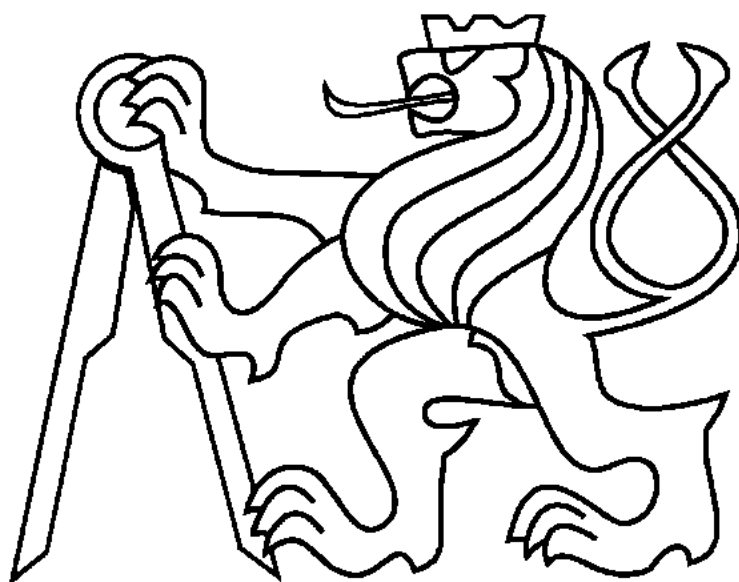


České vysoké učení technické v Praze

Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

Katedra jaderné chemie

Studium extrakce stroncia pomocí crown-etheru



Diplomová práce

Autor: Bc. Jan Houzar

Vedoucí práce: Ing. Kateřina Čubová, Ph.D.

Konzultantka: Ing. Miroslava Semelová, Ph.D.

2023

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Houzar** Jméno: **Jan** Osobní číslo: **486355**
Fakulta/ústav: **Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská**
Zadávací katedra/ústav: **Katedra jaderné chemie**
Studijní program: **Jaderná chemie**

II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

Studium extrakce stroncia pomocí crown-etheru

Název diplomové práce anglicky:

Study of strontium extraction with crown-ether

Pokyny pro vypracování:

1. Literární rešerše zaměřená na extrakční mechanismus separace Sr
2. Studium vlivu různých podmínek na extrakci Sr pomocí crown etheru do ILs
3. Navržení extrakčního mechanismu na základě experimentálních poznatků
4. Sepsání diplomové práce

Seznam doporučené literatury:

1. Shehata F A (1994) Extraction of strontium from nitric acid solutions by selected crown ethers. J Radioanal Nucl Chem 185 (2): 411–417 DOI 10.1007/BF02041312
2. Dai S, Ju Y H, Barnes C E (1999) Solvent extraction of strontium nitrate by a crown ether using room-temperature ionic liquids. J Chem Soc, Dalton Trans, 1201–1202 DOI 10.1039/A809672D
3. Visser A E, Swatloski R P, Reichert W M, Griffin S T, Rogers R D (2000) Traditional Extractants in Nontraditional Solvents: Groups 1 and 2 Extraction by Crown Ethers in Room-Temperature Ionic Liquids. Ind Eng Chem Res 39(10): 3596–3604 DOI 10.1021/ie000426m.
4. Dietz M L, Dzielawa J A (2001) Ion-exchange as a mode of cation transfer into room-temperature ionic liquids containing crown ethers: implications for the 'greenness' of ionic liquids as diluents in liquid-liquid extraction. In Chemical communications (Cambridge, England) (20): 2124–2125 DOI: 10.1039/b104349h.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) diplomové práce:

Ing. Kateřina Čubová, Ph.D. katedra jaderné chemie FJFI

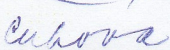
Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) diplomové práce:

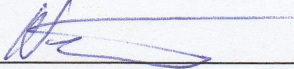
Ing. Miroslava Semelová, Ph.D. katedra jaderné chemie FJFI

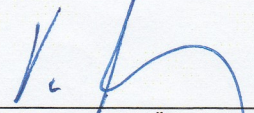
Datum zadání diplomové práce: **20.10.2022**

Termín odevzdání diplomové práce: **03.05.2023**

Platnost zadání diplomové práce: **20.10.2024**


Ing. Kateřina Čubová, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce


podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

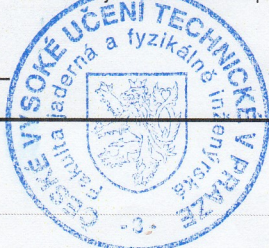

doc. Ing. Václav Čuba, Ph.D.
podpis děkana(ky)

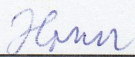
III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Diplomant bere na vědomí, že je povinen vypracovat diplomovou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v diplomové práci.

29-10-2022

Datum převzetí zadání




Podpis studenta

Poděkování

Děkuji především mé školitelce, Ing. Kateřině Čubové, Ph.D., a konzultantce, Ing. Miroslavě Semelové, Ph.D., za vedení mé práce a za obrovskou trpělivost, vstřícnost a ochotu. Dále děkuji doc. Ing. Mojmíru Němcovi, Ph.D., a Ing. Pavlu Bartlovi, Ph.D., za cenné rady a návrhy.

Jan Houzar

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně, a uvedl veškeré použité zdroje v přiloženém seznamu literatury.

V Praze dne 2. 8. 2023



.....
Jan Houzar

Název práce: **Studium extrakce stroncia pomocí crown-etheru**

Autor: Jan Houzar

Obor: Jaderná chemie

Druh práce: Diplomová práce

Vedoucí práce: Ing. Kateřina Čubová, Ph.D.
Katedra Jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská,
České vysoké učení technické v Praze

Konzultantka: Ing. Miroslava Semelová, Ph.D.
Katedra Jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská,
České vysoké učení technické v Praze

Abstrakt: Během provozu jaderného zařízení vzniká relativně velké množství radioaktivního odpadu, ve kterém hrají významnou roli štěpné produkty. Jedním z nejvýznamnějších štěpných produktů je ^{90}Sr . Velice účinnými a hojně používanými extrakčními činidly pro separaci stroncia z kyselých roztoků jsou crown ethery. V poslední době je problematice separace stroncia věnována relativně velká pozornost v souvislosti s možným použitím iontových kapalin. Z tohoto důvodu je i tato práce zaměřena na studium extrakce stroncia pomocí crown etherů do iontových kapalin. V předchozí studii, na kterou tato práce navazuje, byla do tohoto systému potvrzena vysoká účinnost extrakce stroncia. V rámci této práce byl sledován a popsán vliv několika extrakčních parametrů se zaměřením na mechanismy přechodu stroncia do organické fáze. Bylo zjištěno, že při extrakci do iontových kapalin dochází ke změně extrakčního mechanismu s koncentrací kyseliny ve vodné fázi. Na převažujícím mechanismu je také závislý vliv ostatních kationtů na extrakci stroncia. Dále je popsán vliv koncentrace stroncia, extrakčního činidla a aniontu použité minerální kyseliny a srovnání různých iontových kapalin na bázi imidazolu s chloroformem a benzenem, jakožto zástupci běžných organických rozpouštědel.

Klíčová slova: Stroncium, kapalinová extrakce, iontové kapaliny, crown ethery

Title: **Study of strontium extraction with crown-ether**

Author: Jan Houzar

Abstract: During the operation of a nuclear facility, a relatively large amount of radioactive waste is produced, in which fission products play an important role. One of the most important fission products is ^{90}Sr . Efficient and widely used extraction agents for the separation of strontium from acidic solutions are crown ethers. Recently, the application of ionic liquids in strontium separation has been studied extensively. For this reason, present work is focused on the study of liquid-liquid extraction of strontium into ionic liquids using crown ethers. The high efficiency of strontium extraction into this system was already confirmed in the previous study. In this work, the effect of several extraction parameters is studied and discussed with the focus on the mechanisms of strontium extraction. It was found that the extraction mechanism changes with the concentration of HNO_3 in the aqueous phase during the extraction of strontium into ionic liquids. The influence of other cations on strontium extraction also depends on the prevailing mechanism. Furthermore, a comparison of various imidazolium-based ionic liquids with chloroform and benzene is given, as well as the effect of the concentration of strontium, the extraction agent and the anion of the acid used.

Key words: Strontium, liquid-liquid extraction, ionic liquids, crown ethers

Obsah

1	Úvod	1
2	Iontové kapaliny	3
2.1	Vlastnosti iontových kapalin	3
2.2	Historie a aplikace iontových kapalin	8
3	Stroncium	12
4	Kapalinová extrakce stroncia	16
4.1	Extrakce do běžných organických rozpouštědel	16
4.2	Extrakce do iontových kapalin	19
5	Experimentální část	24
5.1	Použité přístroje, pomůcky a chemikálie	24
5.1.1	Přístroje a pomůcky	24
5.1.2	Chemikálie	24
5.2	Použitá metodika	25
5.2.1	Příprava vodné a organické fáze	25
5.2.2	Kapalinová extrakce stroncia	26
5.2.2.1	Kapalinová extrakce bez ekvilibrace fází	26
5.2.2.2	Kapalinová extrakce s ekvilibrací fází	26
5.2.3	Statistické zpracování výsledků a stanovení D_{\min} a D_{\max}	27
6	Výsledky a diskuse	28
6.1	Kinetika extrakce	28
6.2	Vliv koncentrace stroncia ve vodné fázi	32
6.3	Vliv koncentrace extrakčního činidla	34
6.4	Vliv organického rozpouštědla	36
6.5	Vliv aniontu minerální kyseliny	40
6.5.1	Vliv aniontu minerální kyseliny na extrakci do VOCs	40
6.5.2	Vliv aniontu minerální kyseliny na extrakci do iontových kapalin	43
6.6	Vliv přítomnosti interferujících kationtů	46
7	Závěr	52
8	Seznam použitých zkratk	55
9	Reference	56

1 Úvod

Jaderná energetika je při současné situaci jednou z klíčových technologií pro zajištění stabilních dodávek elektřiny z nízkoemisního zdroje. Její provoz je nicméně mj. zatížen produkcí radioaktivního odpadu sestávajícího ze štěpných a aktivačních produktů a transuranových prvků. Z hlediska radiační zátěže jsou v krátkodobém a střednědobém horizontu nejvýznamnější štěpné produkty. Jedním z nejdůležitějších štěpných produktů je se svým cca 30letým poločasem a vysokým štěpným výtěžkem ^{90}Sr . To se společně s ostatními štěpnými produkty dostává netěsnostmi v palivových souborech do celého primárního okruhu, čímž dochází k jeho kontaminaci.

Radioaktivními odpady z provozu jaderných zařízení jsou, z hlediska radiační zátěže, primárně vyhořelé jaderné palivo a kontaminované části primárního okruhu. Z důvodu snížení radiační zátěže a objemu těchto odpadů a možné aplikace některých radionuklidů je v některých případech žádoucí vybrané radionuklidy separovat. V posledních letech je v oblasti separace radionuklidů věnována relativně velká pozornost využití iontových kapalin.

Iontové kapaliny jsou, jak již název napovídá, skupinou látek iontové povahy, která se vyznačuje některými unikátními vlastnostmi. To je odlišuje od běžně používaných těkavých organických látek, které jsou v současnosti v mnohých separačních postupech používány. V kontextu celosvětové snahy o snížení ekologických dopadů lidské činnosti by tak iontové kapaliny mohly být vhodnou náhradou právě za tyto těkavé organické látky. Jednou ze základních separačních metod, ve kterých je zkoumána možnost aplikace iontových kapalin, je kapalinová extrakce.

Tato práce je součástí širšího výzkumu na Katedře jaderné chemie Fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské ČVUT v Praze, který je zaměřen na separaci vybraných štěpných a aktivačních produktů metodou kapalinové extrakce do iontových kapalin. Přímo pak tato práce navazuje na bakalářskou práci s názvem "Studium extrakce vybraných radionuklidů z dekontaminačních roztoků do iontových kapalin" a výzkumný úkol s názvem "Separace štěpných produktů ze simulantů dekontaminačních roztoků" [1,2]. Ve druhé jmenované základní studii byla potvrzena možnost aplikace iontových kapalin v oblasti kapalinové extrakce stroncia a sledován vliv vybraných extrakčních parametrů. Na základě získaných poznatků byl extrakčním činidlem zvoleným pro tuto práci dicyklohexano-18-crown-6, pro který bylo dosaženo nejlepších výsledků.

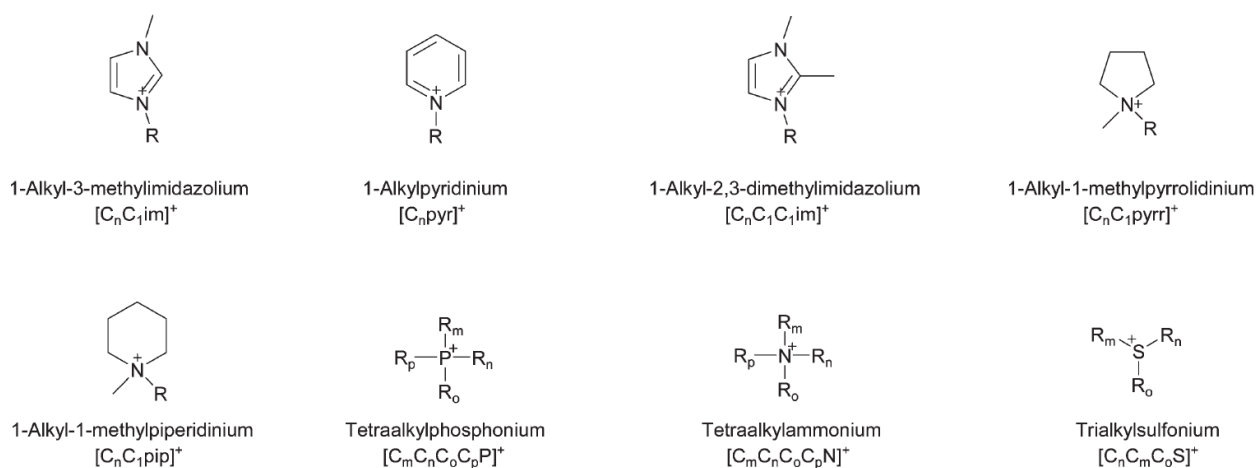
Část pozorovaných trendů zároveň nebyla v rámci předchozí práce spolehlivě vysvětlena. Z toho důvodu je tato práce zaměřena na detailnější studii vybraných vlivů a ověření předpokládaných mechanismů. Teoretická část je věnována popisu vlastností a možnému využití iontových kapalin, popisu chemického chování stroncia a především rešerši v oblasti mechanismu extrakce stroncia do iontových kapalin. V experimentální části této práce jsou prezentovány dosažené výsledky a v rámci interpretace jejich souvislost s předpokládanými extrakčními mechanismy.

2 Iontové kapaliny

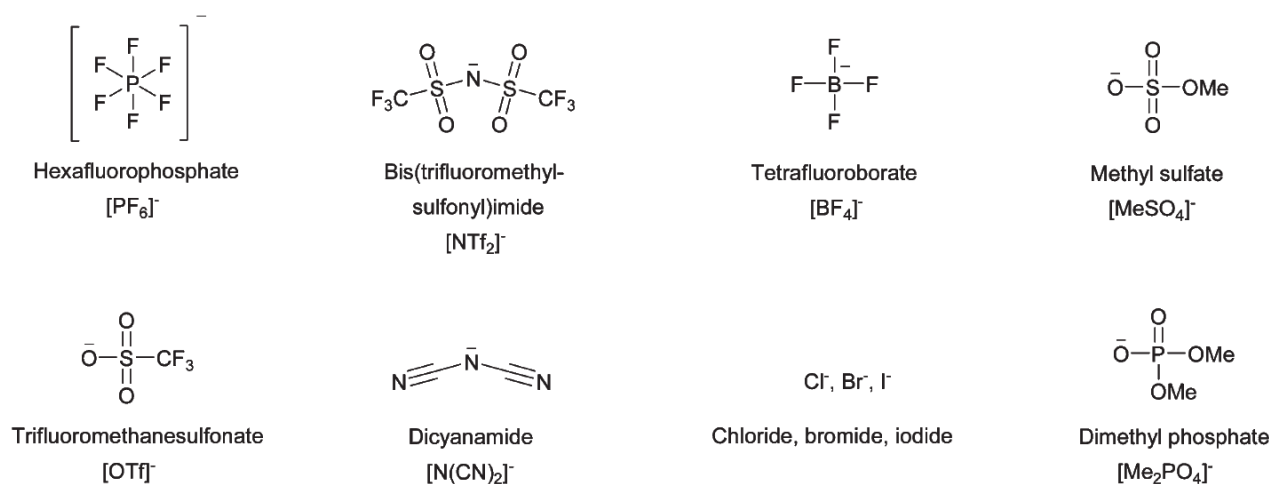
2.1 Vlastnosti iontových kapalin

Iontové kapaliny (ILs) jsou obvykle definovány jako látky iontové struktury, jejichž teplota tání je nižší než 100 °C [3,4]. Největší pozornost je věnována tzv. room-temperature ionic liquids (RTILs), tzn. iontovým kapalinám kapalným za laboratorní teploty [3,5]. ILs jsou tedy látky skládající se z volných iontů, které lze, na rozdíl od běžných iontových sloučenin, např. NaCl, zkapalnit při relativně nízké teplotě [6]. Tato vlastnost je dána použitím objemných iontů s delokalizovaným nábojem. Vzájemné přitažlivé síly mezi těmito ionty jsou příliš malé na jejich udržení v krystalové mřížce i při laboratorní, příp. lehce zvýšené teplotě [7,8].

Nejběžnější kationty a anionty jsou zobrazeny na Obr. 1 a 2 [9]. Kationty ILs jsou téměř výhradně organické povahy, nejčastěji terciární nebo kvartérní aminy a fosfiny nebo terciární thioly. Nejpoužívanějšími a nejprostudovanějšími jsou ILs obsahující kation na bázi imidazolu, 1-alkyl-3-methyl-imidazolium, zkráceně $[C_nC_1im]^+$ nebo $[C_nmim]^+$ [8,10,11]. Používané anionty jsou jak anorganické (obvykle hydrofilní ILs), tak organické (obvykle hydrofobní ILs) povahy. Volba vhodných iontů je důležitá nejenom z důvodu zajištění nízké teploty tání, ale také určuje fyzikálně-chemické vlastnosti IL. Vzhledem k velkému množství možných iontů, a ještě většímu množství jejich kombinací, lze syntetizovat širokou paletu ILs s rozdílnými vlastnostmi. Z tohoto důvodu bývají ILs označovány termínem "designer solvents" [6,12].



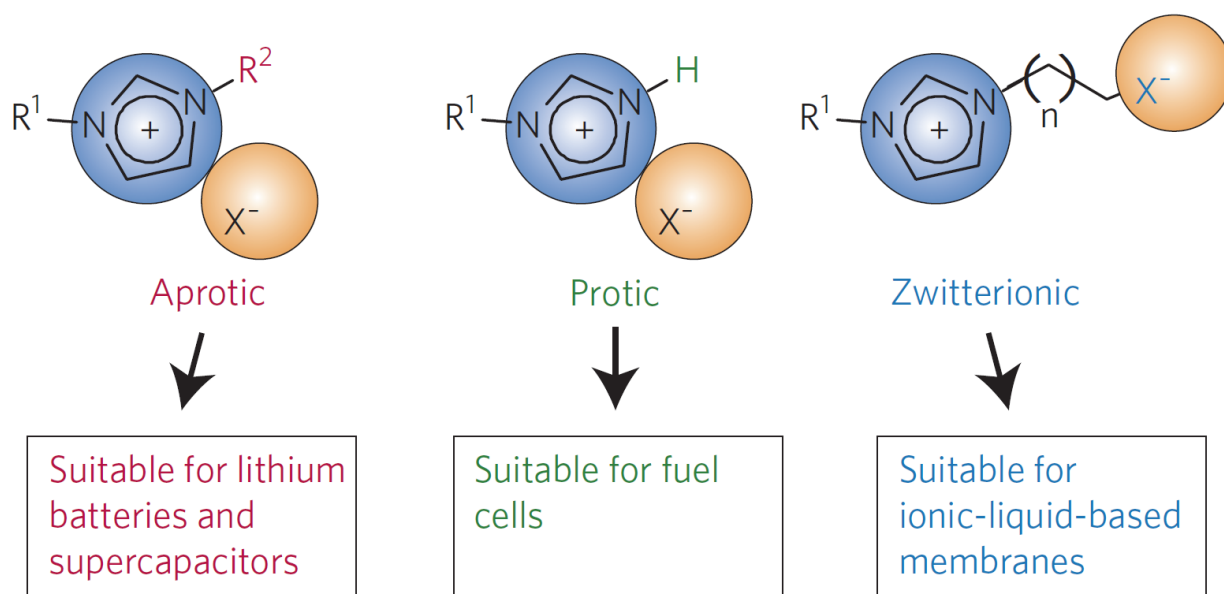
Obr. 1: Nejčastěji používané kationty ILs, převzato z [9]



Obr. 2: Nejčastěji používané anionty ILs, převzato z [9]

Mezi nejvýznamnější vlastnosti ILs, které je odlišují od běžně používaných organických rozpouštědel (VOCs) i vodných roztoků, patří především téměř nulová tenze par, vysoká tepelná a radiační stabilita, nehořlavost a široké elektrochemické okno [6,13–17]. Pro potenciální aplikace je také důležitá jejich iontová povaha, která umožňuje průběh chemických reakcí a mechanismů, které v případě molekulárních rozpouštědel nemohou probíhat [18,19].

ILs lze na základě struktury rozdělit do třech skupin lišících se svými vlastnostmi [4,20]. Princip tohoto rozdělení je znázorněn na Obr. 3 [20]. Většina ILs, včetně těch tvořených kationty a anionty na Obr. 1 a 2, spadá do kategorie **aprotických** ILs [21,22]. Ty se skládají z volných iontů, a zároveň nenesou odštěpitelný (kyselý) proton [14]. Oproti tomu **protické** ILs obsahují kation s odštěpitelným protonem, což ovlivňuje především jejich solvatační vlastnosti a těkavost [4,14]. Takovými kationty jsou např. $[\text{C}_n\text{Him}]^+$ nebo $[\text{C}_m\text{C}_n\text{C}_o\text{HN}]^+$, jejichž struktura je analogická příslušným kationtům na Obr. 1 s jedním postranním řetězcem nahrazeným atomem vodíku [21–23]. Třetí, relativně vzácnou a málo prostudovanou skupinou jsou ILs sestávající z jedné molekuly ve formě tzv. zwitteriontu (odtud anglický termín **zwitterionic** ILs) [20,24,25]. Z důvodu odlišných vlastností se jednotlivé skupiny liší ve svém potenciálním využití [20].



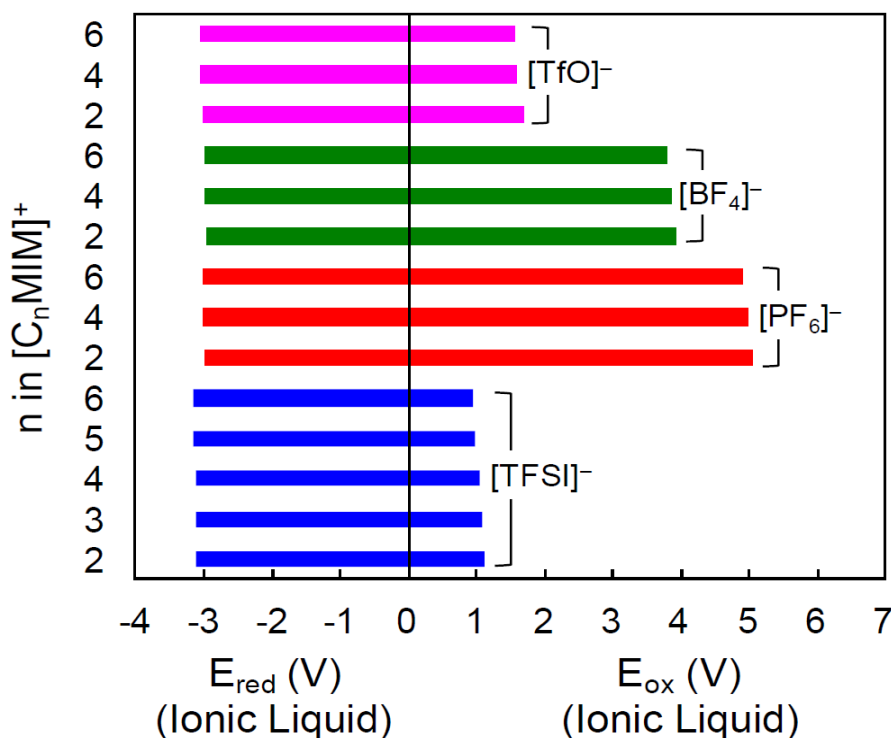
Obr. 3: Rozdělení ILs na základě jejich struktury, převzato z [20]

Jednou ze základních vlastností, kterou se ILs odlišují od VOCs je jejich **netěkavost** [6,12]. I v rámci samotných ILs lze ovšem nalézt významné rozdíly. Zatímco pro aprotické ILs je udávána téměř nulová tenze par, a tudíž jsou považovány za skutečně netěkavé, v případě protických ILs je situace odlišná [14]. Pro mnoho protických ILs byla zdokumentována teplota varu pohybující se v rozsahu 100–300 °C [22,26]. I tyto ILs jsou nicméně stále výrazně méně těkavé než většina VOCs. Nízká těkavost je důležitou vlastností v mnoha potenciálních aplikacích, např. v prostředí o sníženém tlaku.

