1085. Dostupné z: <https://doi.org/10.1246/cl.2009.1084>
- [20] ARONSSON, P. O.; JOHANSSON, B. E.; RYDBERG, J.; SKARNEMARK, G.; ALSTAD, J.; BERGERSEN, B.; KVÅLE, E.; SKARESTAD, M. *SISAK—A new technique for rapid, continuous (radio) chemical separations*. *Journal of inorganic and nuclear chemistry*. 1974, 36(11), 2397-2403. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(74\)80446-x](https://doi.org/10.1016/0022-1902(74)80446-x)

- [21] PERSSON, H.; SKARNEMARK, G.; SKÅLBERG, M.; ALSTADT, J.; LILJENZIN, J. O.; BAUER, G.; HABERBERGER, F.; KAFFRELL, N.; ROGOWSKI, J.; TRAUTMANN, N. *SISAK 3 – An Improved System for Rapid Radiochemical Separations by Solvent Extraction*. *Radiochimica Acta*. 1989, 48(3–4), 177–180. Dostupné z: <https://doi.org/10.1524/ract.1989.48.34.177>
- [22] HILD, D.; EBERHARDT, K.; EVEN, J.; KEATZ, J. V.; WIEHL, N.; LÖB, P.; WERNER, B.; HOFMANN, C. *MicroSISAK: continuous liquid–liquid extractions of radionuclides at 0.2 mL/min*. *Radiochimica Acta*. 2013. 101(11), 681–689. Dostupné z: <https://doi.org/10.1524/ract.2013.2080>
- [23] DVORAK, J.; BRÜCHLE, W.; CHELNOKOV, M.; DRESSLER, R.; DÜLLMANN, Ch. E.; EBERHARDT, K.; GORRSHKOV, V.; JÄGER, E.; KRÜCKEN, R.; KUZNETSOV, A.; NAGAME, Y.; NEBEBL, F.; NOVACKOVA, Z.; QIN, Z.; SCHÄDEL, M.; SCHAUSTEN, B.; SCHIMPF, E.; SEMCHENKOV, A.; THÖRLE, P.; ... YEREMIN, A. *Doubly Magic Nucleus $^{207}_{108}\text{Hs}_{162}$* . *Physical Review Letters*. 2006, 97(24). Dostupné z: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.97.242501>
- [24] KIRBACH, U. W.; FOLDEN III, C. M.; GINTER, T. N.; GREGORICH, K. E.; LEE, D. M.; NINOV, V.; OMTVEDT, J. P.; PATIN, J. B.; SEWARD, N. K.; STRELLIS, D. A.; SUDOWE, R.; TÜRLER, A.; WILK, P. A.; ZIELINSKI, P. M.; HOFFMAN, D. C.; NITSCHKE, H. *The Cryo-Thermochromatographic Separator (CTS):: A new rapid separation and α -detection system for on-line chemical studies of highly volatile osmium and hassium ($Z= 108$) tetroxides*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 2002, 484(1–3), 587–594. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/s0168-9002\(01\)01990-8](https://doi.org/10.1016/s0168-9002(01)01990-8)
- [25] GÄGELER, H.; DORNHÖFER, H.; SCHMIDT-OTT, W. D.; GREULICH, N.; EICHLER, B. *Determination of Adsorption Enthalpies for Polonium on Surfaces of Copper, Silver, Gold, Palladium and Platinum*. *Radiochimica Acta*. 1985, 38(2), 103–106. Dostupné z: <https://doi.org/10.1524/ract.1985.38.2.103>
- [26] GÄGELER, H. W.; JOST, D. T.; BALTENSBERGER, U.; WEBER, A.; KOVACS, A.; VERMEULEN, D.; TÜLER, A. *OLGA II, an on-line gas chemistry apparatus for applications in heavy element research*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 1991, 309(1–2), 201–208. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0168-9002\(91\)90103-w](https://doi.org/10.1016/0168-9002(91)90103-w)
- [27] KADKHODAAYAN, B.; TÜLER, A.; GREGORICH, K. E.; NURMIA, M. J.; LEE, D. M.; HOFFMAN, D. C. *The heavy element volatility instrument (HEVI)*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 1992, 317(1–2), 254–261. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0168-9002\(92\)90616-c](https://doi.org/10.1016/0168-9002(92)90616-c)
- [28] DÜLLMANN, C. E.; EICHLER, B.; EICHLER, R.; GÄGELER, H. W.; JOST, D. T.; PIGUET, D.; TÜRLER, A. *IVO, a device for in situ volatilization and on-line detection of products from heavy ion reactions*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated*

- Equipment. 2002, 479(2-3), 631-639. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/s0168-9002\(01\)00898-1](https://doi.org/10.1016/s0168-9002(01)00898-1)
- [29] HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. *Inorganic chemistry, 4th ed.* Harlow: Pearson, 2012, 1256 s. ISBN 978-0-273-74275-3.