Další důležitou vlastností ILs je jejich **tepelná stabilita**, tzn. tepelné rozmezí jejich použitelnosti. Spodní hranice tohoto rozsahu je typicky dána teplotou tání. Ta se pro většinou ILs na bázi imidazolu pohybuje od -75 °C do 50 °C [11]. Horní hranice rozmezí použitelnosti je obvykle dána teplotou varu (pro protické ILs) nebo rozkladnou teplotou (pro aprotické ILs) [27]. Teplota, při níž dochází k rozkladu, je pro většinu používaných aprotických ILs vyšší než 200 °C [5,28]. Některé ILs, např. na bázi imidazolu, vykazují tepelnou stabilitu až do cca 400 °C [27,29]. Pro většinu radiochemických aplikací je kromě tepelné stability důležitá také **radiační stabilita** ILs. Ta je obvykle vyšší než pro většinu VOCs [15,30]. Výzkumná skupina Ha *et al.* udává méně než 1 % radiolytických produktů vzniklých ozářením několika ILs na bázi imidazolu dávkou 400 kGy [15]. V případě směsi TBP v kerosenu činil podíl radiolytických produktů za stejných podmínek cca 15 %. Skupina Yuan *et al.* pozorovala snížení procenta extrakce stroncia do roztoku dicyklohexano-18-crown-6 v [C₄mim][PF₆] z 93,8 na 83,1 % pro dávku 550 kGy [31].

Pro většinu potenciálních aplikací ILs jsou důležité jejich **hustota** a **viskozita**. Většina ILs se vyznačuje vyšší hustotou než voda [32]. Ta se pro nejčastěji používané ILs pohybuje v rozsahu $0,98\text{--}1,50\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [33]. Hustota $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$, která byla v experimentální části této práce nejvíce používanou IL, činí při standardním tlaku a teplotě $20\text{ }^\circ\text{C}$ $1,44\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [34]. Také viskozita ILs je obvykle vyšší než v případě vody a VOCs [32]. Zatímco viskozita $[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$ dosahuje za atmosférického tlaku a teploty 25°C hodnoty $68\text{ mPa}\cdot\text{s}$, u vody, resp. ethanolu je to za stejných podmínek $0,89$, resp. $1,07\text{ mPa}\cdot\text{s}$ [35,36]. Viskozita ILs obecně roste s rostoucí velikostí jednotlivých iontů a klesá s rostoucí teplotou [32,36].

Širokou oblastí potenciálních aplikací ILs jsou elektrochemické procesy. Pro ty je jednou z nejdůležitějších vlastností ILs **velikost elektrochemického okna**, neboli rozsah napětí, ve kterém nedochází k jejich oxidaci ani redukcí [37]. Zatímco velikost elektrochemického okna destilované vody činí $1,23\text{ V}$ [38], u ILs se pohybuje v oblasti $3\text{--}8\text{ V}$ [16,39]. Velikost elektrochemického okna některých ILs na bázi imidazolu je zobrazena na Obr. 4 [39]. Pravděpodobně nepoužívanější skupina ILs, $[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$, se vyznačuje elektrochemickým oknem od cca $-3,1$ do cca $1,0\text{--}1,1\text{ V}$ [39]. Hranice napětí, při které dochází k redukcí (dolní hranice) je u ILs dána kationtem, kdežto hranice, při které dochází k oxidaci (horní hranice) závisí na použitém aniontu [16].

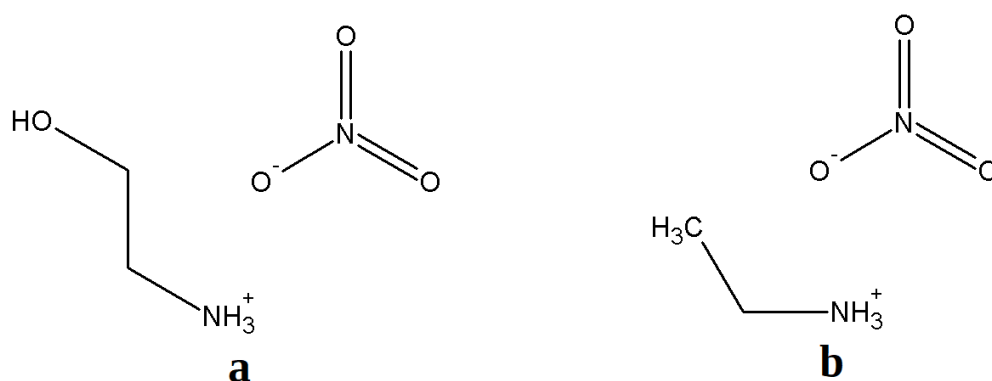


Obr. 4: Velikost elektrochemického okna některých ILs na bázi imidazolu, $[\text{TFSI}]^- = [\text{NTf}_2]$, převzato z [39]

V závislosti na použitých iontech lze kromě rozdílných parametrů pozorovat i odlišné fyzikálně-chemické chování ILs. To je dobře patrné např. na **hydrofobicitě** jednotlivých ILs. Ta je ve většině případů dána především zvoleným aniontem, jelikož většina používaných kationtů je organické povahy [40,41]. Zatímco ILs obsahující anorganické anionty, především Cl^- , Br^- a I^- , jsou s vodou obvykle dobře mísitelné, v některých případech i neomezeně, hydrofobní organické anionty, jako např. $[\text{NTf}_2]^-$, tvoří zpravidla silně hydrofobní ILs [41,42]. I tyto silně hydrofobní ILs jsou nicméně s vodou v malé míře mísitelné. V případě ILs na bázi imidazolu se zmíněným hydrofobním aniontem, $[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$, roste hydrofobicita s rostoucí délkou postranního řetězce imidazoliového kationtu [19]. Většina hydrofobních ILs je pak dobře mísitelná s celou řadou nepolárních organických rozpouštědel [43,44].

2.2 Historie a aplikace iontových kapalin

Historie ILs sahá až do druhé poloviny 19. století, kdy byly zdokumentovány přípravy prvních nízkotajících organických solí [45–47]. Např. v roce 1888 byl skupinou Gabriel *et al.* připraven ethanolationium nitrát, $[\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3][\text{NO}_3]$, jehož struktura je zobrazena na Obr. 5a, s teplotou tání v rozmezí 52–55 °C [47]. Objev a příprava první stabilní iontové kapaliny jsou nicméně připisovány Paulu Waldenovi [48,49]. Ten v roce 1914 připravil ethylationium nitrát, $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3][\text{NO}_3]$, viz Obr. 5b. $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3][\text{NO}_3]$, jehož teplota tání byla stanovena na 12–14 °C, lze zároveň považovat za první protickou RTIL [48,50].



Obr. 5: Struktura ethanolationium nitrátu (a) a ethylationium nitrátu (b)

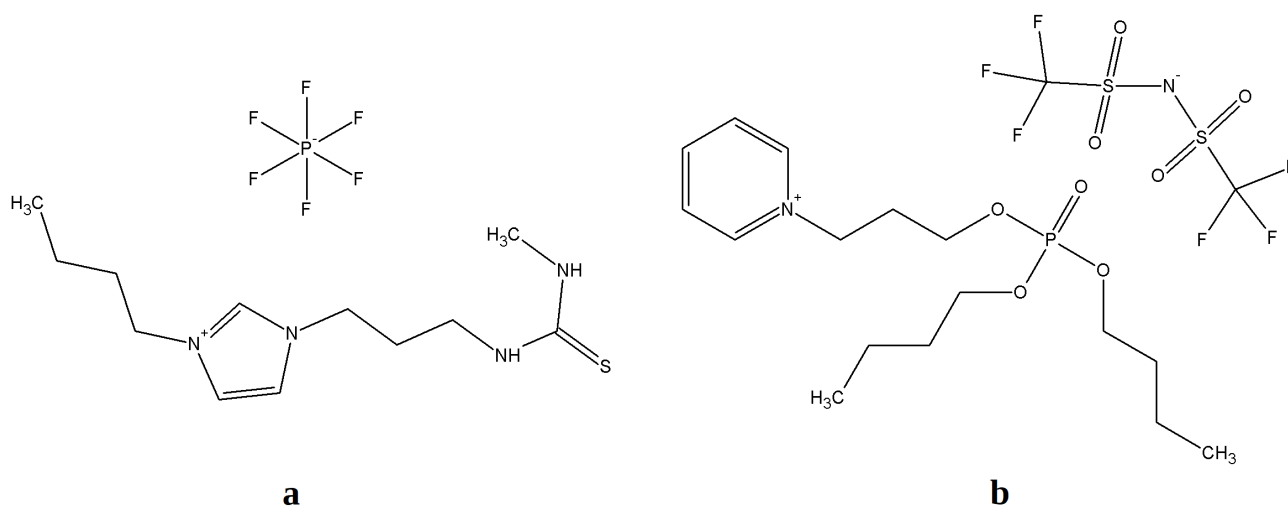
I přes velký význam tohoto objevu byla v následujících desetiletích ILs věnována relativně malá pozornost. V roce 1951 byl poprvé použit termín "iontová kapalina" [45,51]. Větší pozornosti se ILs dostalo až po roce 1982, kdy byla skupinou Wilkes *et al.* připravena série ILs na bázi imidazolu s aniontem $[\text{AlCl}_4]^-$ [5,45,52]. Tyto ILs již vykazovaly podobné vlastnosti těm popsaným v Kap. 2.1, jejich nevýhodou ovšem byla nestabilita ve vodném prostředí [17,52]. Při práci s nimi tedy bylo nutné zajistit prostředí bez vzdušné vlhkosti.

Tento nedostatek byl odstraněn toutéž výzkumnou skupinou v roce 1992 se syntézou ILs na bázi imidazolu s anionty $[\text{CH}_3\text{CO}_2]^-$, $[\text{NO}_3]^-$ a $[\text{BF}_4]^-$ [17]. Tyto na vzduchu a ve vodném prostředí stabilní ILs odstartovali současnou éru výzkumu na poli syntézy a aplikace ILs [49]. ILs obsahující dnes hojně používaný anion $[\text{NTf}_2]^-$ byly poprvé syntetizovány skupinou Bonhôte *et al.* v roce 1996 [53].

I přesto, že do zmíněného roku 1992 byla většina výzkumu zaměřena na přípravu stabilních ILs, které by sloužily jako náhrada za VOCs, se ještě před dosažením tohoto milníku začaly objevovat

první pokusy o přímé zapojení ILs do probíhajících chemických procesů. Již v roce 1986 tak skupina Wilkes *et al.* úspěšně provedla sérii Friedel-Craftsových reakcí, kde $[C_2mim][AlCl_4]$ sloužila jako rozpouštědlo, a zároveň jako katalyzátor [54,55]. Podobné aplikace "klasických" ILs jsou nicméně omezené reaktivitou použitých iontů. Na přelomu tisíciletí se začínají objevovat studie zabývající se syntézou ILs obsahujících funkční skupiny vhodné pro konkrétní aplikaci [56,57]. V roce 2000 byl pro takové ILs zaveden název "task-specific ionic liquids" (TSILs) [50]. Na Obr. 6a je zobrazena struktura jedné z TSILs použitých v pilotní studii skupiny Visser *et al.* zabývající se extrakcí Hg^{2+} a Cd^{2+} iontů [56].

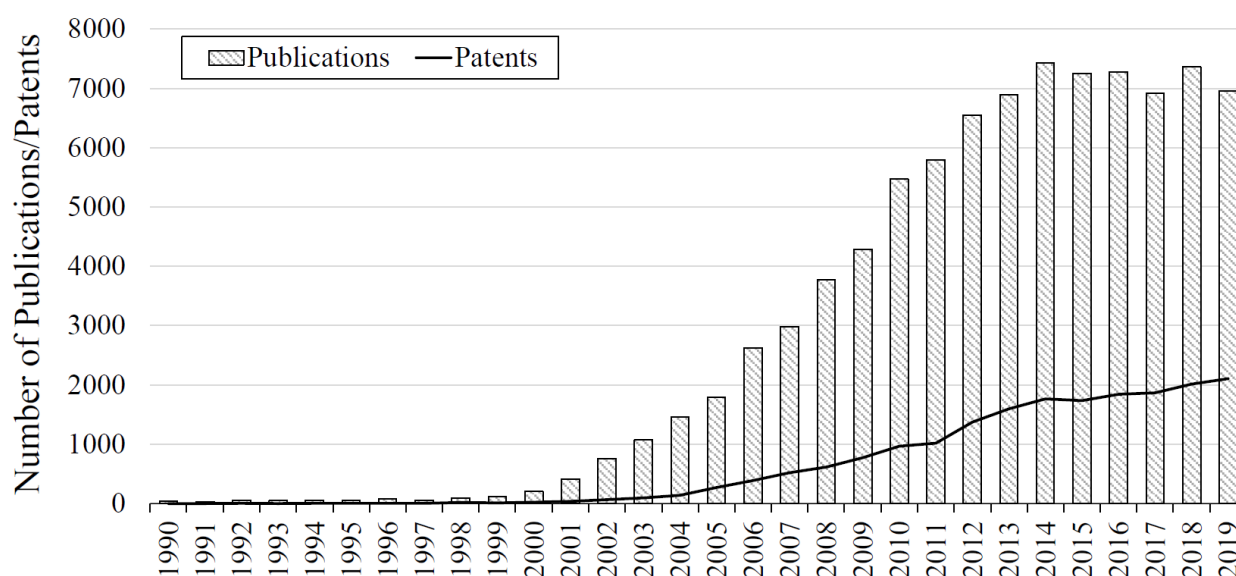
V následujících letech se objevuje značné množství prací zaměřených na syntézu TSILs, především pro separační aplikace a chemické syntézy [55]. Např. v roce 2002 byla skupinou Davis *et al.* syntetizována TSIL na bázi imidazolu schopná zachytu vzdušného CO_2 [58]. Skupina Li *et al.* úspěšně provedla syntézu TSIL, jejíž struktura je zobrazena na Obr. 6b, schopné kvantitativní extrakce uranylového iontu [59]. Dále byly TSILs úspěšně testovány např. pro extrakci lanthanoidů [60], sorpci amoniaku [61] nebo jako katalyzátory v organických syntézách [62].



Obr. 6: Struktura TSILs pro extrakci Hg^{2+} a Cd^{2+} iontů (a) [56], resp. UO_2^{2+} iontů (b) [59]

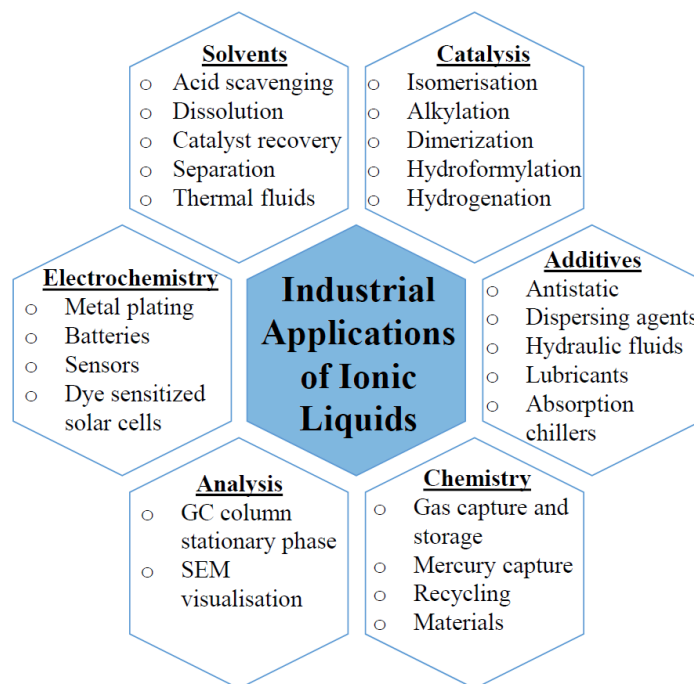
Současně s rozvojem TSILs v oblasti potenciálních průmyslových aplikací se objevují studie zabývající se syntézou TSILs na bázi biomolekul [63]. První takovou TSIL syntetizovala skupina skupina Davis *et al.* již v roce 1998 [64]. Hlavní myšlenkou výzkumu v této oblasti je použití ILs ve farmaceutickém průmyslu [8,50,65]. V souvislosti se současnými celosvětovými ekologickými snahami je také důležitá jejich potenciální lepší rozložitelnost [66]. V současné době je problematice využití ILs ve farmaceutickém průmyslu věnována relativně velká pozornost [66,67].

I přes výše popsané úspěchy v oblasti syntézy a použití TSILs však výzkumu na poli ILs i jejich průmyslovým aplikacím stále dominují ty neobsahující specifické funkční skupiny vyvíjené ke konkrétnímu účelu [6,68]. Důvodem je především velká prostudovanost těchto "klasických" ILs oproti TSILs a větší rozsah jejich použití [68]. Jak již bylo zmíněno, od roku 1982 došlo k prudkému nárůstu publikací věnujícím se problematice ILs. Na Obr. 7 je pro ilustraci zobrazen vývoj počtu publikovaných prací a zaregistrovaných patentů týkajících se ILs od roku 1996 do roku 2019 [6]. Dostupné zdroje udávají do roku 2020 celkově cca 90 000 publikací a 20 000 patentů [6,68].



Obr. 7: Vývoj počtu publikovaných prací a zaregistrovaných patentů týkajících se ILs v letech 1996–2019 dle databáze SciFinder™, převzato z [6]

Zatímco počty publikací dosahují každoročně vyšších jednotek tisíc, použití ILs v komerční a průmyslové sféře je stále velmi omezené. Do roku 2020 bylo zdokumentováno 57 komerčních aplikací, přičemž společně s procesy chráněnými obchodním tajemstvím hovoří odhady o cca 100 aplikacích [68]. Prvním komerčním použitím ILs byla katalýza izomerizace 3,4-epoxybutanu na 2,5-dihydrofuran v letech 1996–2004 [6,69]. Od té doby došlo k aplikaci ILs v několika oblastech průmyslu, jak je ilustrováno na Obr. 8 [6].



Obr. 8: Oblasti průmyslových aplikací ILs, převzato z [6]

Historicky byla ILs věnována největší pozornost v elektrochemii [12]. Příkladem může být použití ILs jako elektrolytu v Li-ion bateriích firmou NOHMs Technologies, čímž došlo ke zvýšení životnosti těchto baterií o 400 % [6,70]. Další relativně širokou oblastí aplikací ILs je katalýza. Kromě již výše zmíněné izomerace lze uvést např. proces ISOALKY Technology, jehož podstatou je uplatnění ILs s aniontem na bázi chloridu hlinitého jako katalyzátoru při zpracování ropy pro přípravu pohonných hmot [68].

Nejvýznamnější oblastí aplikace ILs je níméně jejich použití jako rozpouštědla [8]. Díky jejich unikátním vlastnostem uvedeným v Kap. 2.1 jsou v mnoha případech vhodnou náhradou za VOCs [12]. Firma Ioniqa Technologies úspěšně implementovala ILs jakožto rozpouštědlo pro recyklaci použitých PET materiálů [6,71,72]. Velká pozornost je ILs věnována také v oblasti kapalinové extrakce. Nahrazením VOCs iontovými kapalinami bylo dosaženo zlepšení extrakční účinnosti např. v případě extrakce kobaltu, lithia nebo uranu [73–75]. Zvýšení účinnosti extrakce stroncia použitím ILs jako rozpouštědla bylo poprvé pozorováno v roce 1999 skupinou Dai *et al.* [76].

3 Stroncium

Stroncium je prvek s atomovým číslem 38. Přírodní izotopická směs obsahuje čtyři stabilní izotopy s hmotnostními čísly 84, 86, 87 a 88, přičemž nejzastoupenějším je ^{88}Sr (cca 82 %) [77–79]. Z uměle připravených izotopů jsou významné ^{85}Sr a ^{89}Sr s poločasy 64,8 d, resp. 50,6 d, které jsou využívány pro lékařské a výzkumné účely [77,80,81]. ^{85}Sr , přeměňující se elektronovým záchytem, emituje γ fotony s energií 514 keV, zatímco ^{89}Sr je β^- zářič s $E_{\beta,\text{max}} = 1,501$ MeV [77]. Nejvýznamnějším antropogenním radionuklidem, a zároveň nejdéle žijícím radioizotopem stroncia, je ^{90}Sr s poločasem 28,9 r [77,79].

^{90}Sr je radionuklid vznikající během štěpení ^{235}U s kumulativním štěpným výtěžkem 5,7 % [77]. Jedná se o β^- zářič s $E_{\beta,\text{max}} = 546$ keV, přeměňující se na ^{90}Y , které je též β^- zářičem, ovšem s výrazně vyšší energií emitovaných elektronů ($E_{\beta,\text{max}} = 2,278$ MeV) a poločasem 64 h [77]. Produktem přeměny ^{90}Y je stabilní ^{90}Zr . ^{90}Sr je společně s ^{137}Cs nejvýznamnějším radionuklidem z hlediska aktivity vyhořelého jaderného paliva v období cca 20–200 let od ukončení ozařování [82].

Stroncium je prvek II. A skupiny periodické tabulky, čemuž odpovídají jeho chemické vlastnosti. Ve sloučeninách se stroncium vyskytuje téměř výhradně v oxidačním stavu +II [79]. Ve vodném prostředí se nachází ve formě solvatovaného strontnatého kationtu, jehož primární solvatační obal je tvořen osmi molekulami vody, a který podléhá hydrolyze až při velmi zásaditém pH [83]. Některé jednoduché anorganické sloučeniny stroncia jsou ve vodě relativně dobře rozpustné, jako např. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ nebo SrCl_2 a SrBr_2 , naopak špatně rozpustné sloučeniny tvoří stroncium např. s uhličitany nebo síranovými anionty [78,79].

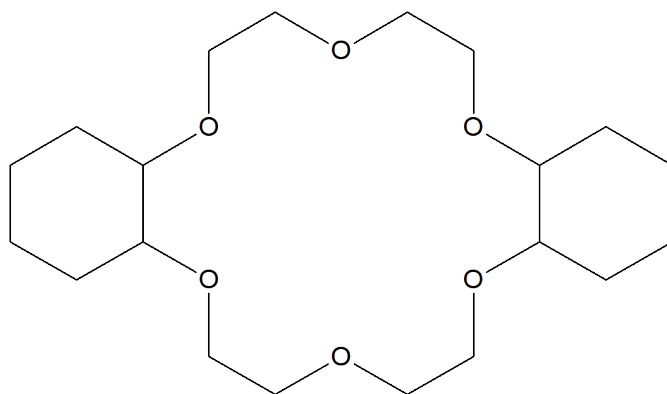
Ačkoliv se stroncium v přítomnosti dusičnanových aniontů nesráží, tvoří v tomto prostředí komplex $[\text{Sr}\cdot\text{NO}_3]^+$, jehož konstanta stability nabývá hodnoty přibližně 3,5 [78]. Obdobně, nicméně s výrazně nižší konstantou stability ($\beta \approx 0,54$), vzniká v přítomnosti chloridových iontů $[\text{Sr}\cdot\text{Cl}]^+$ [84,85]. Z běžně používaných anorganických kyselin tvoří stroncium nejsilnější komplex s fosforečnanovým aniontem, PO_4^{3-} [78]. Z analytického hlediska je důležitá tvorba stabilních komplexů s aniontem kyseliny ethylendiamintetraoctové (EDTA) a s polyfosforečnany [78,86]. Pro odstranění radioaktivní kontaminace stronciem je zásadní relativně vysoká stabilita komplexů s kyselinami citronovou a šťavelovou, které jsou běžně využívány v řadě dekontaminačních činidel. Konstanta stability komplexu stroncia s kyselinou šťavelovou činí přibližně 18 [78]. V případě kyseliny citronové nabývá konstanta stability hodnoty cca 800 [78,87,88].

Z hlediska separace je významná tvorba stabilních komplexů stroncia s crown ethery (CEs). Jedná se o cyklické sloučeniny obsahující uhlík, vodík a kyslík, které se vyznačují přítomností volného prostoru, tzv. kavity, ve svém středu. Do této kavity mohou vstupovat některé ionty, čímž dojde, v mnoha případech, ke vzniku stabilního komplexu, který je následně možné vhodnou metodou separovat. Stabilita těchto komplexů je dána primárně velikostí kavity CE a průměrem separovaného iontu [89].

V Tab. 1 jsou uvedeny průměry kavít pro nejčastěji používané CEs a iontové průměry vybraných kationtů. Z této tabulky je patrné, že jedním z nevhodnějších CEs pro separaci stroncia je dicyklohexano-18-crown-6 (DCH18C6), který je v této oblasti historicky nejpoužívanější a nejprostudovanější, a jehož struktura je uvedena na Obr. 9 [90]. V poslední době ovšem bývá nahrazován svým derivátem, 4,4'(5')-di-terc-buthyldicyklohexano-18-crown-6 (DTBDCH18C6), jehož komplex se stronciem je stabilnější [91]. Ten je využíván například v komerčně dostupných variantách Sr Resinu, kolony určené pro extrakční chromatografii stroncia [92–94]. Výsledky některých výzkumných skupin nicméně naznačují nižší radiační stabilitu DTBDCH18C6 oproti DCH18C6 [91,95].

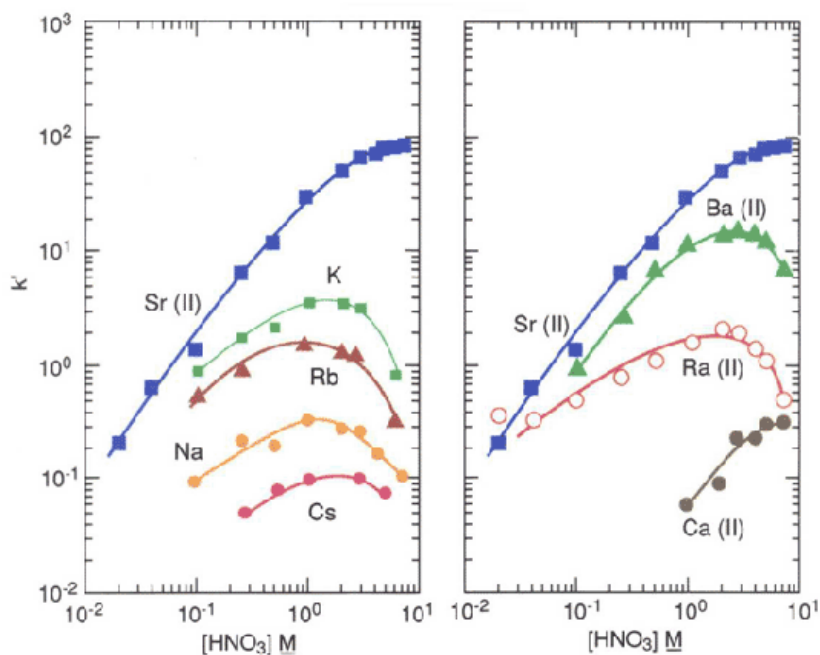
Tab. 1: Průměry kavít vybraných CEs a iontové průměry vybraných kationtů

Crown ether	Průměr kavity [Å]	Kation	Iontový průměr [Å]
14-crown-4	1,2–1,5 [96]	Li ⁺	1,4 [100]
15-crown-5	1,7–2,2 [96]	Na ⁺	1,9 [100]
18-crown-6	2,6–3,2 [96]	Ca ²⁺	2,0 [96]
Dicyklohexano-18-crown-6	2,6–3,2 [97]	Sr ²⁺	2,4 [96]
19-crown-6	3,0–3,5 [98]	Ba ²⁺	2,7 [96]
21-crown-7	3,4–4,3 [96]	K ⁺	2,8 [100]
Dibenzo-24-crown-8	4,5–5,0 [99]	NH ₄ ⁺	2,9 [101]



Obr. 9: Struktura dicyklohexano-18-crown-6 (DCH18C6)

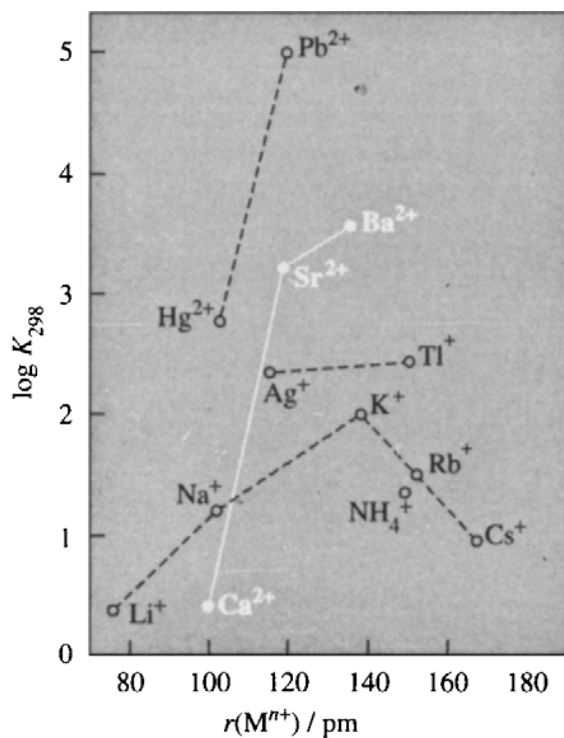
Kromě stroncia mohou tyto CEs tvořit stabilní komplexy i s ostatními kationty vhodné velikosti, např. K^+ nebo Ba^{2+} . Vliv těchto kationtů je patrný z Obr. 10, kde je zobrazena závislost počtu volných objemů kolony do maxima elučního píku, k' , pro jednotlivé kationty na koncentraci HNO_3 pro eluci z Sr Resinu [102]. Tyto kationty tvoří s DCH18C6 (resp. DTBDCH18C6) relativně stabilní komplex, čímž dochází ke kompetici se stronciem, a snižování separačního výtěžku stroncia.



Obr. 10: Závislost k' jednotlivých kationtů na koncentraci HNO_3 , eluce z Sr Resinu, převzato z [102]

Vhodný poloměr iontu ovšem není jediným faktorem ovlivňujícím stabilitu vznikajícího komplexu. To lze demonstrovat porovnáním křivek pro K^+ a Ba^{2+} na Obr. 10. Tyto dva kationty mají velice podobný iontový poloměr, nicméně kation Ba^{2+} je na Sr Resinu zadržován výrazně lépe. Závislost

stability vznikajícího komplexu (s DCH18C6) na iontovém poloměru jednotlivých kationtů je zobrazena na Obr. 11 [96]. Kromě významného rozdílu ve stabilitě komplexu s K^+ a Ba^{2+} je zde patrná také podobná (a zároveň nízká) stabilita komplexu s Li^+ a Ca^{2+} , jejichž poloměry jsou naopak relativně odlišné. Porovnáním křivek pro Sr^{2+} a Ba^{2+} na Obr. 10, kde je použit DTBDCH18C6, a Obr. 11, kde je zobrazena stabilita komplexů s DCH18C6, lze spatřit zmíněnou vyšší selektivitu DTBDCH18C6 pro stroncium.



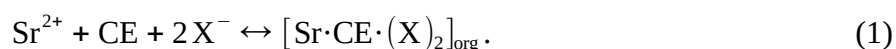
Obr. 11: Závislost konstanty stability komplexu DCH18C6 s jednotlivými kationty na iontovém poloměru těchto kationtů, převzato z [96]

4 Kapalinová extrakce stroncia

4.1 Extrakce do běžných organických rozpouštědel

Kapalinová extrakce je jednou ze základních separačních metod využívající různé rozpustnosti separované látky ve vzájemně nemísitelných rozpouštědlech. Přechod stroncia, které se ve vodném prostředí vyskytuje primárně ve formě solvatovaného strontnatého kationtu, případně v komplexu s vhodnými anionty, do organické fáze je bez přídavku vhodného extrakčního činidla velmi malý. Nejpoužívanějším a nejprostudovanějším činidlem pro extrakci stroncia z vodné do organické fáze je již zmíněný DCH18C6, příp. DTBDCH18C6 [90].

Mezi běžně používaná organická rozpouštědla (VOCs) pro extrakci stroncia pomocí CEs patří např. oktanol, chloroform nebo benzen [102,103]. Tato rozpouštědla se vzájemně liší svou polaritou, nicméně ve všech případech se jedná o molekulární rozpouštědla bez volného náboje. Při kapalinové extrakci, při které platí podmínka zachování elektroneutrarality, tak dochází k přechodu extrahovaného kovu výhradně ve formě elektroneutralní molekuly, obvykle chelátu nebo iontového asociátu [104,105]. Při extrakci kationtu Sr^{2+} crown etherem tedy musí být náboj tohoto kationtu kompenzován vhodnými proti-ionty dle rovnice [106–110]



Vznikající nenabitý iontový asociát se na základě fázové rovnováhy rozdělí mezi vodnou a organickou fází. Toto rozdělení je dáno rozpustností iontového asociátu v jednotlivých fázích. Účinnost extrakce tak lze zvýšit volbou vhodného organického rozpouštědla a změnou parametrů vodné fáze, způsobenou např. přídavkem vysolovacího činidla.

Extrakce stroncia pomocí CEs byla nejvíce prostudována americkou skupinou Dietz *et al.* Ta již v roce 1990 sledovala účinnost extrakce stroncia pomocí DCH18C6 a DTBDCH18C6 do různých VOCs [106]. Dle jejích výsledků je extrakční konstanta silně ovlivněna zvoleným rozpouštědlem, např. pro n-hexanol činí při použití DCH18C6 její hodnota cca 80, kdežto pro n-dekanol pouze cca 35. V případě 2-hexanonu a 2-undekanonu je tento rozdíl ještě významnější, a to 68 a 7,6. Extrakční konstanty získané pro DCH18C6 a DTBDCH18C6 jsou velice podobné. Z výsledků této skupiny publikovaných v roce 2012 vyplývá, že v případě alkoholů rozdělovací poměr stroncia klesá s rostoucí hydrofobicitou [111,112].

Zvýšení extrakční účinnosti lze dosáhnout také kombinací několika vzájemně mísitelných organických rozpouštědel, jak bylo demonstrováno skupinou Kumar *et al.* [107]. Při extrakci pomocí DCH18C6 dochází ke zvyšování extrakční účinnosti stroncia s přidavkem n-butanolu do n-oktanolu. S rostoucím podílem n-butanolu z 0 % na 80 % roste rozdělovací poměr stroncia z hodnoty cca 0,15 na hodnotu cca 0,45. Rozdělovací poměry stroncia získané při extrakci pomocí DCH18C6 a DTBDCH18C6 se liší pouze minimálně.

Účinnost extrakce stroncia do VOCs pomocí CEs je také silně ovlivněna charakterem vodné fáze, především koncentrací kompenzujících iontů. Skupiny Dietz *et al.* a Shehata *et al.* pozorovaly s rostoucí koncentrací dusičnanů nárůst rozdělovacího poměru stroncia [106,111–114]. Skupina Shebata *et al.* dokumentuje při extrakci do chloroformu pomocí 18C6 hodnotu směrnice nárůstu rozdělovacího poměru stroncia s rostoucí koncentrací NO_3^- rovnou přibližně dvěma [114]. To odpovídá koextrakci dvou molekul NO_3^- dle rovnice (1).

Kromě koncentrace kompenzujících iontů má na extrakci stroncia vliv i jejich charakter. Ve výsledcích skupiny Dietz *et al.* publikovaných v roce 2012 lze nalézt porovnání vlivu HNO_3 a HCl na extrakci do roztoku DCH18C6 v různých alkoholech [111]. Zatímco směrnice nárůstu rozdělovacího poměru stroncia s počáteční koncentrací kyseliny ve vodné fázi je v obou případech podobná, hodnoty rozdělovacích poměrů stroncia jsou pro HNO_3 o řád vyšší. Při extrakci do VOCs tedy charakter kompenzujícího aniontu hraje významnou roli.

Jak již bylo uvedeno v Kap. 3, CEs tvoří relativně stabilní komplexy kromě stroncia i s jinými kationty. Možnost extrakce draslíku pomocí CEs potvrdila skupina Dietz *et al.* již v roce 1999, kdy při extrakci z 1M HNO_3 do 0,1M DCH18C6 v 1-oktanolu dosáhla rozdělovacího poměru draslíku cca 1 [115]. V roce 2012 pak tato skupina sledovala extrakci několika kovů I.A a II.A skupiny pomocí DCH18C6 do několika alifatických alkoholů [112]. S rostoucí koncentrací HNO_3 do cca $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ docházelo k nárůstu rozdělovacího poměru sodíku a draslíku. S dalším nárůstem kyselosti pak došlo k prudkému poklesu rozdělovacího poměru těchto kovů. Při koncentraci HNO_3 $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ tak byl rozdělovací poměr draslíku vyšší než stroncia, kdežto při koncentracích vyšších než cca $2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ bylo stroncium extrahováno lépe. V případě Sr^{2+} , Ca^{2+} a Ba^{2+} iontů byl touto skupinou pozorován nárůst rozdělovacího poměru těchto kovů s rostoucí koncentrací HNO_3 v celém sledovaném rozsahu. Nejlépe bylo z této trojice extrahováno stroncium.

Tyto výsledky naznačují, že při extrakci stroncia pomocí CEs může docházet k interferenci ostatních přítomných kationtů. Konkurencí vybraných kationtů, konkrétně Na^+ , Al^{3+} a Mg^{2+} , při extrakci stroncia do 0,5M 18C6 v chloroformu se zabývala skupina Shehata *et al.* [114]. Významný interferenční vliv těchto kationtů nepozorovala. S rostoucí koncentrací dusičnanů těchto kationtů docházelo k nárůstu rozdělovacího poměru stroncia se směrnici blízkou hodnotě 2 pro všechny 3 kationty v rozsahu koncentrací 0,5–5 mol·l⁻¹.

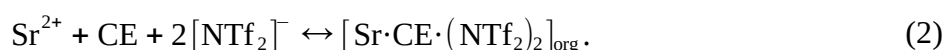
4.2 Extrakce do iontových kapalin

Extrakci stroncia pomocí CEs, konkrétně DCH18C6, do iontových kapalin poprvé pozorovala skupina Dai *et al.* v pilotní studii v roce 1999 [76]. V experimentech této studie bylo při počátečním pH 4,1 a použití ILs jako organických rozpouštědel dosaženo i několikařádkově vyššího rozdělovacího poměru stroncia než pro chloroform a toluen. Nejvyšší hodnoty rozdělovacího poměru, $1,1 \cdot 10^4$, bylo dosaženo pro $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$. Vzhledem k takto vysokým hodnotám umožňujícím kvantitativní separaci stroncia i při nižším pH bylo použití ILs pro kapalinovou extrakci stroncia pomocí CEs v uplynulých letech intenzivně zkoumáno [110,112].

V roce 2000 bylo podobných výsledků dosaženo při experimentech skupiny Visser *et al.* [116]. Při extrakci z 10^{-3} – 10^{-2} M HNO_3 do 0,1M DTBDCH18C6 v $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ bylo touto skupinou dosaženo rozdělovacího poměru stroncia cca 100. S rostoucí koncentrací kyseliny pak jeho hodnota relativně rychle klesala. Z 1M HNO_3 tak extrakce probíhala z méně než 50 %. S dalším zvyšováním koncentrace kyseliny byl pozorován opětovný nárůst. Touto skupinou byla zároveň pozorována extrakce stroncia do ILs bez přechodu kompenzujících aniontů a vysloven předpoklad odlišného mechanismu od extrakce nenabitého iontového asociátu při použití VOCs.

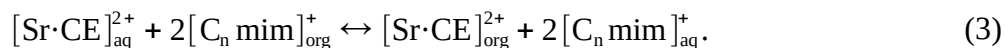
Pro mezifázové přechody, které jsou podstatou kapalinové extrakce, je nutné zachování elektroneutality jednotlivých fází, suma celkového vyměněného náboje tedy musí být nulová. Při přechodu komplexu stroncia s CE do VOCs, které sestávají z elektroneutrálních molekul, je nutné kompenzovat náboj strontnatého kationtu vhodným aniontem, např. NO_3^- . Skupina Visser *et al.* nicméně spoluextrakci dusičnanových aniontů do ILs nepozorovala [116]. Kladný náboj kationtu Sr^{2+} tedy musí být kompenzován jiným způsobem. Vzhledem k iontové povaze iontových kapalin může k této kompenzaci docházet dvěma způsoby, které navrhla skupina Dietz *et al.* [108].

Prvním navrhovaným mechanismem je přechod aniontu IL do vodné fáze a následná tvorba a extrakce nenabitého iontového asociátu mezi kationtem Sr^{2+} , CE a dvěma anionty IL, např. $[\text{NTf}_2]^-$ dle rovnice



V tomto případě by s rostoucí koncentrací aniontu IL ve vodné fázi mělo docházet ke zvyšování rozdělovacího poměru stroncia, což skupinou Dietz *et al.* pozorováno nebylo [108]. Druhým

navrhovaným mechanismem je iontová výměna mezi kladně nabitým komplexem kationtu Sr^{2+} s CE a dvěma kationty IL, např. $[\text{C}_n\text{mim}]^+$ dle rovnice



Tento extrakční mechanismus byl skupinou Dietz *et al.* v následujících letech úspěšně potvrzen [113,117]. Z jejich výsledků z roku 2002 nicméně vyplývá, že ani do ILs neprobíhá extrakce stroncia pouze mechanismem iontové výměny [117]. V této studii bylo zjištěno, že při extrakci do roztoku DCH18C6 v $[\text{C}_5\text{mim}][\text{NTf}_2]$ dochází ke spoluextrakci některých aniontů, ačkoliv celkové extrahované množství je výrazně nižší, než jaké by odpovídalo extrakci stroncia pouze ve formě nenabitého iontového asociátu. Iontová výměna tedy pravděpodobně není jediným extrakčním mechanismem, a část stroncia je extrahována ve formě nenabitého iontového asociátu.

Probíhá-li extrakce stroncia do ILs mechanismem iontové výměny dle rovnice (3), závisí její účinnost na rozpustnosti kationtu IL ve vodné fázi, tedy primárně na jeho hydrofobicitě, která je v případě kationtů na bázi imidazolu dána především délkou postranního řetězce [19]. S rostoucí délkou postranního řetězce tohoto kationtu roste jeho hydrofobicita, čímž klesá význam extrakce stroncia mechanismem iontové výměny [112,118]. Tato silná závislost rozdělovacího poměru stroncia na délce postranního řetězce $[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ byla demonstrována v řadě studií [91,108,110,112,118].

Studie skupiny Dietz *et al.* publikovaná roku 2003 předpokládá při extrakci pomocí DCH18C6 pro $[\text{C}_5\text{mim}][\text{NTf}_2]$ a $[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$ primárně mechanismus iontové výměny, pro $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$ přechod stroncia oběma zmíněnými mechanismy, a pro $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ již převažující extrakci nenabitého iontového asociátu [113]. Ani v případě IL s nejméně hydrofobním kationtem, $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$, nicméně neprobíhá extrakce pouze iontovou výměnou [118]. Podobný vliv hydrofobicity kationtu IL na extrakční mechanismus byl získán i v teoretické studii skupiny Chaumont *et al.* [109]. Posun převažujícího mechanismu z iontové výměny do přechodu nenabitého iontového asociátu s rostoucí délkou řetězce kationtu IL je daleko výraznější pro kovy alkalických zemin oproti alkalickým kovům [112].

Délka řetězce IL není jediným faktorem určujícím převažující mechanismus. Pro méně hydrofobní kationty IL (např. $[\text{C}_2\text{mim}]^+$) dosahuje obvykle rozdělovací poměr stroncia z málo koncentrovaných roztoků HNO_3 ($c \sim 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) relativně vysokých hodnot, a s rostoucí kyselostí jeho hodnota

rychle klesá [91,110,116,118]. Tento trend, který je v rozporu s pozorovatelným nárůstem rozdělovacího poměru stroncia s koncentrací kyseliny pro VOCs, je skupinou Xu *et al.* vysvětlován kompeticí mezi kationty Sr^{2+} a H_3O^+ , jejichž koncentrace s přidavkem kyseliny roste [118]. Vzroste-li koncentrace kyseliny nad určitou mez, jejíž hodnota zjevně závisí na experimentálních podmínkách a pohybuje se v nižších jednotkách $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, lze v publikovaných studiích s rostoucí koncentrací kyseliny pozorovat nárůst rozdělovacího poměru stroncia [91,110–112,116]. To lze, dle skupiny Dietz *et al.*, vysvětlit tím, že z důvodu vysoké koncentrace H_3O^+ iontů klesá význam extrakce stroncia mechanismem iontové výměny, a zároveň koncentrace kompenzujících aniontů (např. NO_3^-) je dostatečně velká na to, aby mohlo ve větší míře docházet k extrakci stroncia ve formě nenabitého iontového asociátu $[\text{Sr}\cdot\text{CE}\cdot(\text{NO}_3)_2]$ [111].

V případě ILs s hydrofobnějším kationtem je situace odlišná. Při extrakci pomocí DCH18C6 do $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ byl skupinou Dietz *et al.* v oblasti 10^{-2} –1M HNO_3 pozorován nárůst rozdělovacího poměru stroncia s rostoucí koncentrací kyseliny [111–113,119]. To je v souladu s předpokladem převažující extrakce nenabitého iontového asociátu i při nízkých koncentracích HNO_3 [119]. Oproti VOCs nicméně tato skupina pozorovala nejprve strmější nárůst, a poté pokles rozdělovacího poměru stroncia v oblasti cca 0,5–4M HNO_3 . Tento neočekávaný trend je ve zmíněných studiích vysvětlován návrhem třetího extrakčního mechanismu.

Podstatou tohoto třetího mechanismu, který byl poprvé navržen pro extrakci Na^+ iontů, je extrakce nedisociované kyseliny společně s několika molekulami vody v komplexu s CE, výsledkem jejichž interakce v organické fázi je výskyt komplexu $[\text{H}_3\text{O}\cdot\text{CE}]^+$ [115,120–122]. Na mezifázovém rozhraní poté dochází k výměně mezi H_3O^+ a kationtem extrahovaného kovu z vodné fáze dle rovnice [111,123]



Jak je patrné z rovnice (4), kation IL se iontové výměny v tomto případě neúčastní, a tento mechanismus lze pozorovat i při použití IL s výrazně hydrofobním kationtem [111,112].

Kromě koncentrace kyseliny hraje roli i její anion. Ve studii skupiny Dietz *et al.* z roku 2012 lze nalézt porovnání vlivu HNO_3 a HCl na extrakci stroncia do ILs pomocí DCH18C6 [111]. Zatímco při koncentracích kyselin cca 10^{-2} –0,5 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ je jejich vliv zanedbatelný, při vyšších koncentracích je patrný rozdíl v rozdělovacích poměrech stroncia. Ještě větší vliv aniontu lze spatřit ve stejné studii porovnáním HCl , HBr a HI v oblasti koncentrací 10^{-2} –10 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ při extrakci do roztoku

DCH18C6 v $[C_{10}mim][NTf_2]$. Zatímco pro HCl je pozorován nejprve relativně prudký pokles rozdělovacího poměru stroncia mezi koncentracemi 10^{-2} – $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, pro HI k žádnému poklesu nedochází. Pozorované rozdíly mezi jednotlivými kyselinami naznačují, že charakter aniontu kyseliny významně ovlivňuje pouze extrakci nenabitého iontového asociátu, která převažuje při vyšších kyselostech.

Obdobně jako v případě VOCs, i do ILs lze pomocí CEs kromě stroncia separovat i další kovy. Výzkumná skupina Chun *et al.* potvrdila možnost extrakce alkalických kovů do $[C_nmim][PF_6]$, kde $n = 4$ – 9 , pomocí DCH18C6 [124]. Nejvyššího procenta extrakce bylo dosaženo pro draslík, naopak separace lithia byla prakticky zanedbatelná. Účinnost extrakce do ILs je dle této studie nezávislá na charakteru použité kyseliny a byla shodná pro HCl, HNO_3 a H_2SO_4 . Extrakce sodíku byla sledována v již zmiňované studii skupiny Dietz *et al.* z roku 2005, ve které byl navržen třetí extrakční mechanismus [123]. Z roztoku HNO_3 o koncentraci $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ byla touto skupinou pozorována téměř kvantitativní separace sodíku do roztoku DCH18C6 v $[C_5mim][NTf_2]$. S rostoucí kyselostí pak rozdělovací poměr sodíku rychle klesal a na rozdíl od stroncia nebyla ani při extrakci z 9M HNO_3 pozorována změna tohoto trendu.

Dochází-li při použití ILs k extrakci alkalických kovů, bude jejich přítomnost negativně ovlivňovat rozdělovací poměr stroncia. Tato myšlenka byla potvrzena již v roce 2000 skupinou Visser *et al.*, která mj. sledovala závislost rozdělovacího poměru stroncia na koncentraci některých solí a kyselin [116]. Zatímco s přidávkem $LiNO_3$ a $Al(NO_3)_3$ docházelo při extrakci do roztoku DTBDCH18C6 v $[C_4mim][PF_6]$ k nárůstu rozdělovacího poměru stroncia, v přítomnosti Na^+ iontů byl pozorován pokles. Vliv $NaNO_3$ byl v této studii prakticky shodný s vlivem HNO_3 , kdežto v případě citrátu (Na_3Cit) byl pokles rozdělovacího poměru stroncia výrazně vyšší.

Vliv sodíku a draslíku na extrakci stroncia sledovala také skupina Xu *et al.* [118]. V této studii činila koncentrace stroncia ve vodné fázi $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a koncentrace DCH18C6 v $[C_nmim][NTf_2]$ ($n = 2, 4, 6$) $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. V přítomnosti sodíku bylo i v případě extrakce z 1M $NaNO_3$ v 1M HNO_3 dosaženo separace více než 50 % stroncia. Vliv KNO_3 byl výrazně vyšší. Při použití $[C_2mim][NTf_2]$ došlo ke snížení procenta extrakce stroncia z více než 90 % v čisté 1M HNO_3 na méně než 5 % pro 1M KNO_3 . Pro $[C_6mim][NTf_2]$ byl pozorován pokles procenta extrakce stroncia s rostoucí koncentrací KNO_3 v rozsahu 0– $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ z cca 70 % na cca 50 %. Nad koncentrací $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, která odpovídá množství CE v organické fázi, již k dalšímu snižování nedocházelo.

Z výše uvedených informací je patrné, že roztoky CEs v ILs se jeví jako velice vhodné systémy pro separaci stroncia metodou kapalinové extrakce. ILs se přímo účastní extrakčního mechanismu, čímž dochází oproti VOCs ke zlepšení separační účinnosti, především ze slabě kyselých roztoků. Zároveň ovšem dochází ke ztrátám IL ve vodné fázi, což zhoršuje ekonomiku celého procesu a zvyšuje jeho ekologickou zátěž. Extrakční účinnost stroncia je také silně ovlivněna přítomností některých interferujících kationtů, např. K^+ . I přes množství publikací zabývajících se touto problematikou nejsou dosud zodpovězeny všechny otázky potřebné pro praktické použití ILs jako náhrady za VOCs v kapalinové extrakci stroncia. Z tohoto důvodu je praktická část této práce zaměřena na ověření předpokládaných mechanismů a studium některých parametrů ovlivňujících účinnost extrakce stroncia pomocí CEs do ILs.

5 Experimentální část

5.1 Použité přístroje, pomůcky a chemikálie

5.1.1 Přístroje a pomůcky

- Analytické váhy APX-200, Denver Instruments, max 200 g, $d = 0,1$ mg
- Automatické pipety Eppendorf s rozsahy 1 - 10 μ l; 10 - 100 μ l; 20 - 200 μ l a 100 - 1000 μ l
- Centrifuga EBA20, Hettich Zentrifugen
- Jednokanálový čítač TESLA 3102 se scintilační sondou se studnovým detektorem NaI:Tl
- Měřič pH PHM240 MeterLab
- Ultrazvuková lázeň Elmasonic S60H, P-LAB a.s.
- Vibračně-rotační třepačka (vortex) MS2 Minishaker IKA®

5.1.2 Chemikálie

- 1-alkyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethyl-sulfonyl)imid ($[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$, $n = 2, 4, 6, 7, 10$) - čistota 99 %, Iolitec Ionic Liquids Technologies GmbH
- Benzen (C_6H_6) - p. a., Lachema n. p. Brno
- Dicyklohexano-18-crown-6 (DCH18C6) - čistota 98 %, směs izomerů, Sigma Aldrich
- Dusičnan draselný bezvodý (KNO_3) - p. a., Lachema n. p. Brno
- Dusičnan sodný bezvodý ($NaNO_3$) - p. a., Lachema n. p. Brno
- Chlorid strontnatý krystalický ($SrCl_2 \cdot 6H_2O$) - p. a., Lachema n. p. Brno
- Chloroform ($CHCl_3$) - čistota > 99 %, VWR Chemicals
- Kyselina dusičná (HNO_3) 65% - p.a., Lach-ner s.r.o.
- Kyselina chloristá ($HClO_4$) koncentrovaná - p.a., Sigma Aldrich
- Kyselina chlorovodíková (HCl) koncentrovaná - p.a., Lach-ner s.r.o.
- Zásobní roztok $5 \cdot 10^{-3} M$ $SrCl_2$ o objemu 270 μ l obsahující ^{85}Sr v prostředí 0,1M HCl o radionuklidové čistotě > 99,5 %, celkové referenční aktivitě 37 MBq a referenční měrné aktivitě 282 MBq/mg Sr k 24. 12. 2021, POLATOM

5.2 Použitá metodika

5.2.1 Příprava vodné a organické fáze

Vodná fáze pro extrakční experimenty byla připravena následujícím způsobem (pro ředění byla použita deionizovaná voda):

- $1 \cdot 10^{-3}$, 1 nebo 7M HNO_3 pro studium kinetiky extrakce a závislosti na koncentraci extrakčního činidla,
- 0–0,6M SrCl_2 v $1 \cdot 10^{-3}$, 1 nebo 7M HNO_3 pro stanovení závislosti na koncentraci Sr^{2+} ve vodné fázi,
- 10^{-3} –10M HNO_3 nebo 10^{-3} –9M HCl nebo 10^{-3} –7M HClO_4 pro stanovení vlivu minerální kyseliny,
- 10^{-2} –5M NaNO_3 , resp. KNO_3 v 0–10M HNO_3 pro stanovení vlivu Na^+ a K^+ iontů na extrakci stroncia.