- [30] JOHNSON, E.; PERSHINA V.; FRICKE, B. *Ionization potentials of seaborgium.* The Journal of Physical Chemistry A. 1999, 103(42), 8458-8462. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/jp9903211>
- [31] SCHÄDEL, M.; BRÜCHLE, W.; DRESSLER, R.; EICHLER, B.; GÄGGELER, H. W.; GÜNTHER, R.; GREGORICH, K. E.; HOFFMAN, D. C.; HÜBENER, S.; JOST, D. T.; KRATZ, J. V.; PAULUS, W.; SCHUMANN, D.; TIMOKHIN, S.; TRAUTMANN, N.; TÜRLER, A.; WIRTH, G.; YAKUSCHEV, A. *Chemical properties of element 106 (seaborgium).* Nature. 1997, 388(6637), 55–57. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/40375>
- [32] National Nuclear Data Center. NuDat 3.0 [online], [cit. 2023-07]. Dostupné z: <https://www.nndc.bnl.gov/nudat3/>
- [33] GHIORSO, A.; NITSCHKE, J. M.; ALONSO, J. R.; ALONSO, C. T.; NURMIA, M.; SEABORG, G. T.; HULET, E. K.; LOUGHEED, R. W. *Element 106.* Physical Review Letters. 1974, 33(25), 1490–1493. Dostupné z: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.33.1490>
- [34] OGANESYAN, Y. T.; TRET'YAKOV, Y. P.; IL'INOV, A. S. *Synthesis of neutron-deficient isotopes of fermium, kurchatovium and element with atomic number 106.* ZhETF Pis'ma Red. 1974, 20(8), 580-585.
- [35] BARBER, R. C.; GREENWOOD N. N.; HRYNKIEWICZ, A. Z.; JEANNIN, Y. P.; LEFORT, M.; SAKAI, M.; ULEHLA, I.; WAPSTRA, A. H.; WILKINSON, D. H. *Discovery of the transfermium elements. Part II: Introduction to discovery profiles. Part III: Discovery profiles of the transfermium elements.* Pure and Applied Chemistry. 1993, 65(8), 1757–1814. Dostupné z: <https://doi.org/10.1351/pac199365081757>
- [36] LAZAREV, Y. A.; LOBANOV, Y. V.; OGANESSIAN, Y. T.; UTYONKOV, V. K.; ABDULLIN, F. S.; BUKLANOV, G. V.; GIKAL, B. N.; ILIEV, S.; MEZENTSEV, A. N.; POLYAKOV, A. N.; SEDYKH, I. M.; SHIROKOVSKY, I. V.; SUBBOTIN, V. G.; SUKHOV, A. M.; TSYGANOV, Y. S.; ZHUCHKO, V. E.; LOUGHEED, R. W.; MOODY, K. J.; WILD, J. F.; ... MCQUAID, J. H. *Discovery of Enhanced Nuclear Stability near the Deformed Shells $N = 162$ and $Z = 108$.* Physical Review Letters. 1994, 73(5), 624–627. Dostupné z: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.73.624>
- [37] SCHÄDEL, M.; BRÜCHLE, W.; SCHAUSTEN, B.; SCHIMPF, E.; JÄGER, E.; WIRTH, G.; GÜNTHER, R.; KRATZ, J. V.; PAULUS, W.; SEISBERT, A.; THÖRLE, P.; TRAUTMANN, N.; ZAUNER, S.; SCHUMANN, D.; ANDRASSY, M.; MISIAK, R.; GREGORICH, K. E.; HOFFMAN, D. C.; LEE, D. M.; ...OURA, Y. *First Aqueous Chemistry with Seaborgium (Element 106).* Radiochimica Acta. 1997, 77(3), 149–160. Dostupné z: <https://doi.org/10.1524/ract.1997.77.3.149>