Organická fáze byla připravena následujícím způsobem:

- 0,1M DCH18C6 v $[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ ($n = 2, 4, 6, 7, 10$), chloroformu, resp. benzenu pro stanovení vlivu organického rozpouštědla,
- 10^{-5} –0,1M DCH18C6 v $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ pro stanovení závislosti na koncentraci extrakčního činidla,
- 0,1M DCH18C6 v $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ pro všechna ostatní stanovení.

Příprava organické fáze byla provedena navážením potřebného množství DCH18C6 a organického rozpouštědla a umístěním do ultrazvukové lázně. Po úplném rozpuštění byla stanovena hustota takto připravené organické fáze. Za laboratorní teploty bylo skleněnou kapilárou odebráno a na analytických vahách zváženo přesně 100 μl organické fáze. Ze známého objemu a stanovené hmotnosti byla určena hustota.

5.2.2 Kapalinová extrakce stroncia

5.2.2.1 Kapalinová extrakce bez ekvilibrace fází

Na základě stanovené hustoty bylo na analytických vahách do extrakčních vialek naváženo množství organické fáze odpovídající 750 μl (s výjimkou chloroformu a benzenu, v jejichž případě bylo 750 μl organické fáze odpipetováno), ke kterému bylo odpipetováno 744 μl vodné fáze a 6 μl zásobního roztoku ^{85}Sr . Celková koncentrace stroncia v 750 μl vodné fáze činila před provedením extrakce (s výjimkou experimentů pro stanovení vlivu koncentrace Sr^{2+} ve vodné fázi) $9,1 \cdot 10^{-7}$ – $5,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Koncentrace stroncia byla postupně zvyšována z důvodu snižování jeho hmotnostní aktivity v důsledku rozpadu ^{85}Sr . K tomuto kroku bylo přistoupeno v rámci zachování limitních stanovitelných hodnot rozdělovacího poměru stroncia daných celkovou aktivitou ^{85}Sr . Vliv této změny celkové koncentrace stroncia na jeho rozdělovací poměr v daném systému byl zanedbatelný, jak bylo ověřeno v experimentech pro stanovení závislosti na koncentraci stroncia ve vodné fázi.

Po vzájemném smísení fází byla za laboratorní teploty provedena samotná extrakce třepáním po dobu 2 minut (s výjimkou experimentů pro studium kinetiky extrakce) na vortexu při 3000 rpm. Následně byly obě fáze odděleny centrifugací po dobu 60 sekund při 6000 rpm a bylo odpipetováno 600 μl obou fází do měřicích vialek. Z důvodu relativně velké nepřesnosti pipetování viskózní organické fáze byla tato zvažena a na základě známé hustoty stanovený její přesný objem. Po provedení extrakce bylo změřeno pH vodné fáze (při počáteční koncentraci kyseliny $< 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$). Účinnost extrakce byla posuzována stanovením rozdělovacího poměru stroncia dle vztahu

$$D = \left(\frac{C_{\text{org}}}{C_{\text{aq}}} \right) \approx \left(\frac{N_{\text{org}} \cdot V_{\text{aq}}}{N_{\text{aq}} \cdot V_{\text{org}}} \right)_{\eta, t = \text{konst.}}, \quad (5)$$

kde N_{org} , resp. N_{aq} jsou průměry měřených počtů impulsů ^{85}Sr v jednotlivých fázích na scintilačním detektoru NaI:Tl (měření 3x po dobu 60 s).

5.2.2.2 Kapalinová extrakce s ekvilibrací fází

V rámci stanovení kinetiky extrakce byla v části experimentů provedena tzv. ekvilibrace fází. Ta probíhala smísením 750 μl organické a 744 μl vodné fáze a jejich třepáním na vortexu při 2000 rpm po dobu 60 minut. Poté byl systém označen přídatkem 6 μl zásobního roztoku ^{85}Sr a byla provedena kapalinová extrakce stroncia a její vyhodnocení shodným způsobem jako je popsáno v předchozí podkapitole. Ekvilibrace i samotná extrakce byly opět provedeny za laboratorní teploty.

5.2.3 Statistické zpracování výsledků a stanovení D_{\min} a D_{\max}

Pro výpočet nejistoty stanovovaných rozdělovacích poměrů byly uvažovány nejistota pipetovaného objemu vodné fáze udávané výrobcem a nejistoty měřených počtů impulsů jednotlivých fází, pro které byl na základě Poissonova rozdělení uvažován vztah

$$\sigma_N = \sqrt{N}, \quad (6)$$

kde N je naměřený počet impulsů. Výpočet nejistoty vypočtených veličin byl stanoven s použitím zákona pro šíření chyb ve tvaru

$$\sigma_f = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \cdot \sigma_i \right)^2}, \quad (7)$$

platný pro směrodatnou odchylku, σ_f , složené funkce n neznámých, $f = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$, kde $\frac{\partial f}{\partial x_i}$ je parciální derivace funkce f podle proměnné x_i a σ_i směrodatná odchylka této proměnné [125]. Výsledky jsou vyneseny v grafech jako závislosti rozdělovacího poměru stroncia na zkoumaných parametrech. Nejistoty stanovených rozdělovacích poměrů jsou vyjádřeny chybovými úsečkami reprezentujícími hodnoty $D \pm \sigma_D$, kde σ_D značí směrodatnou odchylku rozdělovacího poměru.

Hodnoty D_{\min} a D_{\max} , tedy minimální a maximální hodnoty rozdělovacího poměru stroncia stanovitelné za daných experimentálních podmínek, byly určeny dle vztahů

$$D_{\min} = \frac{L_D}{N_0}, \quad (8)$$

$$D_{\max} = \frac{N_0}{L_D}, \quad (9)$$

$$L_D = 4,653 \cdot \sigma_p + 2,706, \quad (10)$$

$$N_0 = N_{\text{std}} \cdot \left(\frac{V_{\text{org}} + V_{\text{aq}}}{V_{\text{extr}}} \right), \quad (11)$$

kde σ_p je směrodatná odchylka průměru měřených počtů impulsů pozadí, N_{std} je průměrný celkový počet impulsů ^{85}Sr v jednom experimentu, V_{org} a V_{aq} jsou objemy organické, resp. vodné fáze odebrané k měření a V_{extr} je celkový objem obou fází při extrakci [125].

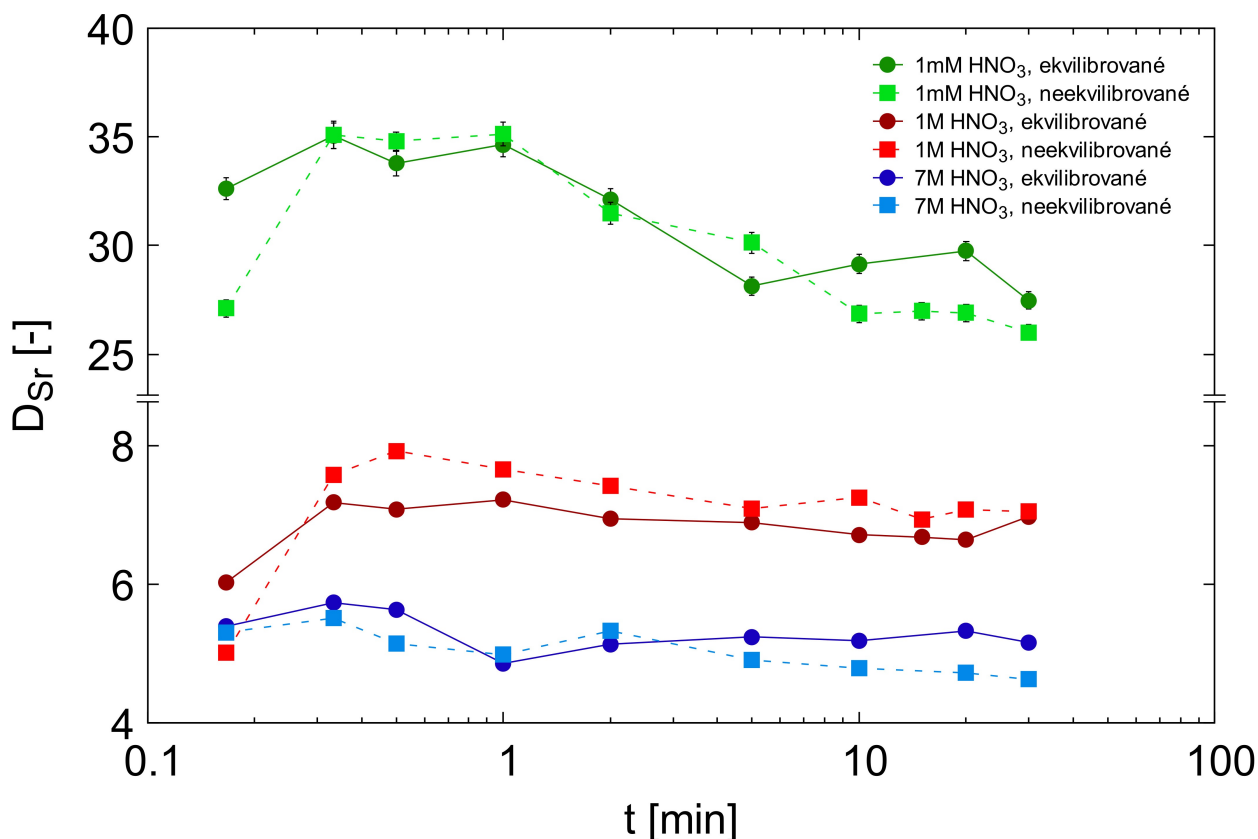
6 Výsledky a diskuse

6.1 Kinetika extrakce

Na základě předešlého výzkumu [2] byl zvolen extrakční systém sestávající z 0,1M DCH18C6 v $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$. Při extrakci z 1M HNO_3 do tohoto systému byl dříve pozorován nemonotónní vliv doby kontaktu fází. Pro ověření a možné vysvětlení těchto výsledků byly kinetické experimenty zopakovány a doplněny o extrakci z prostředí HNO_3 o jiných koncentracích ($1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a $7 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) a rozšířeny o extrakci mezi fázemi, které byly před samotným experimentem kontaktovány kvůli jejich vzájemnému nasycení dle fázové rovnováhy. Tento proces je v dalším textu nazýván ekvilibrací. Koncentrace $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a $7 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ byly zvoleny na základě předchozích výsledků a předpokládaných mechanismů. Při extrakci z 1mM HNO_3 je předpokládán primárně mechanismus iontové výměny mezi komplexem $[\text{Sr} \cdot \text{CE}]^{2+}$ a dvěma kationty IL, kdežto v případě 7M HNO_3 se předpokládá převaha extrakce stroncia ve formě nenabitého iontového asociátu $[\text{Sr} \cdot \text{CE} \cdot (\text{NO}_3)_2]$. Při 1M HNO_3 se na extrakci stroncia pravděpodobně podílejí významnou měrou oba zmíněné mechanismy. Vzhledem k vysokým rozdělovacím poměrům dosaženým při extrakci z 1mM HNO_3 do 0,1M DCH18C6 v $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ byla pro tuto koncentraci kyseliny snížena koncentrace extrakčního činidla v organické fázi na $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Pro určení doby potřebné k ekvilibraci fází byla sledována hustota organické fáze a pH vodné fáze v závislosti na době jejich kontaktu. U všech tří koncentrací HNO_3 došlo v první minutě třepání ke snížení hustoty organické fáze z hodnoty $1,44 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ pro čistou organickou fází na cca $1,41\text{--}1,42 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. To je pravděpodobně způsobeno přechodem malého množství vody, příp. HNO_3 do organické fáze. V následujících 60 minutách pak již žádné výraznější změny v hustotě pozorovány nebyly. U 1mM HNO_3 došlo po první minutě také k poklesu pH vodné fáze z hodnoty 3,2 na cca 2,6. Vzhledem k faktu, že se ve všech případech jednalo pouze o malou změnu, nebylo z tohoto měření možné spolehlivě určit dobu potřebnou k ekvilibraci fází. Na základě provedené rešerše bylo za dobu dostačující k ekvilibraci fází zvoleno 60 minut [91,118,126,127].

Porovnání kinetiky extrakce stroncia pro ekvilibrované a neekvilibrované fáze pro všechny tři koncentrace kyseliny je zobrazeno na Obr. 12. Z grafu je patrný pouze relativně malý vliv ekvilibrace fází na extrakci stroncia pro dobu kontaktu fází delší než 30 s. Pro dobu kontaktu fází kratší než 30 s lze spatřit významnější odchylku u 1mM a 1M HNO_3 , kdy byl získán vyšší rozdělovací poměr stroncia pro ekvilibrované fáze. Vzhledem k velmi krátkým časům třepání ovšem nelze u těchto výsledků vyloučit experimentální chybu.



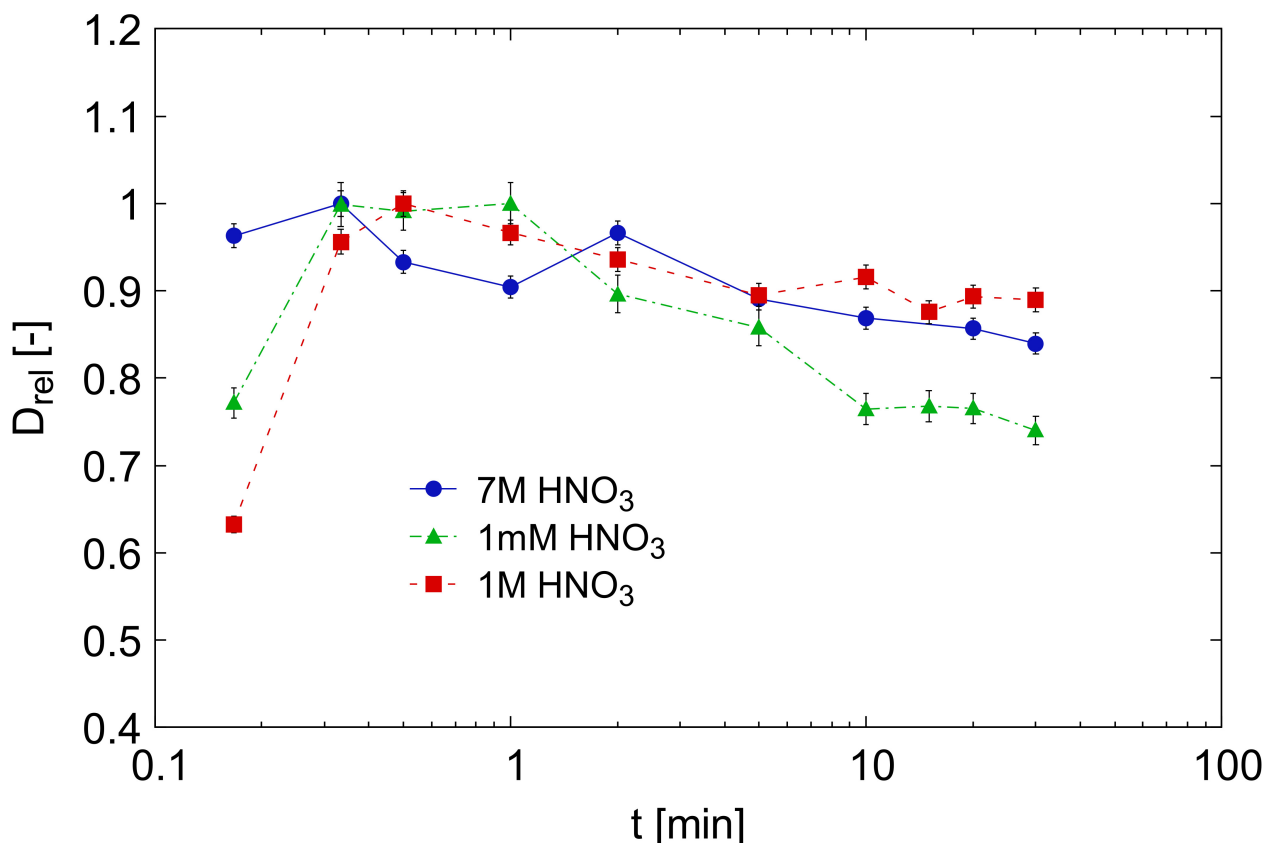
Obr. 12: Závislost rozdělovacího poměru stroncia na době třepání na vortexu při 3000 rpm; extrakce stroncia z roztoku HNO_3 o různých koncentracích pro ekvilibrované a neekvilibrované fáze (ekvilibrace předtřepáním 60 min) do 1mM (z 1mM HNO_3), resp. 0,1M (1M a 7M HNO_3) DCH18C6 v $[C_4mim][NTf_2]$, $A/O = 1$, $c(Sr)_{aq,0} \sim 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $T \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $D_{\min} = 1,0 \cdot 10^{-3}$, $D_{\max} = 966$

Pro účely porovnání závislosti extrakce stroncia na době kontaktu fází mezi jednotlivými kyselinami jsou na Obr. 13, resp. 14 v závislosti na čase vyneseny hodnoty relativních rozdělovacích poměrů, pro které platí vztah

$$D_{\text{rel}} = \frac{D_{Sr}}{D_{Sr, \text{max}}}, \quad (12)$$

kde D_{Sr} je absolutní hodnota rozdělovacího poměru stroncia a $D_{Sr, \text{max}}$ je maximální dosažená hodnota rozdělovacího poměru pro danou křivku. Z těchto grafů je patrný obecný trend počátečního nárůstu rozdělovacího poměru stroncia v první cca jedné minutě. Při extrakci ze 7M HNO_3 lze pro neekvilibrované i ekvilibrované fáze naopak kolem jedné minuty pozorovat drobný propad. Ten je nicméně relativně malý (cca 10, resp. 15 % maximální dosažené hodnoty rozdělovacího poměru) a může být způsoben experimentální nepřesností.

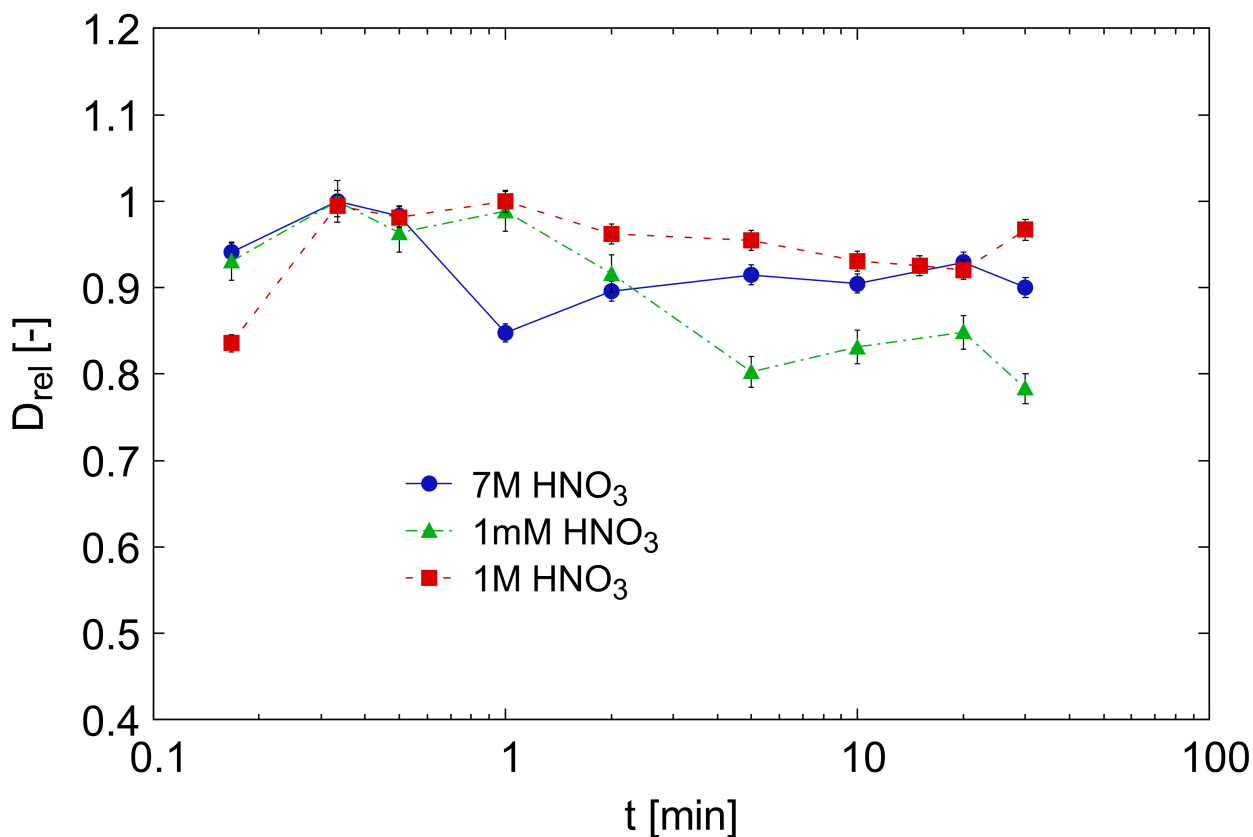
Po rychlém počátečním nárůstu následuje v obecném trendu pozvolný pokles. Při extrakci z prostředí 1M a 7M HNO₃ klesá rozdělovací poměr stroncia po 30 minutách třepání na hodnotu cca 85–90 % maxima. Pro 1mM HNO₃ lze pozorovat propad k 75–80 % maximální hodnoty. Vzhledem k rozdílné koncentraci extrakčního činidla (DCH18C6) v organické fázi oproti extrakci z koncentrovanějších roztoků HNO₃ ovšem nelze s jistotou určit, jedná-li se o vliv nižší koncentrace kyseliny nebo crown etheru.



Obr. 13: Porovnání kinetiky extrakce stroncia pro neekvilibrované fáze pro různé koncentrace HNO₃ ve vodné fázi; extrakce do 1mM (z 1mM HNO₃), resp. 0,1M (1M a 7M HNO₃) DCH18C6 v [C₄mim][NTf₂], A/O = 1, třepání při 3000 rpm, $c(\text{Sr})_{\text{aq},0} \sim 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $T \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Rozdíl v rozdělovacích poměrech stroncia mezi extrakcí s ekvilibrovanými a neekvilibrovanými fázemi u velmi krátkých časů třepání by mohl souviset s rychlostí ekvilibrace fází. Jak již bylo popsáno výše, během procesu ekvilibrace dochází k největší změně hustoty organické fáze a pH vodné fáze v první minutě vzájemného kontaktu. Při delší době třepání je již rozdíl v rozdělovacích poměrech stroncia pro ekvilibrované a neekvilibrované fáze relativně malý, při delším kontaktu fází tak již pravděpodobně k významnějším fázovým přechodům nedochází.

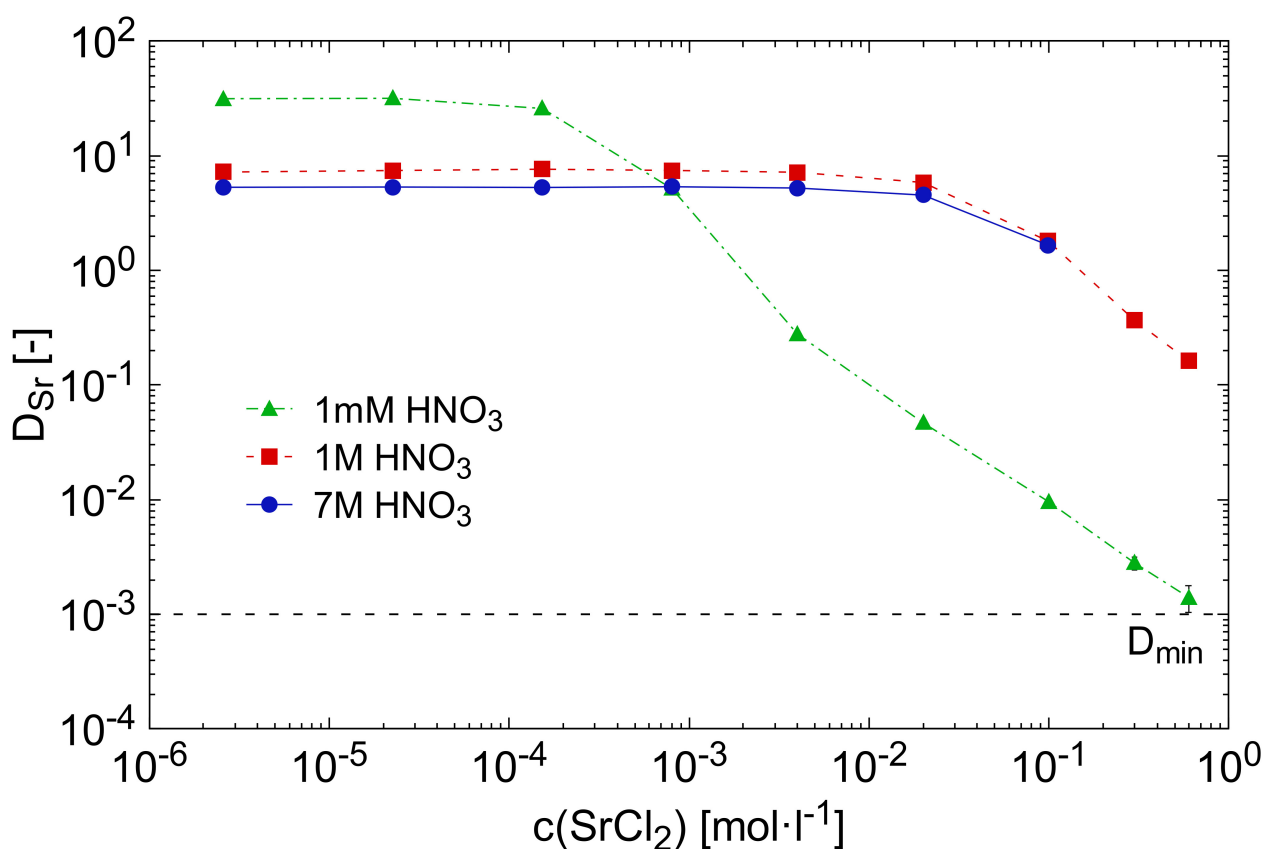
Následující pozvolný pokles prozatím zůstává nevysvětlen. I přesto, že byly tyto experimenty provedeny opakovaně, nepodařilo se eliminovat rozptyl naměřených hodnot. Pozorovaný pokles rozdělovacího poměru stroncia pro delší časy třepání je ve všech případech menší než 30 % maximální hodnoty. Vzhledem k těmto skutečnostem nelze z kinetických experimentů vyvozovat spolehlivé závěry. Z důvodu nízké opakovatelnosti krátkých dob kontaktu a dosud nevysvětleným změnám při delším třepání byla pro následující experimenty zvolena doba kontaktu fází 2 minuty.