- [38] SCHÄDEL M.; BRÜCHLE, W.; JÄGER, E.; SCHAUSTEN, .; WIRTH, G.; PAULUS, W.; GÜNTHER, R.; EBERHARDT, K.; KRATZ, J. V.; SEIBERT, A.; STRUB, E.; THÖRLE, P.; TRAUTMANN, N.; WALDEK, A.; ZAUNER, S.; SCHUMANN, D.; KIRCHBACH, U.; KUBICA, B.; MISIAK, R.; GREGORICH, K. E. *Rapid Communication: Aqueous Chemistry of Seaborgium (Z = 106)*. *Radiochimica Acta*. 1998, 83(3), 163–166. Dostupné z: <https://doi.org/10.1524/ract.1998.83.3.163>
- [39] PERSHINA, V.; KRATZ, J. V. *Solution chemistry of element 106: theoretical predictions of hydrolysis of group 6 cations Mo, W, and Sg*. *Inorganic Chemistry*. 2001, 40(4), 776-780. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ic0003731>
- [40] TÜRLE, A.; EICHLER, R.; YAKUSHEV, A. *Chemical studies of elements with $Z \geq 104$ in gas phase*. *Nuclear Physics A*. 2015, 944, 640-689. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.nuclphysa.2015.09.012>
- [41] GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW A. *Chemie prvků*. Praha: Informatorium, 1993. 1635 s. ISBN 80-85427-38-9.
- [42] RAHMAN, R. A.; SALEH, H. E. D. M. ed. *Nuclear Material Performance*. Rijeka: IntechOpen, 2016. 172 s. ISBN 978-953-51-6658-1. <https://doi.org/10.5772/61411>
- [43] JAROSZEWICZ, J.; MARCINKOWSKA, Z.; PYTEL, K. *Production of Fission Product Mo using High-Enriched Uranium Plates in Polish Nuclear Research Reactor MARIA: Technology and Neutronic Analysis*. *Nukleonika*. 2014, 59(2), 43-52. Dostupné z: <https://doi.org/10.2478/nuka-2014-0009>
- [44] CARVALHO, F.; ABRAO, A. *Sorption and desorption of molybdenum in alumina microspheres*. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*. 1997, 218(2), 259-262. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/bf02039347>
- [45] TKAC, P.; PAULENOVA, A. *Speciation of molybdenum (VI) in aqueous and organic phases of selected extraction systems*. *Separation Science and Technology*. 2008, 43(9-10), 2641-2657. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/01496390802122261>
- [46] BETTINARDI, D. J.; PAULENOVA, A.; TKAC, P. *Speciation of molybdenum (VI) in chloride media at elevated Mo concentrations*. *ACS omega*. 2020, 5(37), 23786-23792. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02858>
- [47] BAES, Ch. F.; MESMER, Robert E. *The hydrolysis of cations*. New York: Wiley, 1976, 489 s. ISBN 0-471-03985-3.
- [48] PERSHINA, V. *Theoretical treatment of the complexation of element 106, Sg, in HF solutions*. *Radiochimica Acta*. 2004, 92(8), 455-462. Dostupné z: <https://doi.org/10.1524/ract.92.8.455.39279>
- [49] KNOLL, G. F. *Radiation detection and measurement, 4th Edition*. Hoboken: Wiley, 2010, 830 s. ISBN 978-0-470-13148-0.