Obr. 14: Porovnání kinetiky extrakce stroncia pro ekvilibrované fáze pro různé koncentrace HNO₃ ve vodné fázi; ekvilibrace předtřepáním 60 min, extrakce do 1mM (z 1mM HNO₃), resp. 0,1M (1M a 7M HNO₃) DCH18C6 v [C₄mim][NTf₂], A/O = 1, třepání při 3000 rpm, $c(\text{Sr})_{\text{aq},0} \sim 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $T \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$

6.2 Vliv koncentrace stroncia ve vodné fázi

Počáteční koncentrace separované látky, v tomto případě stroncia, ve vodné fázi je jedním ze základních extrakčních parametrů. Závislost rozdělovacího poměru na počáteční koncentraci stroncia (ve formě SrCl_2) ve vodné fázi je zobrazena na Obr. 15. Při koncentracích výrazně nižších než celková koncentrace extrakčního činidla zůstává rozdělovací poměr stroncia prakticky konstantní pro všechny tři koncentrace HNO_3 . Naopak, je-li celková koncentrace stroncia ve vodné fázi srovnatelná nebo vyšší než koncentrace CE, dochází k významnému poklesu rozdělovacího poměru. Tento pokles je s největší pravděpodobností způsoben snižováním koncentrace volného extrakčního činidla v organické fázi v důsledku tvorby komplexu se stronciem.



Obr. 15: Závislost rozdělovacího poměru stroncia na celkové počáteční koncentraci SrCl_2 ve vodné fázi; extrakce z prostředí HNO_3 o koncentracích $1 \cdot 10^{-3}$, 1 a 7 mol·l⁻¹ do 1mM (z 1mM HNO_3), resp.

0,1M (1M a 7M HNO_3) DCH18C6 v $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$, A/O = 1, třepání 2 min při 3000 rpm,

$$T \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}, D_{\text{min}} = 1,0 \cdot 10^{-3}, D_{\text{max}} = 966$$

V systému, kde jsou koncentrace stroncia a extrakčního činidla shodné, nabývá rozdělovací poměr stroncia pro všechny tři koncentrace HNO_3 obdobné hodnoty, konkrétně v rozsahu 1,5 - 5. Při

koncentraci stroncia $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, dosahuje jeho rozdělovací poměr při extrakci z prostředí 1mM HNO_3 100x nižší hodnoty než v případě 1M a 7M HNO_3 . Tento faktor je ve shodě se 100x nižší koncentrací extrakčního činidla v tomto systému. Celkové množství stroncia přecházející do organické fáze, $c(\text{Sr})_{\text{org}}$, určené z celkové analytické koncentrace SrCl_2 a stanoveného rozdělovacího poměru stroncia dle vztahu

$$D_{\text{Sr}} = \frac{c(\text{Sr})_{\text{org}}}{c(\text{Sr})_{\text{aq}}}, \quad (13)$$

není v žádném ze systémů vyšší než celková koncentrace crown etheru. Tato skutečnost indikuje, že jednou molekulou CE dochází k extrakci nejvýše jednoho atomu stroncia, a to i v případě, je-li stroncia ve vodné fázi o dva řády více.

Oba základní předpokládané mechanismy extrakce, tedy iontovou výměnu nebo přechod nenabitého iontového asociátu, lze v obecném případě extrakce m atomů stroncia n molekulami crown etheru za předpokladu dosažení rovnováhy popsat extrakční konstantou ve tvaru

$$K_{\text{ex}} = \frac{c(\text{komplex})_{\text{org}}}{c(\text{Sr}^{2+})_{\text{aq}}^m \cdot c(\text{CE})_{\text{org}}^n \cdot A} \cdot K_{\gamma}; A = \frac{c(\text{C}_4\text{mim}^+)_{\text{org}}^2}{c(\text{C}_4\text{mim}^+)_{\text{aq}}^2}, \text{ resp. } A = c(\text{NO}_3^-)_{\text{aq}}^2, \quad (14)$$

kde $c(\text{komplex})_{\text{org}}$ značí koncentraci komplexu stroncia přecházejícího do organické fáze a K_{γ} poměr aktivitních koeficientů příslušných složek. Za předpokladu zanedbatelné rozpustnosti CE ve vodné fázi, výskytu stronciu ve vodné fázi výhradně ve formě kationtu Sr^{2+} a jeho přechodu do organické fáze výhradně ve formě komplexu s CE, lze při zachování experimentálních podmínek extrakce a koncentrace všech složek s výjimkou stroncia upravit předchozí vztah do tvaru

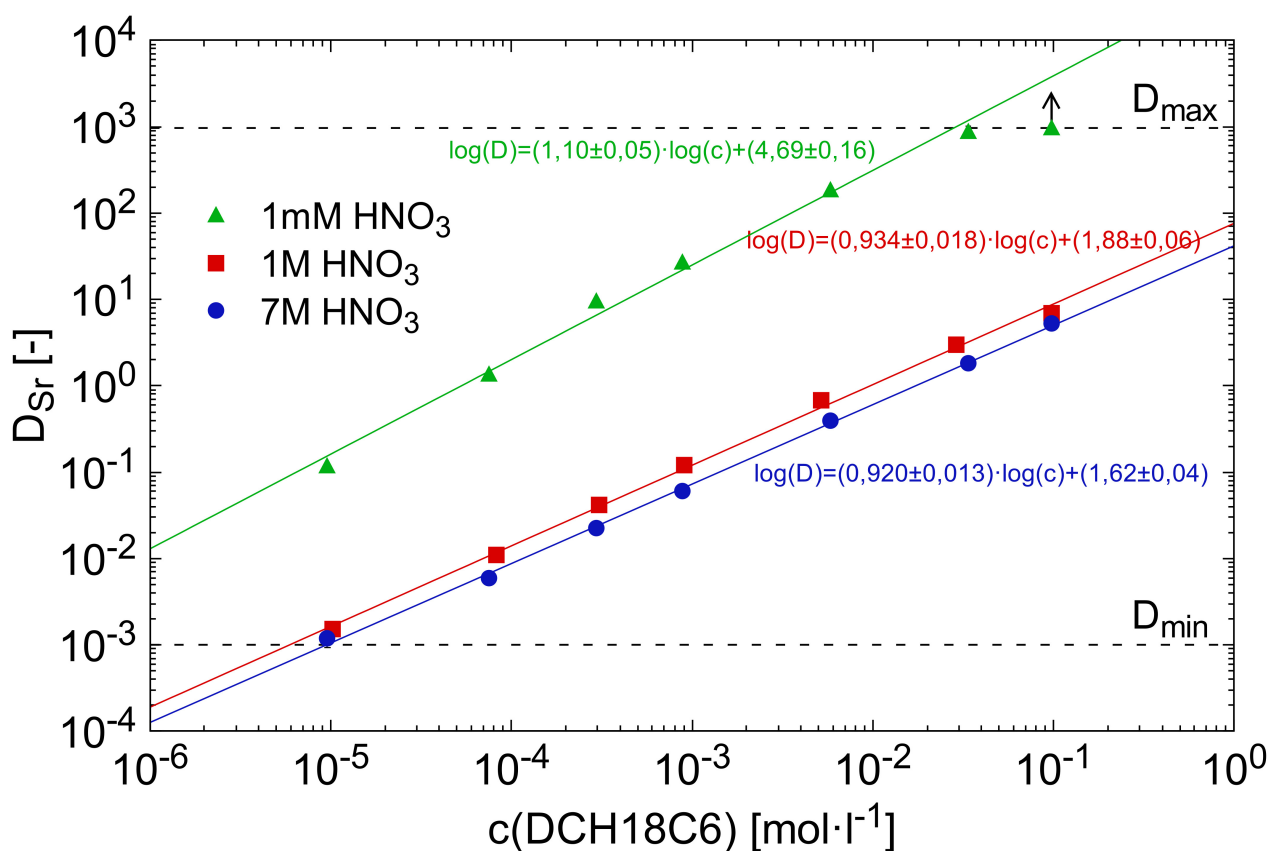
$$\log(D_{\text{Sr}}) = (m-1) \cdot \log(c(\text{Sr}^{2+})_{\text{aq}}) + C, \quad (15)$$

kde D_{Sr} značí rozdělovací poměr stroncia a C je konstanta.

Při celkové koncentraci stroncia výrazně nižší než celková koncentrace CE lze zanedbat úbytek volného CE v organické fázi z důvodu tvorby komplexu se stronciem a extrakci stroncia v tomto systému popsat rovnicí (15). Dochází-li za těchto podmínek ke zvyšování celkové koncentrace stroncia, zůstává jeho rozdělovací poměr konstantní, jak je tomu na Obr. 15, pouze v případě, kdy $m = 1$. Při koncentracích výrazně nižších než koncentrace CE tedy komplex přecházející do organické fáze obsahuje právě jeden atom stroncia. Vzhledem k faktu, že k tomuto závěru lze dojít pro všechny tři sledované koncentrace HNO_3 , je počet atomů stroncia v komplexu přecházejícího do organické fáze s největší pravděpodobností na koncentraci HNO_3 nezávislý.

6.3 Vliv koncentrace extrakčního činidla

Již z předchozí kapitoly je zjevný významný vliv koncentrace extrakčního činidla v organické fázi. Závislost rozdělovacího poměru stroncia na koncentraci DCH18C6 v $[C_4mim][NTf_2]$ je pro extrakci z prostředí HNO_3 o třech různých koncentracích zobrazena na Obr. 16. Při zachování konstantní koncentrace stroncia jeho rozdělovací poměr se zvyšující se koncentrací crown etheru monotónně roste. Při extrakci z 1mM HNO_3 je hodnoty $D = 1$, tzn. separace 50 % stroncia, dosaženo již při koncentraci činidla cca $7 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Zvýšením koncentrace HNO_3 na 1, resp. 7 $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ dochází k posunu potřebné koncentrace DCH18C6 na hodnotu řádově $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.



Obr. 16: Závislost rozdělovacího poměru stroncia na koncentraci extrakčního činidla v organické fázi; extrakce z prostředí HNO_3 o koncentracích $1 \cdot 10^{-3}$, 1 a 7 $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ do roztoku DCH18C6 v $[C_4mim][NTf_2]$, A/O = 1, třepání 2 min při 3000 rpm, $c(Sr)_{aq,0} \sim 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $T \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$,

$$D_{\min} = 1,0 \cdot 10^{-3}, D_{\max} = 966$$

V logaritmickém měřítku lze závislosti na Obr. 16 relativně dobře proložit lineární regresí, jejíž směrnice je ve všech třech případech blízká hodnotě jedna. Za předpokladu výskytu stroncia ve vodné fázi výhradně ve formě kationtu Sr^{2+} , jeho přechodu do organické fáze výhradně ve formě komplexu s CE a při $m = 1$ lze vztah (14) přepsat do tvaru

$$K_{\text{ex}} = \frac{D_{\text{Sr}}}{c(\text{CE})^n \cdot A} \cdot K_y, \quad (16)$$

kde všechny veličiny nabývají stejného významu jako v předchozí kapitole. Zůstávají-li ostatní experimentální podmínky konstantní, lze vztah (16) mezi rozdělovacím poměrem stroncia a koncentrací crown etheru v organické fázi upravit do tvaru

$$\log(D_{\text{Sr}}) = n \cdot \log(c(\text{CE})) + C', \quad (17)$$

kde C' je konstanta. Porovnáním tohoto vztahu s lineární regresí experimentálních dat na Obr. 16 je patrné, že $n \approx 1$, tedy že komplex stroncia přecházející do organické fáze obsahuje právě jednu molekulu crown etheru. Tento závěr je ve shodě s faktem pozorovaným v předchozí kapitole, že koncentrace stroncia extrahovaného do organické fáze nepřekračuje celkovou koncentraci crown etheru.

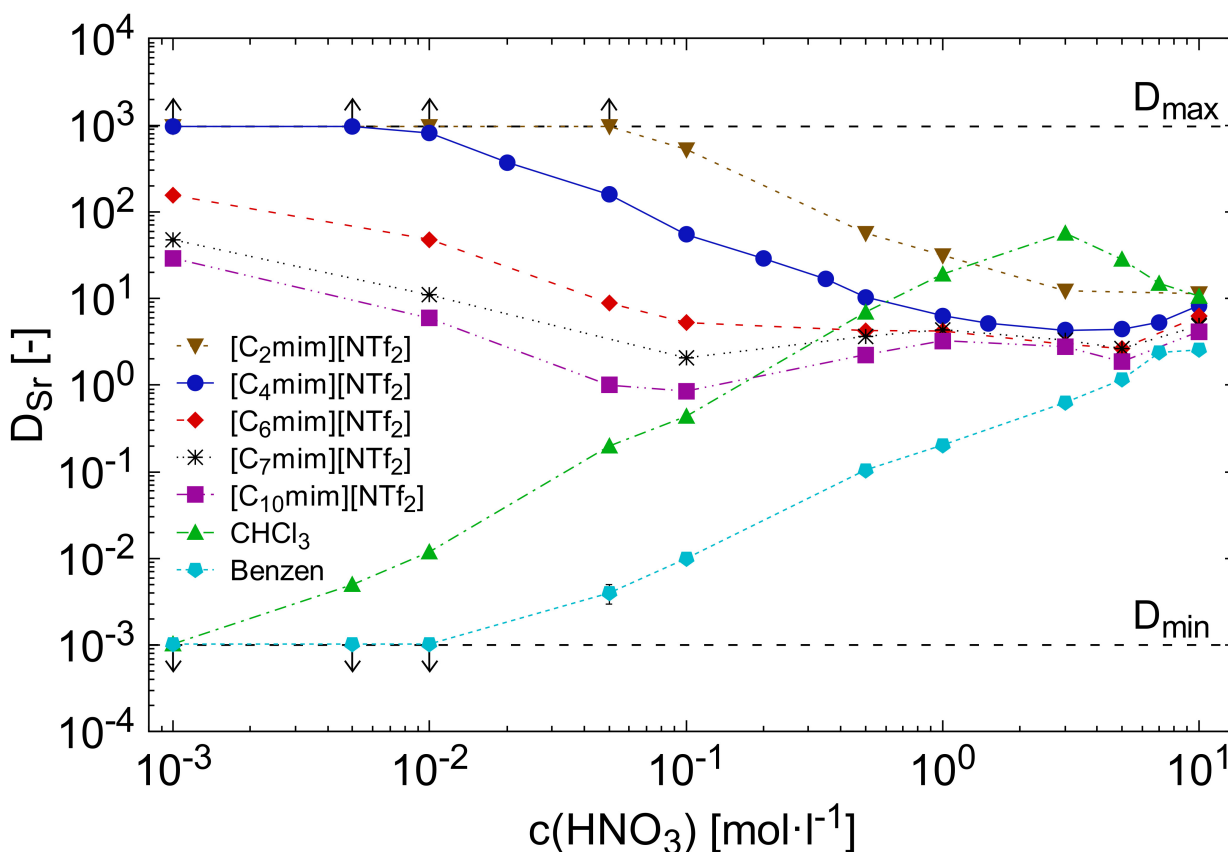
6.4 Vliv organického rozpouštědla

V předchozích kapitolách byla sledována extrakce stroncia do roztoku DCH18C6 v $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$. Na základě literární rešerše (Kap. 4) je nicméně zjevné, že výběr vhodného organického rozpouštědla je jedním ze základních pilířů při extrakci stroncia pomocí crown etherů. Vliv jednotlivých studovaných rozpouštědel je v závislosti na koncentraci kyseliny dusičné ve vodné fázi zobrazen na Obr. 17. Byly použity iontové kapaliny na bázi imidazolu se stejným hydrofobním aniontem ($[\text{NTf}_2]^-$) lišící se v délce postranního řetězce, a tedy hydrofobicitě, imidazoliového kationtu. Pro srovnání byly vybrány chloroform a benzen, jakožto zástupci běžné používaných těkavých organických rozpouštědel (VOCs).

Rozdíl mezi ILs a běžnými organickými rozpouštědly je patrný z Obr. 17. Zatímco do chloroformu a benzenu k extrakci z prostředí 1mM HNO_3 prakticky nedochází, při použití ILs je ve všech případech stroncium extrahováno z více než 95 %. U VOCs dále rozdělovací poměr stroncia roste s rostoucí koncentrací kyseliny, kdežto u ILs je až do koncentrace kyseliny cca $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ tento trend opačný. Při koncentraci HNO_3 vyšší než cca $2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ je tak účinnost extrakce do chloroformu vyšší než do všech studovaných ILs.

Pro VOCs pozorovaný nárůst rozdělovacího poměru stroncia s rostoucí koncentrací kyseliny dusičné je ve shodě s výsledky publikovanými jinými výzkumnými skupinami (Kap. 4) a s předpokládaným mechanismem extrakce nenabitého iontového asociátu $[\text{Sr}\cdot\text{CE}\cdot(\text{NO}_3)_2]$. Obdobná strmost nárůstu indikuje, že tento mechanismus je s největší pravděpodobností u obou rozpouštědel shodný. Řídícím faktorem účinnosti extrakce je zde pravděpodobně koncentrace NO_3^- , při jejímž zvyšování dochází k posunu rovnováhy ve prospěch tvorby iontového asociátu, který následně přechází do organické fáze.

V experimentech provedených v rámci této práce byla extrakce stroncia do chloroformu vyšší než do benzenu. Hodnoty $D = 1$ (tzn. extrakce 50 % stroncia) je při použití chloroformu dosaženo pro cca 0,2M HNO_3 , zatímco u benzenu až při koncentraci HNO_3 cca $5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Na základě toho lze usoudit, že rozpustnost vznikajícího iontového asociátu v chloroformu je vyšší než v benzenu. Z grafu je dále u chloroformu patrný neočekávaný pokles rozdělovacího poměru stroncia u extrakce z koncentrovaných roztoků HNO_3 . Vzhledem k předpokládanému vlivu aniontu kyseliny je tento pokles podrobněji diskutován v následující kapitole.



Obr. 17: Závislost rozdělovacího poměru stroncia na koncentraci HNO_3 při extrakci z prostředí HNO_3 do 0,1M DCH18C6 v různých organických rozpouštědlech, $A/O = 1$, třepání 2 min při 3000 rpm, $c(\text{Sr})_{\text{aq},0} \sim 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $T \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $D_{\text{min}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$, $D_{\text{max}} = 966$

U extrakce do ILs je situace odlišná. Nejvyššího rozdělovacího poměru je pro všechny použité ILs dosaženo při extrakci z málo koncentrované HNO_3 . Z Obr. 17 je také patrný velký vliv délky postranního řetězce imidazoliového kationtu na účinnost extrakce. S rostoucí délkou řetězce klesá rozdělovací poměr stroncia v celém sledovaném rozsahu koncentrací HNO_3 . Nejvýraznější je tento pokles u nízkých koncentrací kyseliny. Byl také zjištěn relativně významný rozdíl v pH vodné fáze po extrakci z 1mM HNO_3 do ILs s různým kationtem. S rostoucí délkou postranního řetězce IL byl pozorován pokles pH. Zatímco pro $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ dosahovalo pH vodné fáze po extrakci hodnoty 4,8, pro $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ to bylo 3,4. Tento efekt je pravděpodobně způsoben rostoucí hydrofobicitou kationtu s rostoucí délkou postranního řetězce, a tedy jeho nižší rozpustností ve vodné fázi.

S rostoucí vstupní kyselostí vodné fáze následně rozdělovací poměr stroncia při extrakci do ILs klesá. Při použití $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ jako rozpouštědla dochází z prostředí 0,1M HNO_3 k prakticky kvantitativní extrakci stroncia ($D \approx 500$), kdežto do $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ nabývá rozdělovací poměr stroncia hodnoty pouze cca 0,85. S rostoucí vstupní koncentrací HNO_3 poté dochází k postupnému snižování rozdílu mezi jednotlivými ILs.

Pro $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ a $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ byl obecný trend poklesu rozdělovacího poměru s rostoucí koncentrací HNO_3 pozorován až do koncentrace cca $1\text{--}3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Poté v případě ILs s těmito kationty dochází k postupnému zpomalování tohoto poklesu až k obrácení trendu. Pro $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ tak při koncentracích HNO_3 vyšších než cca $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ rozdělovací poměr stroncia s rostoucí kyselostí roste. U ILs s delšími řetězci je možné pozorovat další změnu trendu mezi cca 0,1M a 2M HNO_3 . Mezi těmito koncentracemi dochází nejprve k nárůstu a následně opět k poklesu rozdělovacího poměru stroncia. S rostoucí délkou řetězce imidazoliového kationtu se tento fenomén stává významnějším. Při extrakci z velmi kyselých roztoků (cca $> 5\text{M } \text{HNO}_3$) je opět pozorovatelný nárůst rozdělovacího poměru se zvyšující se koncentrací HNO_3 .

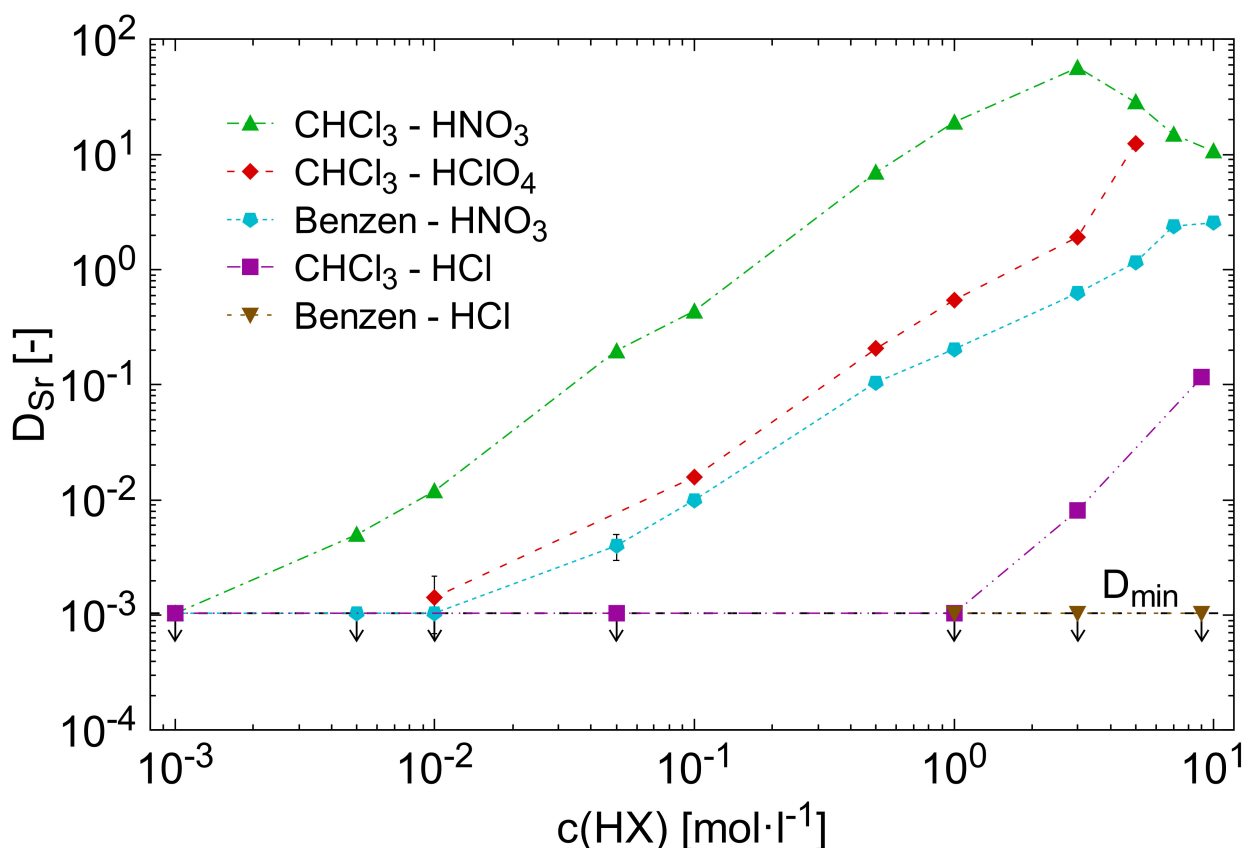
Výše popsané trendy závislosti rozdělovacího poměru stroncia na koncentraci kyseliny dusičné ve vodné fázi jsou v relativně dobré shodě s předpokládanými mechanismy extrakce stroncia (viz Kap. 4). Při nízké koncentraci NO_3^- iontů lze předpokládat velmi malé množství vznikajícího nenabitého iontového asociátu $[\text{Sr}\cdot\text{CE}\cdot(\text{NO}_3)_2]$. Při použití ILs jako rozpouštědla byl přesto v přítomnosti DCH18C6 pozorován významný přechod stroncia do organické fáze. Vzhledem k pozorovaným trendům v závislosti na hydrofobicitě tak do ILs dochází s největší pravděpodobností k extrakci stroncia mechanismem iontové výměny mezi komplexem $[\text{Sr}\cdot\text{CE}]^{2+}$ a kationtem IL. Výrazný rozdíl v rozdělovacích poměrech v závislosti na délce postranního řetězce imidazoliového kationtu indikuje, že se iontové výměny účastní právě tento kation. S rostoucí délkou řetězce roste hydrofobita tohoto kationtu, čímž klesá jeho ochota přecházet do vodné fáze, a v konečném důsledku dochází k poklesu rozdělovacího poměru stroncia. I do IL se silně hydrofobním kationtem, $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{NTf}_2]$, nicméně dochází z 1mM HNO_3 k extrakci více než 95 % stroncia. Vzhledem k obtížnému přechodu kationtu $[\text{C}_{10}\text{mim}]^+$ do vodné fáze je i při takto nízké koncentraci HNO_3 pravděpodobně část stroncia extrahována ve formě neutrálního iontového asociátu, jak uvádí i skupina Dietz *et al.* [112,113].

S rostoucí kyselostí klesá rozdělovací poměr stroncia, což je pravděpodobně způsobeno kompeticí mezi Sr^{2+} a HNO_3 (příp. H_3O^+) při tvorbě komplexu s CE. Při vysoké vstupní kyselosti ($c(\text{HNO}_3) > \text{cca } 2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) lze pozorovat již zmíněný nárůst extrakční účinnosti. V této oblasti koncentrace kyseliny je zároveň relativně malý rozdíl v rozdělovacím poměru stroncia pro jednotlivé kationty ILs, což naznačuje snižování vlivu hydrofobicity kationtu. To je pravděpodobně způsobeno odklonem extrakčního mechanismu od iontové výměny směrem k mechanismu, kterého se kation IL přímo neúčastní. Obě tyto skutečnosti jsou v souladu s předpokládaným nárůstem významu extrakce nenabitého iontového asociátu $[\text{Sr}\cdot\text{CE}\cdot(\text{NO}_3)_2]$.

6.5 Vliv aniontu minerální kyseliny

6.5.1 Vliv aniontu kyseliny na extrakci do VOCs

Pro posouzení a vysvětlení některých trendů pozorovaných na Obr. 17 při extrakci z HNO_3 byly pro některá rozpouštědla provedeny extrakce z prostředí HCl a HClO_4 . Porovnání vlivu jednotlivých aniontů těchto kyselin na extrakci stroncia je pro VOCs zobrazeno na Obr. 18. Z grafu je patrné, že nejvyšší separace stroncia je dosaženo při extrakci z prostředí HNO_3 do chloroformu. Naopak z prostředí HCl do chloroformu je extrakce stroncia pozorovatelná až z velmi koncentrovaných roztoků a do benzenu k ní ani při koncentraci HCl $9 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ prakticky nedochází.



Obr. 18: Vliv aniontu minerální kyseliny na rozdělovací poměr stroncia; extrakce z prostředí HX do $0,1\text{M}$ DCH18C6 v chloroformu a benzenu, $A/O = 1$, třepání 2 min při 3000 rpm, $c(\text{Sr})_{\text{aq},0} \sim 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $T \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $D_{\text{min}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$, $D_{\text{max}} = 966$

V předchozí kapitole zmíněný neočekávaný pokles rozdělovacího poměru stroncia při extrakci z koncentrovaných roztoků HNO_3 do chloroformu pro jinou testovanou kyselinu ani rozpouštědlo pozorován nebyl. Maximum rozdělovacího poměru stroncia pro 3M HNO_3 při extrakci do chloroformu bylo pozorováno i skupinou Gupta *et al.*, která ovšem nepodává vysvětlení tohoto

trendu [103]. Skupina Dietz *et al.* dokumentuje obdobný pokles rozdělovacího poměru sodíku při extrakci do alifatických alkoholů pro koncentrace HNO_3 vyšší než cca $2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ [112,123]. V uvedených publikacích je tento pokles vysvětlován úbytkem volného CE v důsledku tvorby jeho komplexu s molekulou HNO_3 , kterých je v systému výrazný nadbytek. Na základě dostupných informací nicméně nelze toto vysvětlení pro extrakci stroncia potvrdit ani vyvrátit.

Vzhledem k faktu, že byl tento pokles pozorován pouze pro extrakci z prostředí HNO_3 do chloroformu, mohl by být způsoben jejich vzájemnou interakcí. Tyto dvě chemikálie spolu mohou za určitých podmínek reagovat za vzniku látky se strukturním vzorcem Cl_3CNO_2 , známé pod triviálním názvem chlorpikrin [128–130]. Za laboratorní teploty se jedná o bezbarvou kapalinu, která je s chloroformem dobře mísitelná [128,131]. Při vysoké koncentraci HNO_3 by tedy mohlo docházet ke tvorbě chlorpikrinu, který následně mění vlastnosti organické fáze a zhoršuje rozpustnost extrahovaného iontového asociátu stroncia. Na základě získaných výsledků ovšem nelze ani tuto domněnku s jistotou potvrdit ani vyvrátit.

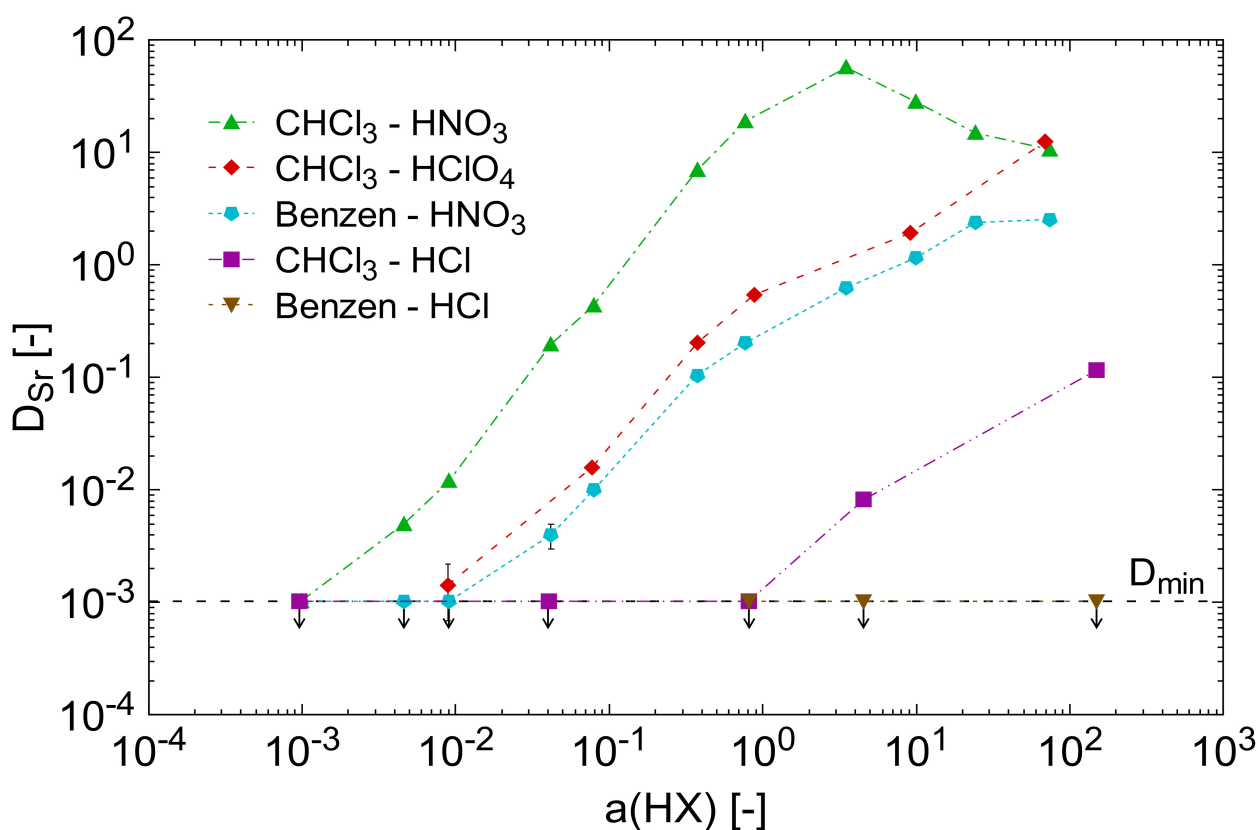
Z grafu na Obr. 18 je dále patrné, že pro dané složení vodné fáze je rozdělovací poměr stroncia vždy vyšší při použití chloroformu oproti benzenu. Chloroform lze tedy považovat za vhodnější rozpouštědlo pro extrakci stroncia pomocí DCH18C6 v celém sledovaném rozsahu koncentrací použitých kyselin. Pro dané složení organické fáze při použití chloroformu účinnost extrakce stroncia klesá v pořadí $\text{HNO}_3 > \text{HClO}_4 > \text{HCl}$. Za předpokladu extrakce stroncia ve formě nenabitého iontového asociátu $[\text{Sr}\cdot\text{CE}\cdot\text{X}_2]$ je tento rozdíl v extrakční účinnosti dán primárně rozdílnou stabilitou vznikajícího iontového asociátu a jeho rozdílnou rozpustností v jednotlivých fázích. Iontový asociát s dusičnanovým aniontem je tedy pravděpodobně ze studovaných aniontů nejstabilnější a jeho rozpustnost v chloroformu je nejvyšší.

Proložení křivek na Obr. 18 lineární regresí v logaritmickém měřítku lze získat následující směrnice nárůstu: $1,51 \pm 0,04$ pro $\text{CHCl}_3 - \text{HNO}_3$, $1,41 \pm 0,10$ pro $\text{CHCl}_3 - \text{HClO}_4$ a $1,23 \pm 0,04$ pro benzen - HNO_3 . Pro předpokládaný mechanismus extrakce stroncia do VOCs, tzn. ve formě nenabitého iontového asociátu $[\text{Sr}\cdot\text{CE}\cdot(\text{NO}_3)_2]$ (viz Kap. 4), lze obdobně jako v Kap. 6.2 a 6.3 nalézt pro závislost logaritmu rozdělovacího poměru stroncia na koncentraci aniontu minerální kyseliny tvar

$$\log(D_{\text{Sr}}) = 2 \cdot \log(c(\text{X}^-)) + C'', \quad (18)$$

kde C'' je konstanta. Z tohoto vztahu je patrné, že hodnota směrnice lineární logaritmické závislosti rozdělovacího poměru na koncentraci aniontu kyseliny představuje počet molekul tohoto aniontu, které tvoří vznikající iontový asociát se stronciem. Za předpokladu extrakce iontového asociátu obsahujícího dva kompenzující anionty je teoretická hodnota směrnice nárůstu rovna dvěma.

Výše uvedené vztahy jsou platné za předpokladu konstantních hodnot aktivitních koeficientů. Vzhledem k významným rozdílům v koncentraci kyselin nicméně tento požadavek není splněný. Získaná experimentální data proto byla korigována na základě závislosti aktivitních koeficientů pro jednotlivé kyseliny na její koncentraci dle hodnot převzatých z [132,133]. Závislost rozdělovacího poměru stroncia na termodynamické aktivitě jednotlivých kyselin je pro VOCs zobrazena na Obr. 19. Zde je patrný nejstrmější nárůst extrakční účinnosti při extrakci z prostředí HNO_3 do chloroformu. V případě systémů $\text{CHCl}_3 - \text{HClO}_4$ a benzen - HNO_3 došlo po přepočtu na termodynamické aktivity k významné změně tvaru extrakčních křivek, které již nejsou dobře proložitelné lineární funkcí, a celkovému snížení strmosti nárůstu rozdělovacího poměru.



Obr. 19: Závislost rozdělovacího poměru stroncia na termodynamické aktivitě jednotlivých minerálních kyselin při extrakci do 0,1M DCH18C6 v chloroformu a benzenu, $A/O = 1$, třepání 2 min při 3000 rpm, $c(\text{Sr})_{\text{aq},0} \sim 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $T \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $D_{\text{min}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$, $D_{\text{max}} = 966$

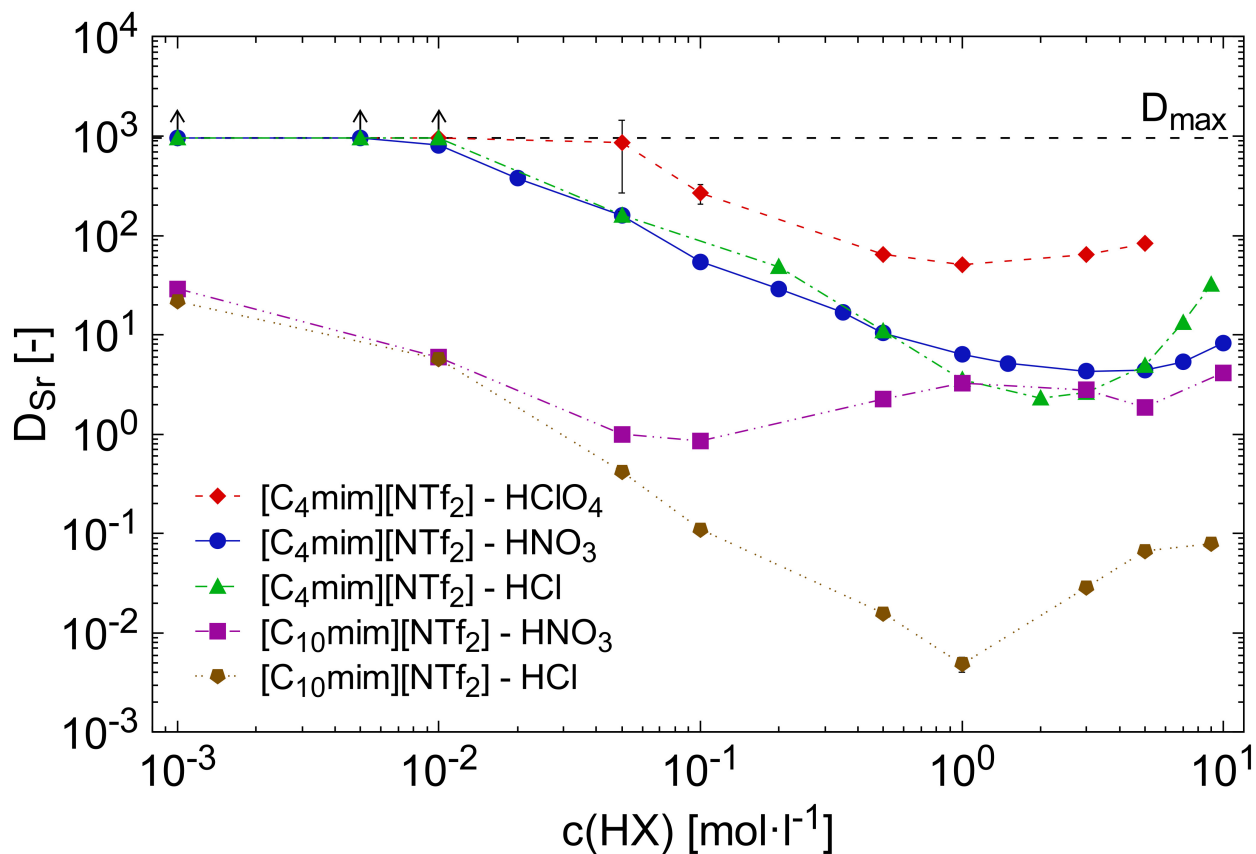
6.5.2 Vliv aniontu kyseliny na extrakci do iontových kapalin

Rozdílnou strmost nárůstu lze při extrakci z prostředí HNO_3 a HCl o vysokých koncentracích pozorovat také pro některé ILs na Obr. 20. Z důvodu významného vlivu hydrofobicity kationtu IL (viz Obr. 17) byl vliv aniontu kyseliny sledován pro dvě ILs s různě hydrofobními kationty, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ a $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{NTf}_2]$. Při koncentraci kyseliny nižší než cca $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ jsou křivky pro extrakci z HNO_3 , resp. HCl do $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ prakticky identické. Naopak, při vyšších koncentracích lze pozorovat relativně významný rozdíl. Z prostředí HCl dochází ve srovnání s HNO_3 nejprve k výraznějšímu poklesu a následně ke strmějšímu nárůstu rozdělovacího poměru stroncia. Při vysoké koncentraci kyseliny (cca $9 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) je tak rozdělovací poměr stroncia při extrakci z HCl cca 5x vyšší než z HNO_3 . Ze středně až silně kyselých roztoků je ovšem nejvyšších rozdělovacích poměrů stroncia dosaženo pro HClO_4 . Obecný trend počátečního poklesu v nízkých až středních koncentracích a naopak nárůstu při vysoké koncentraci je pozorovatelný i pro tuto kyselinu, oproti ostatním kyselinám je ale hodnota rozdělovacího poměru stroncia z HClO_4 cca o jeden řád vyšší. Při koncentraci HClO_4 vyšší než $5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ byla pozorována výrazná ztráta vodné fáze pravděpodobně způsobená její vysokou mísitelností s organickou fází, a v grafu proto nejsou rozdělovací poměry pro tyto podmínky zobrazeny.

Při extrakci do $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ je při nízkých koncentracích kyseliny patrný pouze velmi malý rozdíl mezi HNO_3 a HCl . Pro HCl nicméně rozdělovací poměr stroncia klesá až do cca $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, a při vyšších koncentracích pak dochází k opětovnému nárůstu, kdežto v případě HNO_3 je od koncentrace přibližně $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ pozorovatelný již dříve zmíněný nárůst extrakční účinnosti. Při extrakci z prostředí 1M HNO_3 je tak extrahováno více než 75 % stroncia, zatímco z 1M HCl je to méně než 0,5 %. Rozdíl je patrný i při extrakci z ještě více kyselých roztoků, kde se rozdělovací poměr pro tyto kyseliny liší o více než jeden řád.

Pouze velmi malý pozorovaný rozdíl v extrakční účinnosti pro HNO_3 a HCl při malých koncentracích indikuje, že se při těchto podmínkách anion kyseliny na extrakci stroncia významně nepodílí. To je v souladu s předpokládaným převažujícím mechanismem extrakce iontovou výměnou, a to i v případě IL se silně hydrofobním kationtem, $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{NTf}_2]$. Pokles rozdělovacího poměru stroncia v této oblasti je pravděpodobně způsoben zvyšující se koncentrací HNO_3 , a její kompeticí s kationty stroncia při tvorbě komplexu s crown etherem. Při extrakci z prostředí HClO_4 je i přes vyšší hodnoty rozdělovacího poměru stroncia strmost jeho poklesu obdobná. I pro tuto kyselinu tedy lze předpokládat stejný mechanismus kompetice, vlivem

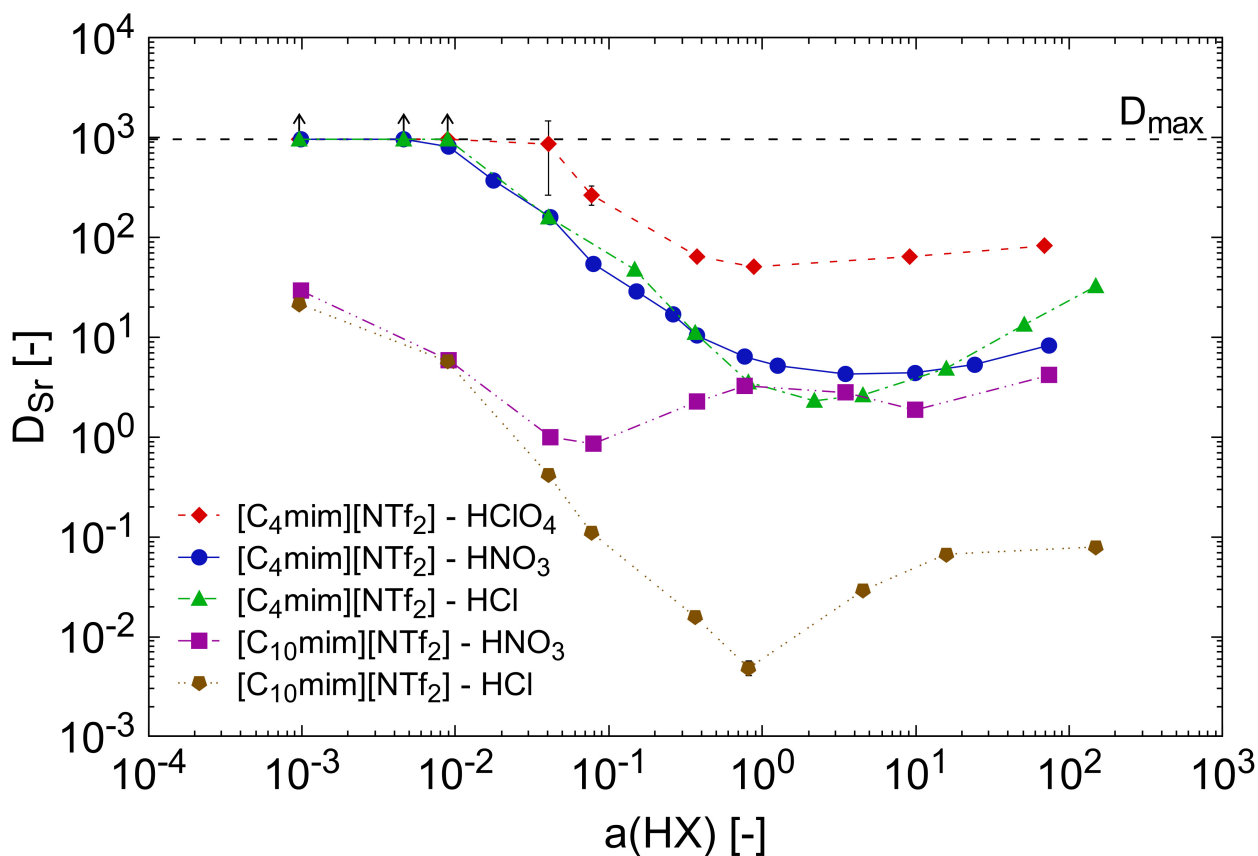
přítomnosti aniontů ClO_4^- ale pravděpodobně dochází ke zvýšení extrakční účinnosti oproti ostatním aniontům. Pozorované trendy v extrakci z málo kyselých roztoků HNO_3 a HCl do $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ odpovídají výsledkům publikovaným jinými výzkumnými skupinami [91,110–112,118].



Obr. 20: Vliv aniontu minerální kyseliny na rozdělovací poměr stroncia; extrakce z prostředí HX do 0,1M DCH18C6 v $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ a $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{NTf}_2]$, A/O = 1, třepání 2 min při 3000 rpm, $c(\text{Sr})_{\text{aq},0} \sim 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $T \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $D_{\text{min}} = 1,0\cdot 10^{-3}$, $D_{\text{max}} = 966$

Naopak v případě $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ zde pozorovaný počáteční pokles rozdělovacího poměru stroncia při malých koncentracích HNO_3 a HCl jinými výzkumnými skupinami pozorován nebyl. Skupina Dietz *et al.* pozorovala nárůst rozdělovacího poměru při extrakci z prostředí HNO_3 v rozsahu koncentrací 10^{-2} – $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, následovaný nejprve propadem a poté opět nárůstem při velmi vysokých koncentracích kyseliny [113,119]. Počáteční nárůst rozdělovacího poměru vysvětluje tato skupina třetím extrakčním mechanismem (viz Kap. 4.2), dle kterého dochází nejprve k extrakci HNO_3 crown etherem do organické fáze a následné mezifázové výměně oxoniového kationtu za kation Sr^{2+} [112,113,123].