- [50] FREISER, H. *Solvent extraction in analytical chemistry and separation science*. *Bunseki Kagaku*. 1981, 30(11), S47-S57. Dostupné z: https://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.30.11_s47

- [51] JEFFERY, G. H.; BASSETT J.; MENDHAM J.; DENNEY R. C. *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis, 5th Edition*. New York: Wiley, 1989. 877 s. ISBN 0-582-44693-7.
- [52] STARÝ, J.; KYRŠ, M.; MARHOL, M. *Separáčnı́ metody v radiochemii*. Praha: ACADEMIA, 1975. 400 s.
- [53] PATEL, D. D.; LEE, J.-M. *Applications of ionic liquids*. The Chemical Record. 2012, 12(3), 329-355. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/tcr.201100036>
- [54] GREER, A. J.; JACQUEMIN, J.; HARDACRE, Ch. *Industrial applications of ionic liquids*. Molecules. 2020, 25(21), 5207. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/molecules25215207>
- [55] BERTHOD, A.; CARDA-BROCH, S. *Determination of liquid-liquid partition coefficients by separation methods*. Journal of chromatography A. 2004, 11037(1-2), 3-14. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.01.001>
- [56] KISLIK, V. S. *Solvent extraction: classical and novel approaches*. Oxford: Elsevier Science, 2011. 573 s. ISBN 978-0-444-53778-2.
- [57] RYDBERG, J. ed. *Solvent extraction principles and practice, revised and expanded, 2nd Edition*. Boca Raton: CRC press, 2004, 480 s. ISBN 0-8247-5063-2. Dostupné z: <https://doi.org/10.1201/9780203021460>
- [58] MARCUS, Y.; HEFTER, G. *Ion pairing*. Chemical reviews. 2006, 106(11), 4585-4621. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/cr040087x>
- [59] DIAMOND, R. M. *The aqueous solution behavior of large univalent ions. A new type of ion-pairing I^a*. The Journal of Physical Chemistry. 1963, 67(12), 2513-2517. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/j100806a002>
- [60] MOORE, F. L. *Liquid-liquid Extraction with High-molecular-weight Amines*. Oak Ridge National Laboratory (USA), 1960, NAS-NS-3101. Dostupné z: <https://doi.org/10.2172/4043774>
- [61] KERTES, A. S. *Solubility and activity of high-molecular amine hydrochlorides in organic solvents*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1965, 27(1), 209-217. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(65\)80211-1](https://doi.org/10.1016/0022-1902(65)80211-1)
- [62] RODDY, J. W.; COLEMAN, C. F. *The extraction of water by tri-n-octylamine and several of its salts in benzene and phenylcyclohexane*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1969, 31(11), 3599-3611. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(69\)80348-9](https://doi.org/10.1016/0022-1902(69)80348-9)
- [63] BUCHER, J. J.; DIAMOND, R. M. *The Extraction of Perchloric Acid by Trilaurylamine. I. Aromatic Diluents*. The Journal of Physical Chemistry. 1965, 69(5), 1565-1574. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/j100889a020>
- [64] GRINSTEAD, R. R.; DAVIS, J. C. *Base strengths of amine-amine hydrochloride systems in toluene*. The Journal of Physical Chemistry. 1968, 72(5), 1630-1638. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/j100851a041>

- [65] VOHLÍDAL, J.; JULÁK, A.; ŠTULÍK, K. *Chemické a analytické tabulky*, 1. vydání. Praha: Grada Publishing, 1999, 647 s. ISBN 9788071698555.
- [66] LE, M. N.; SON, S. H.; LEE, M. S.: *Solvent Extraction of Mo (VI) and W (VI) from Dilute Chloride Solution by Amine and Neutral Extractants*. *Resources Recycling*. 2019, 28(1), 55-61. Dostupné z: <https://doi.org/10.7844/kirr.2019.28.1.55>
- [67] TORRES, J.; GONZATTO, L.; PEINADO, G.; KREMER, C.; KREMER, E. *Interaction of molybdenum (VI) oxyanions with +2 metal cations*. *Journal of Solution Chemistry*. 2014, 43, 1687-1700. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10953-014-0231-y>
- [68] LOMMELEN, R.; VAN DER HOOGESTRAETE, T.; ONGHENA, B.; BILLARD, I.; BINNEMANS, K. *Model for metal extraction from chloride media with basic extractants: a coordination chemistry approach*. *Inorganic chemistry*. 2019, 58(18), 12289-12301. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01782>
- [69] DUPONT, D.; DEPUYDT, D.; BINNEMANS, K. *Overview of the Effect of Salts on Biphasic Ionic Liquid/Water Solvent Extraction Systems: Anion Exchange, Mutual Solubility, and Thermomorphic Properties*. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2015, 119(22), 6747–6757. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02980>
- [70] SUN, P.; HUANG, K.; LIU, H. *Specific Salt Effect on the Interaction between Rare Earth Ions and Trioctylphosphine Oxide Molecules at the Organic–Aqueous Two-Phase Interface: Experiments and Molecular Dynamics Simulations*. *Langmuir*. 2018, 34(38), 11374–11383. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b02301>
- [71] LOMMELEN, R.; ONGHENA, B.; BINNEMANS, K. *Cation effect of chloride salting agents on transition metal ion hydration and solvent extraction by the basic extractant methyltrioctylammonium chloride*. *Inorganic Chemistry*. 2020, 59(18), 13442-13452. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01821>
- [72] STEVENS, G. W.; PERERA, J. M. *Kinetics of solvent extraction processes*. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 1997, 17.1-4: 205-226. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/08827509708914148>
- [73] ALY, H.; DAOUD, J. *Overview on extraction kinetics of metal adducts*. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*. 1996, 208(1), 47-74. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/bf02039749>
- [74] PECHEUR, O.; DOURDAIN, S.; GUILLAUMONT, D.; REY, J.; GUILBAUD, P.; BERTHON, L.; CHARBONNEL, M. C.; PELLET-ROSTAING, S.; TESTARD, F. *Synergism in a HDEHP/TOPO Liquid–Liquid Extraction System: An Intrinsic Ligands Property?* *The Journal of Physical Chemistry B*. 2016, 120(10), 2814–2823. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11693>
- [75] BLAKE, Ch.; BAES, Ch.; BROWN, K. *Solvent extraction with alkyl phosphoric compounds*. *Industrial & Engineering Chemistry*. 1958, 50(12), 1763-1767. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ie50588a033>
- [76] SPADINA, M.; BOHINC, K.; ZEMB, T.; & DUFRÊCHE, J. F. *Synergistic solvent extraction is driven by entropy*. *ACS nano*. 2019, 13(12), 13745-13758. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b07605.s001>

- [77] ZHANG, A.; WANYAN, G.; KUMAGAI, M. *Association behavior of 4-acylpyrazolone derivative and tertiary amine of high molecular weight in antagonistic synergistic extraction of palladium*. Journal of solution chemistry. 2004, 33(8), 1017-1028. Dostupné z: <https://doi.org/10.1023/b:josl.0000048052.86416.76>