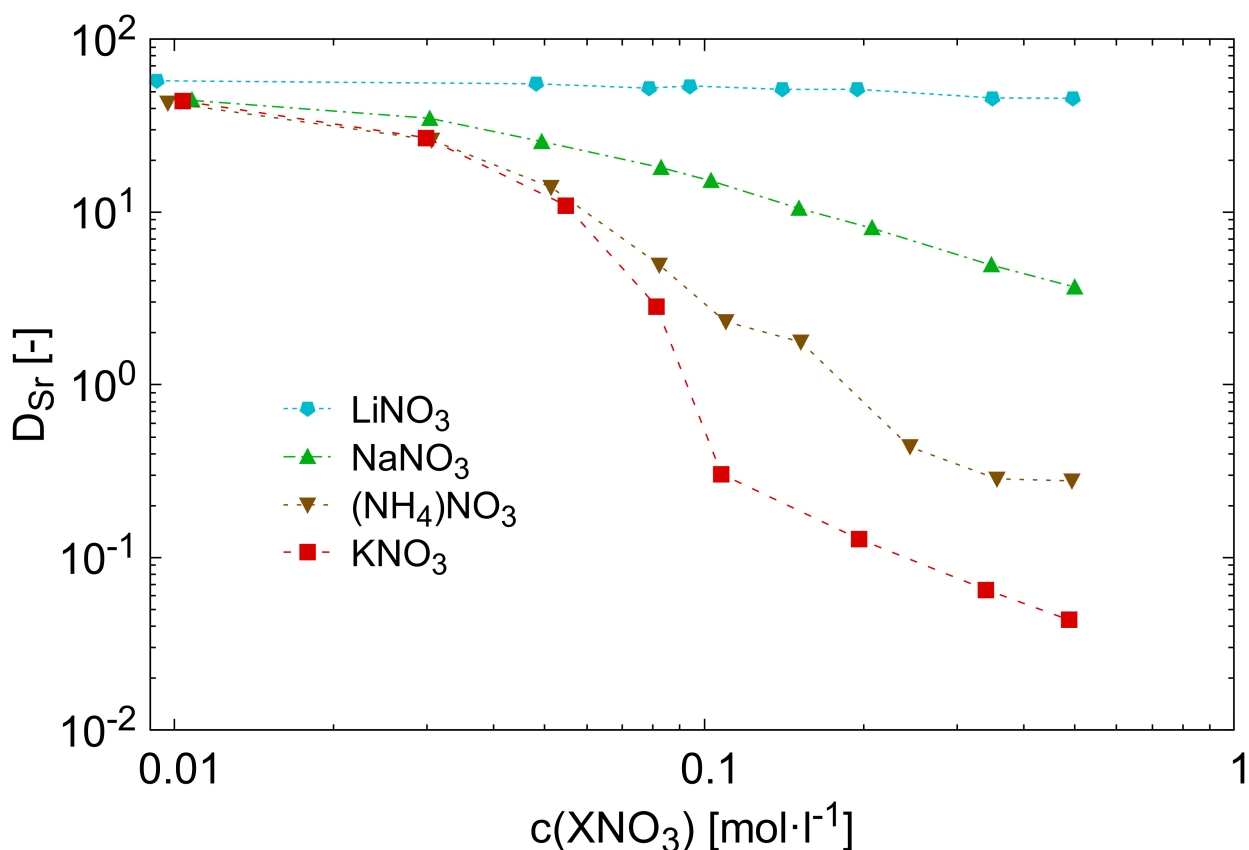
Zde pozorovaný nárůst rozdělovacího poměru stroncia při extrakci z koncentrovanějších roztoků všech sledovaných kyselin do ILs je v souladu s předpokládaným nárůstem významu extrakce nenabitého iontového asociátu. Z rozdílné koncentrace kyseliny, při níž k nárůstu dochází a jeho různé strmosti lze usuzovat na vliv jednotlivých aniontů na tvorbu iontového asociátu a jeho přechod do organické fáze. Tento vliv je ovšem opět vhodnější porovnávat v závislosti na jejich termodynamické aktivitě, která je zobrazena na Obr. 21. Z tohoto grafu je patrné, že aktivita, při níž dochází k nárůstu rozdělovacího poměru stroncia při extrakci do $[C_4mim][NTf_2]$ je pro všechny tři kyseliny relativně blízká. Kyselinou, u níž k tomuto nárůstu dochází při nejnižší aktivitě je $HClO_4$. Naopak kyselinou, u níž dochází k nárůstu rozdělovacího poměru stroncia při nejvyšší termodynamické aktivitě, je HNO_3 . Z toho lze usuzovat na rozdílnou stabilitu komplexů mezi Sr^{2+} , CE a jednotlivými anionty, resp. jejich rozdílnou rozpustnost v $[C_4mim][NTf_2]$. Nejlepším aniontem pro extrakci stroncia ve formě iontového asociátu do $[C_4mim][NTf_2]$ se (na rozdíl od VOCs, kde bylo nejlepších rozdělovacích poměrů stroncia dosaženo pro HNO_3) jeví ClO_4^- .



Obr. 21: Závislost rozdělovacího poměru stroncia na termodynamické aktivitě jednotlivých minerálních kyselin při extrakci do 0,1M DCH18C6 v $[C_4mim][NTf_2]$ a $[C_{10}mim][NTf_2]$, A/O = 1, třepání 2 min při 3000 rpm, $c(Sr)_{aq,0} \sim 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $T \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $D_{\min} = 1,0\cdot 10^{-3}$, $D_{\max} = 966$

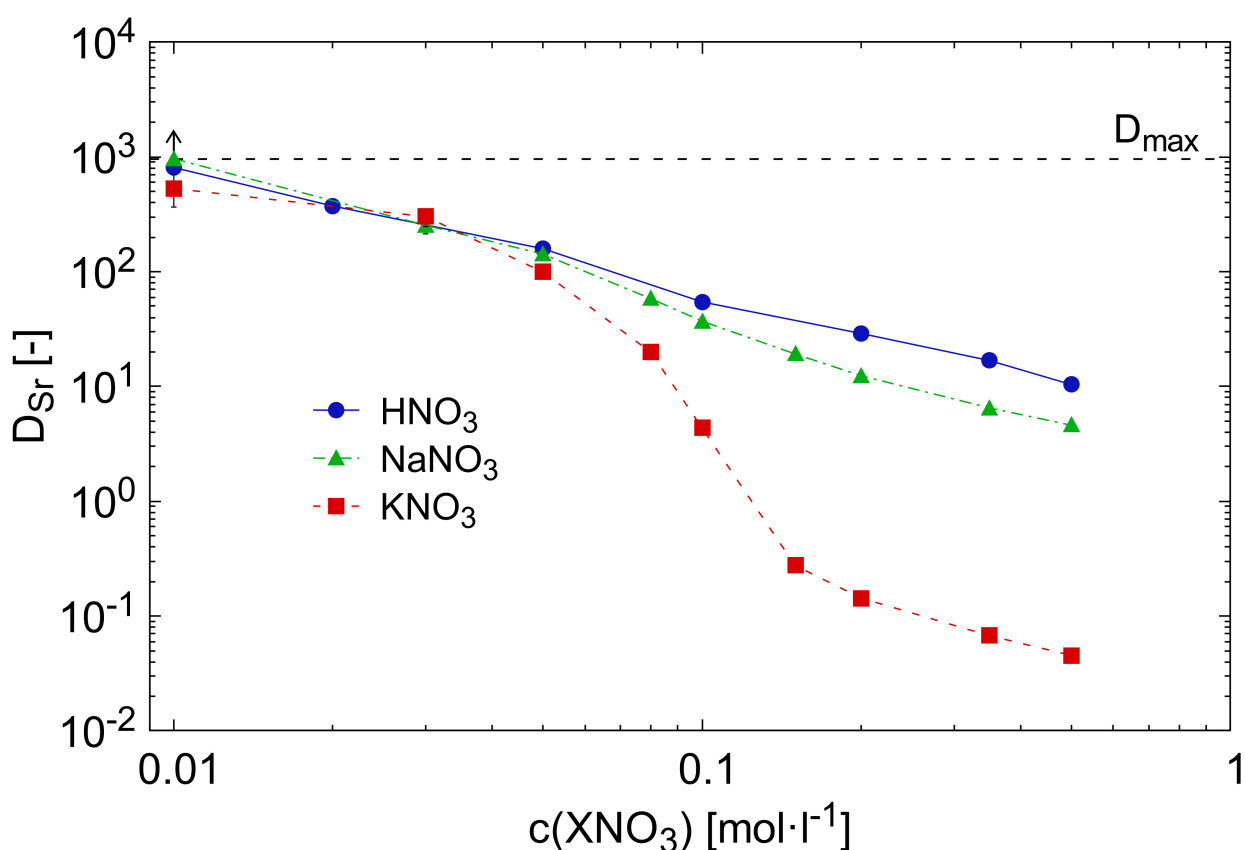
6.6 Vliv přítomnosti interferujících kationtů

V rámci předešlého výzkumu byl zjištěn významný vliv přítomnosti Li^+ , Na^+ , NH_4^+ a K^+ ve vodné fázi na extrakci stroncia [2]. Na Obr. 22 převzatém z [2] je zobrazena závislost rozdělovacího poměru stroncia na počáteční koncentraci zmíněných kationtů (ve formě XNO_3) v 0,1M HNO_3 . Zatímco v případě přidavku Li^+ iontů k poklesu rozdělovacího poměru stroncia prakticky nedochází, u 0,5M KNO_3 je pozorovatelný několikařádkový pokles oproti 10^{-2}M roztoku. Rozdílný vliv těchto kationtů lze s největší pravděpodobností vysvětlit jejich rozdílným iontovým poloměrem (viz Tab. 1 v Kap. 3) a s ním související afinitou ke tvorbě komplexu s DCH18C6. Zatímco kation Li^+ je pro tvorbu stabilního komplexu s DCH18C6 příliš malý, velikost NH_4^+ a K^+ relativně dobře odpovídá velikosti kavity tohoto CE a tyto kationty tak mohou konkurovat kationtu Sr^{2+} při tvorbě komplexu. Tím dochází k úbytku volného crown etheru, což se projeví snížením rozdělovacího poměru stroncia.



Obr. 22: Závislost rozdělovacího poměru stroncia na koncentraci interferujících kationtů ve vodné fázi; extrakce z roztoku XNO_3 v 0,1M HNO_3 do 0,1M DCH18C6 v $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$, $A/O = 1$, třepání 2 min při 3000 rpm, $c(\text{Sr})_{\text{aq},0} \sim 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $T \sim 25^\circ\text{C}$, $D_{\text{min}} = 1,0\cdot 10^{-3}$, $D_{\text{max}} = 966$, převzato z [2]

Výsledky získané v předchozí práci nebyly dostačující k vysvětlení mechanismu interference těchto kationtů. Proto byly experimenty rozšířeny do oblastí, v nichž se předpokládá výrazná převaha jednoho z mechanismů extrakce stroncia - iontové výměny při nízkých koncentracích HNO_3 a extrakce nenabitého iontového asociátu při vysokých koncentracích HNO_3 . Pro potlačení vlivu H_3O^+ byly také provedeny extrakce z deionizované vody. Na Obr. 23 je zobrazena závislost rozdělovacího poměru stroncia na koncentraci HNO_3 , NaNO_3 a KNO_3 v deionizované vodě, v případě NaNO_3 a KNO_3 tedy bez přítomnosti kyseliny, pro extrakci do $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$. Z grafu je patrný relativně malý rozdíl ve vlivu jednotlivých kationtů při koncentracích nižších než cca $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

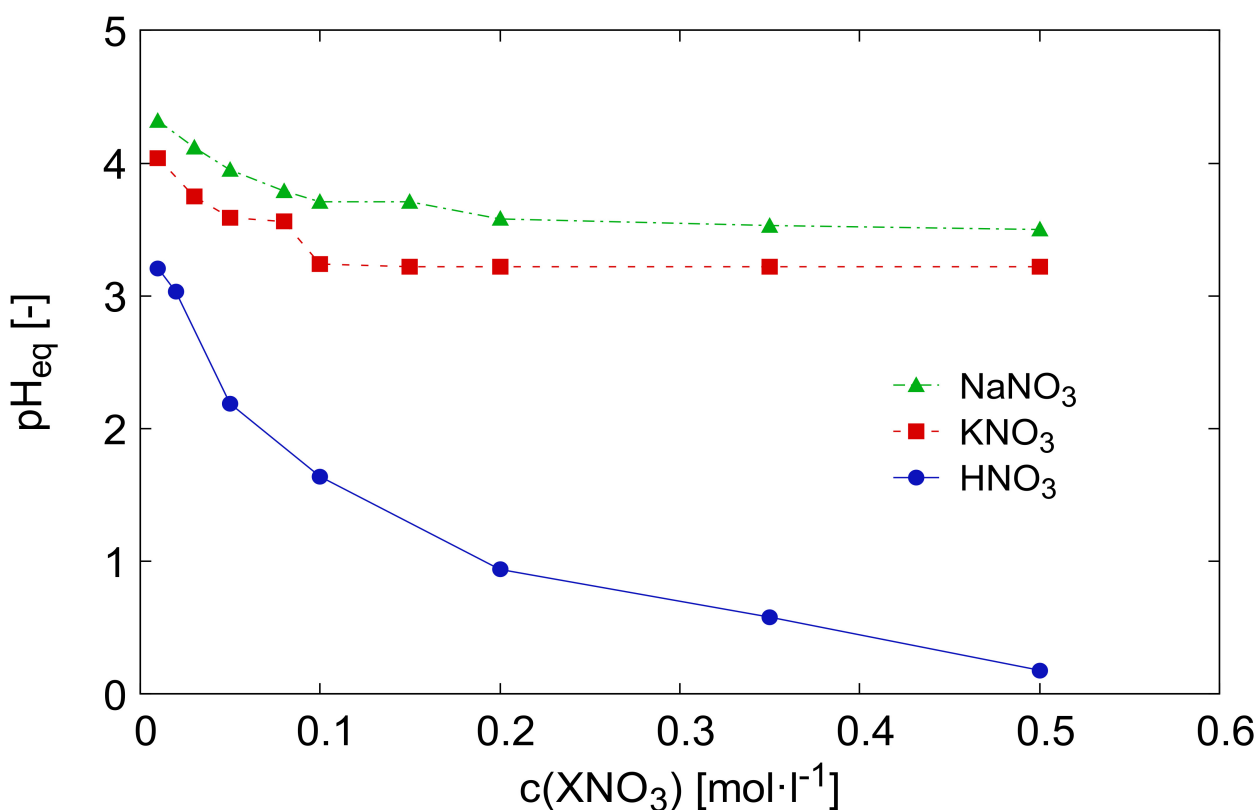


Obr. 23: Závislost rozdělovacího poměru stroncia na koncentraci interferujících kationtů ve vodné fázi; extrakce z roztoku XNO_3 v deionizované vodě do 0,1M DCH18C6 v $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$, $A/O = 1$, třepání 2 min při 3000 rpm, $c(\text{Sr})_{\text{aq},0} \sim 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $T \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $D_{\text{min}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$, $D_{\text{max}} = 966$

Při vyšších koncentracích K^+ iontů dochází k výraznému poklesu rozdělovacího poměru stroncia na hodnoty menší než $1 \cdot 10^{-1}$. Nejvýznamnějšího poklesu je dosaženo při koncentraci cca $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, což odpovídá koncentraci crown etheru v organické fázi. Vliv H_3O^+ a Na^+ iontů je i při vyšších koncentracích podobný a oproti vlivu K^+ iontů relativně malý. I v případě, kdy je koncentrace

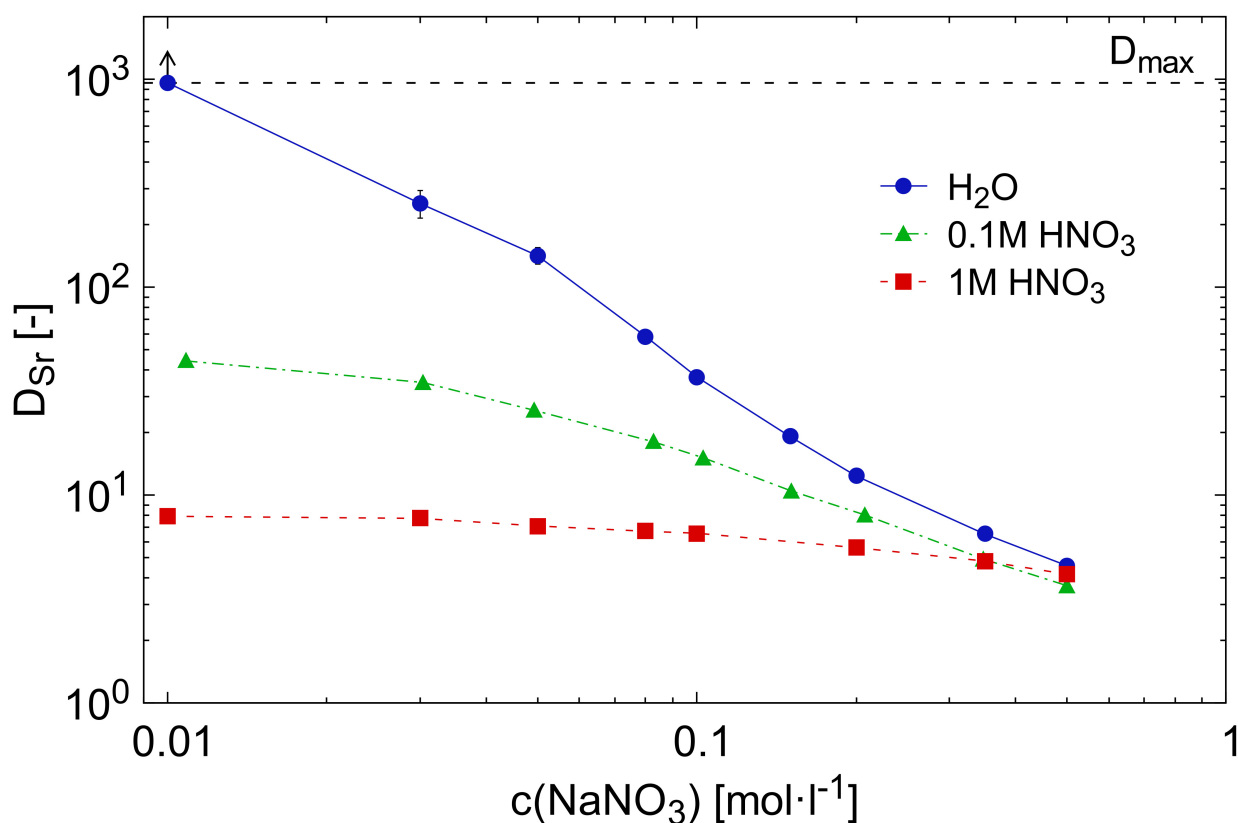
těchto kationtů 5x vyšší než koncentrace extrakčního činidla stále dochází k extrakci více než 80 % stroncia. Podobný průběh poklesu extrakční účinnosti stroncia při přidavku HNO_3 a NaNO_3 dále naznačuje podobný mechanismus jejich interference. To je v dobré shodě se dříve uvažovaným mechanismem poklesu rozdělovacího poměru stroncia s rostoucí koncentrací kyseliny při extrakci do ILs na Obr. 17, tedy kompeticí mezi Sr^{2+} a H_3O^+ , resp. Na^+ .

Souvislost s hodnotou koncentrace extrakčního činidla v organické fázi lze dále nalézt ve změně hodnoty rovnovážného pH vodné fáze s přidavkem NaNO_3 a KNO_3 . Hodnoty rovnovážného pH vodné fáze měřeny po extrakci z prostředí XNO_3 (Obr. 23) jsou zobrazeny na Obr. 24. Se zvyšující se koncentrací NaNO_3 a KNO_3 nejprve u obou kationtů docházelo k poklesu rovnovážného pH až do koncentrace $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ o cca 0,7 jednotky pH. S dalším nárůstem koncentrace již další změny pH pozorovány nebyly. Tento trend pravděpodobně souvisí s extrakcí Na^+ a K^+ iontů crown etherem do organické fáze, čímž dochází k poklesu rovnovážného pH. Po nasycení volného crown etheru již k dalšímu přechodu těchto kationtů nedochází, a rovnovážné pH se tak již významně nemění. Pokles rovnovážného pH v případě HNO_3 odpovídá přidavku H^+ iontů do systému.



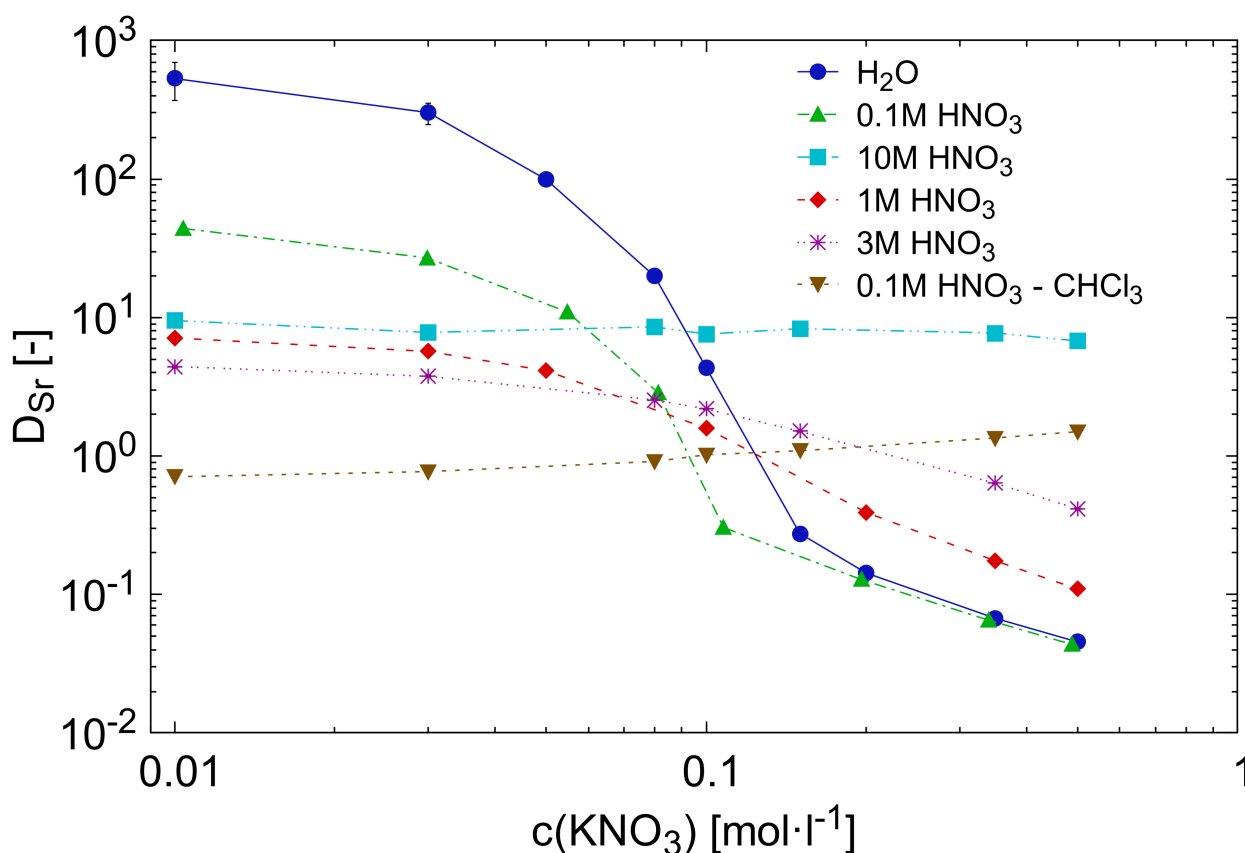
Obr. 24: Závislost rovnovážného pH vodné fáze na koncentraci interferujících kationtů ve vodné fázi; extrakce z roztoku XNO_3 v deionizované vodě do 0,1M DCH18C6 v $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$, $A/O = 1$, třepání 2 min při 3000 rpm, $c(\text{Sr})_{\text{aq},0} \sim 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $T \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Porovnání extrakce stroncia v přítomnosti Na^+ iontů pro tři různé koncentrace HNO_3 je zobrazeno na Obr. 25. Při extrakci z $1 \cdot 10^{-2} \text{M}$ NaNO_3 bylo dosaženo maximální stanovitelné hodnoty rozdělovacího poměru stroncia. I při koncentraci NaNO_3 o čtyři řády vyšší oproti Sr^{2+} je tedy interferenční vliv Na^+ iontů relativně malý. Z tohoto grafu je dále patrný významný vliv koncentrace kyseliny dusičné. Zatímco bez přítomnosti kyseliny dochází při zvýšení koncentrace NaNO_3 z $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ na $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ k poklesu rozdělovacího poměru stroncia o více než dva řády, z 1M HNO_3 je pozorovaný pokles velmi malý. Při extrakci z $0,5 \text{M}$ NaNO_3 je extrakční účinnost stroncia velice podobná pro všechny tři koncentrace kyseliny. Porovnání hodnoty rozdělovacího poměru stroncia při extrakci z $0,1 \text{M}$ NaNO_3 v deionizované vodě ($D \approx 55$) a $0,1 \text{M}$ HNO_3 bez přítomnosti Na^+ iontů ($D \approx 37$) opět indikuje podobný vliv H_3O^+ a Na^+ na extrakci stroncia. Mechanismem interference Na^+ iontů je tedy pravděpodobně, podobně jako v případě H_3O^+ iontů, kompetice mezi Na^+ a Sr^{2+} při tvorbě komplexu s DCH18C6 a jeho přechodu do iontové kapaliny.



Obr. 25: Závislost rozdělovacího poměru stroncia na koncentraci NaNO_3 ve vodné fázi; extrakce z roztoku NaNO_3 v HNO_3 o různé koncentraci do $0,1 \text{M}$ DCH18C6 v $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$, $A/O = 1$, třepání 2 min při 3000 rpm, $c(\text{Sr})_{\text{aq},0} \sim 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $T \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $D_{\text{min}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$, $D_{\text{max}} = 966$

Vliv K^+ iontů na extrakci stroncia je ze všech sledovaných kationtů nejvyšší. Z tohoto důvodu byla největší pozornost věnována roztokům KNO_3 . Na Obr. 26 je zobrazena závislost rozdělovacího poměru stroncia na koncentraci K^+ iontů pro různě koncentrované roztoky HNO_3 . Obdobně jako v případě interference Na^+ iontů klesá vliv K^+ iontů s rostoucí koncentrací kyseliny. Zatímco z deionizované vody dochází po přidavku KNO_3 k poklesu rozdělovacího poměru stroncia o čtyři řády, z 10M HNO_3 již žádný významný pokles pozorován není. I v tomto grafu je také patrný dříve pozorovaný trend nejstrmějšího poklesu rozdělovacího poměru stroncia kolem koncentrace KNO_3 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Při extrakci z roztoku KNO_3 v 0,1M HNO_3 do chloroformu není patrný žádný pokles, s rostoucí koncentrací KNO_3 dochází naopak k nárůstu rozdělovacího poměru stroncia.



Obr. 26: Závislost rozdělovacího poměru stroncia na koncentraci KNO_3 ve vodné fázi; extrakce z roztoku KNO_3 v HNO_3 o různých koncentracích do 0,1M DCH18C6 v $[C_4mim][NTf_2]$, resp. $CHCl_3$, $A/O = 1$, třepání 2 min při 3000 rpm, $c(Sr)_{aq,0} \sim 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $T \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $D_{min} = 1,0\cdot 10^{-3}$, $D_{max} = 966$

Pozorované trendy jsou ve shodě s uvažovaným mechanismem kompetice mezi Sr^{2+} ionty a Na^+/K^+ ionty, čímž dochází k úbytku volného crown etheru a snížení extrakční účinnosti stroncia. Toto snížení je nejvíce pozorovatelné při extrakci z roztoku XNO_3 v deionizované vodě. S přidavkem HNO_3 pak vliv těchto kationtů postupně klesá. K poklesu rozdělovacího poměru stroncia z důvodu jeho kompetice s Na^+ a K^+ ionty tedy pravděpodobně dochází primárně při extrakci stroncia mechanismem iontové výměny, kdy je celková extrakční účinnost nezávislá na koncentraci kompenzujících iontů (zde NO_3^-). Při extrakci z roztoku KNO_3 v deionizované vodě a 0,1M HNO_3 je při koncentraci KNO_3 vyšší než cca $0,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ rozdělovací poměr stroncia prakticky shodný. To je v souladu s výrazně silnější interferencí K^+ iontů oproti H_3O^+ iontům pozorovanou na Obr. 23. S rostoucí koncentrací HNO_3 se následně vliv K^+ iontů na extrakci stroncia snižuje, a při koncentraci HNO_3 $10 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ je prakticky zanedbatelný. To je s největší pravděpodobností způsobeno změnou extrakčního mechanismu stroncia, které do organické fáze začíná přecházet primárně ve formě nenabitého iontového asociátu $[\text{Sr}\cdot\text{CE}\cdot(\text{NO}_3)_2]$.