- [78] ATANASSOVA, M.; KUKEVA, R.; STOYANOVA, R.; TODOROVA, N.; KURTEVA, V. *Synergistic and antagonistic effects during solvent extraction of Gd (III) ion in ionic liquids*. Journal of Molecular Liquids. 2022, 353, 118818. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118818>
- [79] LITAIEM, Y.; DHAHBI, M. *Physicochemical properties of an hydrophobic ionic liquid (Aliquat 336) in a polar protic solvent (formamide) at different temperatures*. Journal of Dispersion Science and Technology. 2015, 36(5), 641-651. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/01932691.2013.862170>
- [80] DE MENDONÇA FÁBREGA, F.; MANSUR, M. B. *Liquid–liquid extraction of mercury (II) from hydrochloric acid solutions by Aliquat 336*. Hydrometallurgy. 2007, 87(3-4), 83-90. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.02.004>
- [81] RAO, C. J.; VENKATESAN, K. A.; TATA, B. V. R.; NAGARAJAN, K.; SRINIVASAN, T. G.; RAO, P. V. *Radiation stability of some room temperature ionic liquids*. Radiation Physics and Chemistry. 2011, 80(5), 643-649. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2011.01.012>
- [82] Kasamatsu, Y.; KONDO, N.; NAKAMURA, K.; KUBOKI, Y.; NINOMIYA, H.; SHIGEKAWA, Y.; WATANABE, E.; YASUDA, Y.; TOYOMURA, K.; NAGASE, M.; YOKOKITA, T.; KOMORI, Y.; HABA, H.; YOSHIMURA, T.; ITABASHI, H.; SHINOHARA, A. *Solvent Extraction of Zr and Hf from HCl by Aliquat 336 using a Flow-Type Extraction Apparatus Toward Online Chemical Studies of Element 104, Rutherfordium*. Solvent Extraction and Ion Exchange. 2020, 38(3), 318–327. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/07366299.2020.1726075>
- [83] XIE, F.; ZHANG, T. A.; DREISINGER, D.; DOYLE, F. *A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions*. Minerals Engineering. 2014, 56, 10-28. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.10.021>
- [84] LEE, J. Y.; KUMAR, J. R.; KIM, J. S.; KIM, D. J.; YOON, H. S. *Extraction and separation of Pt (IV)/Rh (III) from acidic chloride solutions using Aliquat 336*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2009, 15(3), 359-364. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2008.12.006>
- [85] WEI, W.; CHO, C. W.; KIM, S.; SONG, M. H.; BEDIAKO, J. K.; YUN, Y. S. *Selective recovery of Au (III), Pt (IV), and Pd (II) from aqueous solutions by liquid–liquid extraction using ionic liquid Aliquat-336*. Journal of Molecular Liquids. 2016, 216, 18-24. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.01.016>
- [86] TRAUTMANN, N. *Fast radiochemical separations for heavy elements*. Radiochimica Acta. 1995, 70(s1) 237-246. Dostupné z: <https://doi.org/10.1524/ract.1995.7071.s1.237>
- [87] FAN, F. L.; LEI, F. A.; ZHANG, L. N.; LIN, M. S.; BAI, J.; WU, X. L.; DING, H. J.; LI, X. F.; DING, Y.-Q.; QIN, Z. *Extraction behavior of short-lived isotopes of Mo/W*

- using -benzoinoxime: A model system for the study of seaborgium. *Radiochimica Acta*. 2009, 97(6). Dostupné z: <https://doi.org/10.1524/ract.2009.1624>
- [88] OOE, K.; YAGAH, W.; KOMORI, Y.; FUJISAWA, H.; TAKAYAMA, R.; KUKUNAGA, H.; YOSHIMURA, T.; TAKAHASHI, N.; HABA, H.; KUDOU, Y. *Solvent Extraction Studies of Molybdenum and Tungsten as Homologues of Seaborgium (Element 106)*. In seventh workshop on the chemistry of the heaviest elements. 2009. Dostupné z: https://download.uni-mainz.de/fb09-kernchemie/che_7/book_of_abstracts.pdf#page=23
- [89] OOE, K.; TASHIRO, Y.; SAIKA, D.; KITAMOTO, Y.; MATSUO, K.; TAKABE, T.; KURIBAYASHI, T.; TAKAHASHI, N.; YOSHIMURA, T.; SATO, W.; TAKAHISA, K.; SHINOHARA, A. *Development of On-line Solvent Extraction System with Microchips for Heavy Element Chemistry*. *Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences*. 2007, 8(2), 59–62. Dostupné z: <https://doi.org/10.14494/jnrs2000.8.59>
- [90] KRONENBERG, A.; MOHAPATRA, P. K.; KRATZ, J. V.; PFREPPER, G.; PFREPPER, R. *Anion-exchange behavior of Mo and W as homologs of Sg (element 106) in HCl and HNO₃ as well as in mixed HCl-HF and HNO₃-HF solutions*. *Radiochimica Acta*. 2004, 92(7), 395–403. Dostupné z: <https://doi.org/10.1524/ract.92.7.395.35747>
- [91] YOKOKITA, T.; OOE, K.; KASAMATSU, Y.; YOSHIMURA, T.; TAKAHASHI, N.; SHIOHARA, N.; TAKAMIYA, K.; KOMORI, Y.; KIKUTANI, Y.; KINO, A.; SHINOHARA, A. *Solvent extraction using carrier-free radiotracers of Mo and W from HCl and HCl/LiCl solutions into Aliquat 336*. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2014, 303(2), 1091–1094. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3449-7>
- [92] WIERCZINSKI B.; ALSTAD, J.; EBERHARDT, K.; EICHLER, .; GÄGGELER, .; HERRMANN, G.; JOST, D.; NÄHLER, A.; PENSE-MASKOW, M.; REDDY, . V. R.; SKARNEMARK, G.; TRAUTMANN, N.; TÜRLER, A. *Fast On-line Solvent Extraction with the SISAK-3 Centrifuge System as a Test of Chemical Studies of the Elements 105 and 106*. *Radiochimica Acta*. 1995, 69(2), 77–80. Dostupné z: <https://doi.org/10.1524/ract.1995.69.2.77>
- [93] TOYOSHIMA, A.; MITSUKAI, A.; TSUKADA, K.; OOE, K.; HABA, H.; KOMORI, Y.; MURAKAMI, M.; KANEYA, Y.; SATO, D.; ASAI, M.; SATO, T. K.; NAGAME, Y. *Extraction behavior of Mo and W from H₂SO₄ and HF/HCl solutions into toluene with Aliquat336: sulfate and fluoride complex formation of Mo and W towards chemical studies of seaborgium (Sg)*. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2018, 317(1), 421–430. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10967-018-5882-5>
- [94] BARTL, P.; BĚHAL, R.; MATLOCHA, T.; NĚMEC, M.; ŠVÁB, P.; ZACH, V.; BULÍKOVÁ, A.; ŠTURSA, J.; OMTVEDT, J. P.; JOHN, J. *MARGE — a new Modular Robotic Gas-jet target system for chemistry studies with homologues of superheavy elements*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 2023, 1052, 168280. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.nima.2023.168280>
- [95] KRÍŽEK, F.; FERENCZI, J.; MATLOCHA, T.; POSPÍŠIL, J.; PRÍBELI, P.; RASKINA, V.; ISAKOV, A.; ŠTURSA, J.; VAŇÁT, T.; VYSOKÁ, K. *Irradiation setup*

- at the U-120M cyclotron facility*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2018, 894, 87–95. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.nima.2018.03.066>
- [96] VALENTIN, J.; SANTONI, A. *Désintégration de ¹⁷⁶W*. Journal de Physique. 1963, 24(11), 853–854. Dostupné z: <https://doi.org/10.1051/jphys:019630024011085300>
- [97] OBRUSNÍK, I.; KUČERA, J. *The digital methods of peak area computation and detection limit in gamma-ray spectrometry*. Radiochem Radioanal Letters. 1978, 32(3-4), 149-160.
- [98] DE FELICE, P.; JEROME, S.; PETRUCCI, A. *Practical implementation of ISO 11929: 2010*. Applied Radiation and Isotopes. 2017, 126, 256–262. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2017.02.004>
- [99] OOE, K.; YAHAGI, W.; KOMORI, Y.; FUJISAWA, H.; TAKAYAMA, R.; KIKUNAGA, H.; YOSHIMURA, T.; TAKAHASHI, N.; HABA, H.; KUDOU, Y.; EZAKI, Y.; SHINOHARA, A. *Extraction behavior of carrier-free and macro amounts of molybdenum and tungsten from HCl solution*. Proceedings in Radiochemistry. 2010, 1(1), 127–129. Dostupné z: <https://doi.org/10.1524/rcpr.2011.0023>