Dle výzkumné skupiny Dietz *et al.* dochází k extrakci Na^+ a K^+ iontů do ILs s největší pravděpodobností pouze mechanismem iontové výměny (viz Kap. 4.2) [119]. S rostoucí koncentrací HNO_3 klesá množství Na^+ a K^+ iontů extrahované do organické fáze, čímž dochází ke zvyšování koncentrace volného CE v organické fázi. Vliv těchto kationtů na rozdělovací poměr stroncia tedy s rostoucí koncentrací kyseliny klesá. Neochotu K^+ iontů tvořit iontový asociát $[\text{K}\cdot\text{CE}\cdot\text{NO}_3]$ a přecházet v této formě do organické fáze lze spatřit při extrakci stroncia z roztoku KNO_3 v 0,1M HNO_3 do chloroformu. V tomto případě k interferenci K^+ iontů prakticky nedochází, a naopak je pozorovatelný nárůst rozdělovacího poměru stroncia v důsledku rostoucí koncentrace NO_3^- iontů.

7 Závěr

Diplomová práce navazuje na předchozí výzkum v oblasti aplikace iontových kapalin jako rozpouštědla pro extrakci stroncia z kyselých roztoků pomocí crown etherů provedený v rámci výzkumného úkolu [2], jehož závěry byly též publikovány formou článku s názvem "Solvent extraction of radiostrontium into ionic liquids using crown ethers" [134]. V rámci výzkumného úkolu byla testována možnost separace stroncia z roztoků kyseliny šťavelové a citronové jakožto zástupců používaných komplexačních činidel z důvodu potenciální aplikace iontových kapalin pro regeneraci použitých dekontaminačních roztoků. I přesto, že bylo z prostředí $1 \cdot 10^{-2} \text{M}$ kyseliny šťavelové a $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ kyseliny citronové dosaženo kvantitativní extrakce stroncia, ukázala se nutnost hlubší studie a pochopení extrakčního mechanismu, což je hlavním cílem této práce.

V teoretické části jsou shrnuty základní poznatky o iontových kapalinách a chemickém chování stroncia, součástí je i podrobný přehled z oblasti kapalinové extrakce stroncia. Z literární rešerše vyplynulo, že extrakce stroncia do iontových kapalin probíhá primárně dvěma mechanismy. Jde o přechod nenabitého iontového asociátu $[\text{Sr} \cdot \text{CE} \cdot (\text{NO}_3)_2]$ a extrakci kationtovou výměnou mezi komplexem $[\text{Sr} \cdot \text{CE}]^{2+}$ a dvěma kationty iontové kapaliny. Převažující mechanismus závisí na experimentálních podmínkách extrakce.

V rámci experimentální části byl sledován vliv složení vodné a organické fáze na extrakci stroncia. Při extrakci z prostředí HNO_3 o koncentracích menších než $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ do roztoku dicyklohexano-18-crown-6 v $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ a $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ bylo dosaženo kvantitativní extrakce stroncia. V této oblasti koncentrací kyseliny je předpokládána převaha extrakčního mechanismu iontové výměny. Z toho důvodu je účinnost extrakce stroncia v této oblasti silně závislá na hydrofobicitě použitého kationtu iontové kapaliny. S rostoucí kyselostí dochází k poklesu rozdělovacího poměru stroncia, pravděpodobně vlivem kompetice mezi kationty Sr^{2+} a H_3O^+ . Od koncentrace HNO_3 cca $2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ začíná převažovat extrakce stroncia do iontových kapalin ve formě nenabitého iontového asociátu, což se projevuje nárůstem jeho rozdělovacího poměru.

Dalším studovaným parametrem byl vliv aniontu kyseliny na extrakci stroncia. Ten je při extrakci do iontových kapalin závislý na koncentraci kyseliny. V oblasti, kde převažuje extrakce stroncia iontovou výměnou je vliv aniontu kyseliny velmi malý, kdežto u přechodu nenabitého iontového asociátu hraje povaha aniontu významnou roli. Při extrakci do chloroformu a benzenu se dosažené rozdělovací poměry stroncia významně liší v závislosti na použité kyselině. S rostoucí koncentrací kyseliny množství stroncia extrahovaného do chloroformu a benzenu roste. Při koncentraci všech

studovaných kyselin (HNO_3 , HCl a HClO_4) menších než $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ je extrakce stroncia do iontových kapalin vyšší než do chloroformu a benzenu. Pro extrakci stroncia z HNO_3 o koncentraci vyšší než $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ je ze studovaných organických rozpouštědel nejvhodnější chloroform.

Účinnost extrakce stroncia je silně ovlivněna přítomností některých kationtů. Jejich vliv roste v pořadí $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{K}^+$. Největší pokles rozdělovacího poměru stroncia s rostoucí koncentrací K^+ iontů byl pozorován při extrakci stroncia mechanismem iontové výměny. Naopak, přechází-li stroncium do iontové kapaliny primárně ve formě nenabitého iontového asociátu, vliv K^+ iontů je relativně malý. Při extrakci do chloroformu vliv přítomnosti K^+ iontů pozorován nebyl. Ze závislosti rozdělovacího poměru stroncia na koncentraci SrCl_2 ve vodné fázi a koncentraci extrakčního činidla v organické fázi vyplývá, že do $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ přechází komplex obsahující právě jeden atom stroncia a jednu molekulu crown etheru.

Ze získaných výsledků je patrné, že iontové kapaliny lze použít jako rozpouštědlo pro účinnou extrakci stroncia pomocí crown etherů. Díky svým unikátním vlastnostem, především malé těkavosti a vysoké stabilitě, by mohly být vhodnou náhradou za běžně používaná organická rozpouštědla. Extrakce stroncia do iontových kapalin pomocí crown etherů zároveň probíhá i z málo kyselých roztoků (koncentrace kyseliny $< 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$), kde bylo v rámci této práce do iontových kapalin úspěšně extrahováno více než 99,8 % stroncia. V kontrastu s tím byly do chloroformu a benzenu za stejných podmínek extrahovány pouze méně než 2 % stroncia. Kvantitativní extrakce stroncia do iontových kapalin i při nízké koncentraci kyseliny je dána přímou účastí iontové kapaliny na mechanismu extrakce.

Před případnou aplikací iontových kapalin v provozním měřítku v oblasti kapalinové extrakce stroncia je ovšem ještě nutný další výzkum. Zásadní je především nalezení postupu separace stroncia z iontové kapaliny a její regenerace. Dále by bylo vhodné provést detailnější studii kinetických aspektů extrakce stroncia do iontových kapalin, které se v rámci této práce nepodařilo spolehlivě popsat a vysvětlit. Po nalezení vhodného separačního postupu a optimalizaci extrakčního systému by nicméně aplikace iontových kapalin mohla poskytnout velice účinný systém pro kvantitativní extrakci stroncia za současného snížení spotřeby anorganických kyselin a solí a těkavých organických rozpouštědel.

Výsledky diplomové práce byly prezentovány formou posteru na třetí mezinárodní konferenci "on Radioanalytical and Nuclear Chemistry" (RANC) v Budapešti a souběžně s touto prací je připravován článek s názvem "Liquid-liquid extraction of strontium from acidic solutions into ionic liquids using crown ethers".

8 Seznam použitých zkratk

[C _n mim][NTf ₂]	1-alkyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethyl-sulfonyl)imide	1-alkyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethyl-sulfonyl)imid
18C6	18-crown-6	18-crown-6
A/O	Aqueous to organic phase volumes ratio	Poměr objemů vodné a organické fáze
CEs	Crown ethers	Crown ethery
DCH18C6	Dicyclohexano-18-crown-6	Dicyklohexano-18-crown-6
DTBDCH18C6	4,4'(5')-di-tert-butylidicyclohexano- 18-crown-6	4,4'(5')-di-terc-butylidicyklohexano- 18-crown-6
ILs	Ionic liquids	Iontové kapaliny
PET	Polyethylene terephthalate	Polyethylentereftalát
RTILs	Room-temperature ionic liquids	Iontové kapaliny kapalně za laboratorní teploty
TBP	Tributyl phosphate	Tributylfosfát
TSILs	Task-specific ionic liquids	-
VOCs	Volatile organic compounds	Těkavá organická rozpouštědla

9 Reference

- [1] J. Houzar, “Studium extrakce vybraných radionuklidů z dekontaminačních roztoků do iontových kapalin”, Bakalářská práce, FJFI ČVUT v Praze, 2021.
- [2] J. Houzar, “Separace štěpných produktů ze simulantů dekontaminačních roztoků”, Výzkumný úkol, FJFI ČVUT v Praze, 2022.
- [3] D. S. Silvester and R. G. Compton, “Electrochemistry in Room Temperature Ionic Liquids: A Review and Some Possible Applications”, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 220, no. 10, pp. 1247-1274, Oct. 2006.
- [4] F. Javed, F. Ullah, M. R. Zakaria, and H. M. Akil, “An approach to classification and hi-tech applications of room-temperature ionic liquids (RTILs): A review”, *Journal of Molecular Liquids*, vol. 271, pp. 403-420, 2018.
- [5] M. Koel, “Ionic Liquids in Chemical Analysis”, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, vol. 35, no. 3, pp. 177-192, 2005.
- [6] A. J. Greer, J. Jacquemin, and C. Hardacre, “Industrial Applications of Ionic Liquids”, *Molecules*, vol. 25, no. 21, 2020.
- [7] L. Liang, Q. Gan, and P. Nancarrow, “Composite ionic liquid and polymer membranes for gas separation at elevated temperatures”, *Journal of Membrane Science*, vol. 450, pp. 407-417, 2014.
- [8] E. Kianfar and S. Mafi, “Ionic Liquids: Properties, Application, and Synthesis”, *Fine Chemical Engineering*, pp. 22-31, Mar. 2021.
- [9] A. Brandt, J. Gräsvik, J. P. Hallett, and T. Welton, “Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids”, *Green Chemistry*, vol. 15, no. 3, 2013.
- [10] S. M. R. Shoja, M. Abdouss, and A. A. M. Beigi, “Synthesis and characterization of physicochemical properties of imidazolium-based ionic liquids and their application for simultaneous determination of sulfur compounds”, *Journal of Molecular Structure*, vol. 1230, 2021.
- [11] Q. Zhou, X. Lu, S. Zhang and L. Guo, “Physicochemical Properties of Ionic Liquids”, *In Ionic Liquids Further UnCOILed: Critical Expert Overviews*, 1st Ed., 2014.
- [12] G. Kaur, H. Kumar, and M. Singla, “Diverse applications of ionic liquids: A comprehensive review”, *Journal of Molecular Liquids*, vol. 351, 2022.
- [13] A. G. Wallace and M. D. Symes, “Water-Splitting Electrocatalysts Synthesized Using Ionic Liquids”, *Trends in Chemistry*, vol. 1, no. 2, pp. 247-258, 2019.
- [14] J. M. S. S. Esperança, J. N. Canongia Lopes, M. Tariq, L. M. N. B. F. Santos, J. W. Magee, and L. P. N. Rebelo, “Volatility of Aprotic Ionic Liquids — A Review”, vol. 55, no. 1, pp. 3-12, Jan. 2010.
- [15] S. H. Ha, R. N. Menchavez, and Y.-M. Koo, “Reprocessing of spent nuclear waste using ionic liquids”, *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 27, no. 5, pp. 1360-1365, 2010.
- [16] M. Hayyan, F. S. Mjalli, M. A. Hashim, I. M. AlNashef, and T. X. Mei, “Investigating the electrochemical windows of ionic liquids”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 19, no. 1, pp. 106-112, 2013.

- [17] J. S. Wilkes and M. J. Zaworotko, "Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids", *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, no. 13, 1992.
- [18] M. P. Jensen, J. Neufeind, J. V. Beitz, S. Skanthakumar, and L. Soderholm, "Mechanisms of Metal Ion Transfer into Room-Temperature Ionic Liquids: The Role of Anion Exchange", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, no. 50, pp. 15466-15473, Dec. 2003.
- [19] V. Mazan, M. Y. Boltoeva, E. E. Tereshatov, and C. M. Folden III, "Mutual solubility of water and hydrophobic ionic liquids in the presence of hydrochloric acid", *RSC Advances*, vol. 6, no. 61, pp. 56260-56270, 2016.
- [20] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, and B. Scrosati, "Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future", *Nature Materials*, vol. 8, no. 8, pp. 621-629, 2009.
- [21] M. M. Hossain, A. Rawal, and L. Aldous, "Aprotic vs Protic Ionic Liquids for Lignocellulosic Biomass Pretreatment: Anion Effects, Enzymatic Hydrolysis, Solid-State NMR, Distillation, and Recycle", *ACS Sustainable Chem. Eng.*, Jun. 2019.
- [22] T. L. Greaves and C. J. Drummond, "Protic Ionic Liquids: Evolving Structure–Property Relationships and Expanding Applications", *Chemical Reviews*, vol. 115, no. 20, pp. 11379-11448, Oct. 2015.
- [23] G. L. Burrell, I. M. Burgar, F. Separovic, and N. F. Dunlop, "Preparation of protic ionic liquids with minimal water content and 15N NMR study of proton transfer", *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, no. 7, 2010.
- [24] K. Kuroda, H. Satria, K. Miyamura, Y. Tsuge, K. Ninomiya, and K. Takahashi, "Design of Wall-Destructive but Membrane-Compatible Solvents", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 139, no. 45, pp. 16052-16055, Nov. 2017.
- [25] G. Huet, M. Araya-Farias, R. Alayoubi, S. Laclef, B. Bouvier, I. Gosselin, C. Cézard, R. Roulard, M. Courty, C. Hadad, E. Husson, C. Sarazin, and A. Nguyen Van Nhien, "New biobased-zwitterionic ionic liquids: efficiency and biocompatibility for the development of sustainable biorefinery processes", *Green Chemistry*, vol. 22, no. 9, pp. 2935-2946, May 2020.
- [26] M. Yoshizawa, W. Xu, and C. A. Angell, "Ionic Liquids by Proton Transfer: Vapor Pressure, Conductivity, and the Relevance of ΔpK_a from Aqueous Solutions", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, no. 50, pp. 15411-15419, Dec. 2003.
- [27] G. Singh and A. Kumar, "Ionic liquids: Physico-chemical, solvent properties and their applications in chemical processes", *Indian Journal of Chemistry*, vol. 47A, no. 4, pp. 495-503, Apr. 2008.
- [28] J. M. Crosthwaite, M. J. Muldoon, J. N. K. Dixon, J. L. Anderson, and J. F. Brennecke, "Phase transition and decomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids", *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 37, no. 6, pp. 559-568, 2005.
- [29] J. Dupont and F. R. Flores, "Organometallic Chemistry in Ionic Liquids", in *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, Elsevier, 2007, pp. 847-882.

- [30] C. Jagadeeswara Rao, K. A. Venkatesan, B. V. R. Tata, K. Nagarajan, T. G. Srinivasan, and P. R. Vasudeva Rao, "Radiation stability of some room temperature ionic liquids", *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 80, no. 5, pp. 643-649, 2011.
- [31] L. Yuan, J. Peng, L. Xu, M. Zhai, J. Li, and G. Wei, "Influence of γ -radiation on the ionic liquid [C₄mim][PF₆] during extraction of strontium ions", *Dalton Transactions*, no. 45, 2008.
- [32] K. Yavir, K. Konieczna, Ł. Marcinkowski, and A. Kloskowski, "Ionic liquids in the microextraction techniques: The influence of ILs structure and properties", *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 130, 2020.
- [33] K. A. Kurnia and M. I. A. Mutalib, "Densities and Viscosities of Binary Mixture of the Ionic Liquid Bis(2-hydroxyethyl)ammonium Propionate with Methanol, Ethanol, and 1-Propanol at T = (293.15, 303.15, 313.15, and 323.15) K and at P = 0.1 MPa", *J. Chem. Eng. Data*, vol. 56, no. 1, pp. 79-83, Jan. 2011.
- [34] Sigma-Aldrich, "1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide", bezpečnostní list, [online], vid. 2. 7. 2023, dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/cs/sds/aldrich/711713>.
- [35] A. Aghosseini and A. M. Scurto, "Viscosity of Imidazolium-Based Ionic Liquids at Elevated Pressures: Cation and Anion Effects", *International Journal of Thermophysics*, vol. 29, no. 4, pp. 1222-1243, 2008.
- [36] M. Freemantle, "An introduction to Ionic Liquids", *Royal Society of Chemistry*, London, 2010.
- [37] S. P. Ong, O. Andreussi, Y. Wu, N. Marzari, and G. Ceder, "Electrochemical Windows of Room-Temperature Ionic Liquids from Molecular Dynamics and Density Functional Theory Calculations", *Chemistry of Materials*, vol. 23, no. 11, pp. 2979-2986, Jun. 2011.
- [38] T. Lv and L. Suo, "Water-in-salt widens the electrochemical stability window: Thermodynamic and kinetic factors", *Current Opinion in Electrochemistry*, vol. 29, 2021.
- [39] S. Kazemiabnavi, Z. Zhang, K. Thornton, and S. Banerjee, "Electrochemical Stability Window of Imidazolium-Based Ionic Liquids as Electrolytes for Lithium Batteries", *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 120, no. 25, pp. 5691-5702, Jun. 2016.
- [40] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, and R. D. Rogers, "Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation", *Green Chemistry*, vol. 3, no. 4, pp. 156-164.
- [41] J. G. McDaniel and A. Verma, "On the Miscibility and Immiscibility of Ionic Liquids and Water", *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 123, no. 25, pp. 5343-5356, Jun. 2019.
- [42] K. R. Seddon, A. Stark, and M. -J. Torres, "Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids", *Pure and Applied Chemistry*, vol. 72, no. 12, pp. 2275-2287, Jan. 2000.
- [43] R. F. Rodrigues, A. A. Freitas, J. N. Canongia Lopes, and K. Shimizu, "Ionic Liquids and Water: Hydrophobicity vs. Hydrophilicity", *Molecules*, vol. 26, no. 23, 2021.
- [44] C. Chokradjaroen, X. Li, and K. Tamura, "Mutual solubility measurements and correlations of imidazolium-based ionic liquid mixtures with alcohols", *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 46, pp. 72-79, 2012.

- [45] C. F. Poole and S. N. Atapattu, "Determination of physicochemical properties of ionic liquids by gas chromatography", *Journal of Chromatography A*, vol. 1644, 2021.
- [46] J. S. Wilkes, "A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents", *Green Chemistry*, vol. 4, no. 2, pp. 73-80, 2002.
- [47] S. Gabriel and J. Weiner, "Ueber einige Abkömmlinge des Propylamins", *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, vol. 21, no. 2, pp. 2669-2679, 1888.
- [48] P. Walden, "Ueber die Molekulargrösse und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzenen Salze", *Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences de St.-Petersbourg*, vol. 8, no. 6, pp. 405-422, 1914.
- [49] N. V. Plechkova and K. R. Seddon, "Applications of ionic liquids in the chemical industry", *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, no. 1, pp. 123-150, 2008.
- [50] T. Welton, "Ionic liquids: a brief history", *Biophysical Reviews*, vol. 10, no. 3, pp. 691-706, 2018.
- [51] B. S. Harrap and (T. L.) E. Heymann, "Theories of Viscosity Applied to Ionic Liquids", *Chemical Reviews*, vol. 48, no. 1, pp. 45-67, Feb. 1951.
- [52] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, and C. L. Hussey, "Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis", *Inorganic Chemistry*, vol. 21, no. 3, pp. 1263-1264, Mar. 1982.
- [53] P. Bonhôte, A. -P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, and M. Grätzel, "Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts", *Inorganic Chemistry*, vol. 35, no. 5, pp. 1168-1178, Jan. 1996.
- [54] J. A. Boon, J. A. Levisky, J. L. Pflug, and J. S. Wilkes, "Friedel-Crafts reactions in ambient-temperature molten salts", *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 51, no. 4, pp. 480-483, Feb. 1986.
- [55] M. Pucheault and M. Vaultier, "Task Specific Ionic Liquids and Task Specific Onium Salts", in *Ionic Liquids*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010, pp. 83-126.
- [56] A. E. Visser, R. P. Swatloski, W. M. Reichert, J. H. Davis Jr., R. D. Rogers, R. Mayton, S. Sheff, and A. Wierzbicki, "Task-specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions", *Chemical Communications*, no. 1, pp. 135-136, 2001.
- [57] A. E. Visser, R. P. Swatloski, W. M. Reichert, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, J. H. Davis,, and R. D. Rogers, "Task-Specific Ionic Liquids Incorporating Novel Cations for the Coordination and Extraction of Hg 2 and Cd 2: Synthesis, Characterization, and Extraction Studies", *Environ. Sci. Technol.*, vol. 36, no. 11, pp. 2523-2529, Jun. 2002.
- [58] E. D. Bates, R. D. Mayton, I. Ntai, and J. H. Davis, "CO₂ Capture by a Task-Specific Ionic Liquid", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, no. 6, pp. 926-927, Feb. 2002.
- [59] H. Li, B. Wang, and S. Liu, "Synthesis of pyridine-based task-specific ionic liquid with alkyl phosphate cation and extraction performance for uranyl ion", *Ionics*, vol. 21, no. 9, pp. 2551-2556, 2015.

- [60] P. K. Mohapatra, P. Kandwal, M. Iqbal, J. Huskens, M. S. Murali, and W. Verboom, "A novel CMPO-functionalized task specific ionic liquid: synthesis, extraction and spectroscopic investigations of actinide and lanthanide complexes", *Dalton Transactions*, vol. 42, no. 13, 2013.
- [61] J. Palomar, M. Gonzalez-Miquel, J. Bedia, F. Rodriguez, and J. J. Rodriguez, "Task-specific ionic liquids for efficient ammonia absorption", *Separation and Purification Technology*, vol. 82, pp. 43-52, 2011.
- [62] W. Miao and T. H. Chan, "Ionic-Liquid-Supported Synthesis: A Novel Liquid-Phase Strategy for Organic Synthesis", *Accounts of Chemical Research*, vol. 39, no. 12, pp. 897-908, Dec. 2006.
- [63] J. H. Davis, Jr., "Task-Specific Ionic Liquids", *Chemistry Letters*, vol. 33, no. 9, pp. 1072-1077, 2004.
- [64] J. H. Davis, Jr., K. J. Forrester, and T. Merrigan, "Novel organic ionic liquids (OILs) incorporating cations derived from the antifungal drug miconazole", *Tetrahedron Letters*, vol. 39, no. 49, pp. 8955-8958, 1998.
- [65] W. L. Hough, M. Smiglak, H. Rodríguez, R. P. Swatloski, S. K. Spear, D. T. Daly, J. Pernak, J. E. Grisel, R. D. Carliss, M. D. Soutullo, J. H. Davis, Jr., and R. D. Rogers, "The third evolution of ionic liquids: active pharmaceutical ingredients", *New Journal of Chemistry*, vol. 31, no. 8, 2007.
- [66] A. P.M. Tavares, O. Rodriguez, and E. A. Macedo, "New Generations of Ionic Liquids Applied to Enzymatic Biocatalysis", in *Ionic Liquids - New Aspects for the Future*, InTech, 2013, pp. 537-556.
- [67] S. N. Pedro, C. S. R. Freire, A. J. D. Silvestre, and M. G. Freire, "The Role of Ionic Liquids in the Pharmaceutical Field: An Overview of Relevant Applications", *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 21, no. 21, 2020.
- [68] M. B. Shiflett, *Commercial Applications of Ionic Liquids*. Cham: Springer International Publishing, 2020.
- [69] J. D. Holbrey, N. V. Plechkova, and K. R. Seddon, "Recalling COIL", *Green Chemistry*, vol. 8, no. 5, 2006.
- [70] S. S. Moganty and J. Lee, "Hybrid Ionic Liquid Electrolytes", US20160164137A1, 9th June 2016.
- [71] J. Timonen, T. Hooghoudt, M. V. Artigas, A. Philipse, C. G. Sanchez, J. C. Ribot, V. Philippi and R. De Groot, "Magnetic Fluid", WO2014142661A2, 18 September 2014.
- [72] H. Wang, Z. Li, Y. Liu, X. Zhang, and S. Zhang, "Degradation of poly(ethylene terephthalate) using ionic liquids", *Green Chemistry*, vol. 11, no. 10, 2009.
- [73] K. Čubová, M. Semelová, M. Němec, and M. Straka, "Separation of Co from simulated decontamination media using ionic liquids", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 322, no. 3, pp. 1849-1855, 2019.
- [74] Z. Zhang, Y. Jia, B. Liu, H. Sun, Y. Jing, Q. Zhang, F. Shao, M. Qi, and Y. Yao, "Extraction and separation of lithium isotopes by using organic liquid film extraction system of crown ether-ionic liquid", *Fusion Engineering and Design*, vol. 161, 2020.
- [75] Z. Guo and T. Chu, "Extraction of tetravalent uranium by N,N,N',N'-tetramethylmalonamide in ionic liquid", *Separation and Purification Technology*, vol. 240, 2020.
- [76] S. Dai, Y. H. Ju, and C. E. Barnes, "Solvent extraction of strontium nitrate by a crown ether using room-temperature ionic liquids†", *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, no. 8, pp. 1201-1202, 1999.
- [77] IAEA Nuclear Data Section, "Isotope Browser", IAEA, 2022.

- [78] T. A. Nedobukh and V. S. Semenishchev, "Strontium: Source, Occurrence, Properties, and Detection", *Strontium Contamination in the Environment*, pp. 1-23, 2020.
- [79] S. G. Hibbins, "Strontium and Strontium Compounds", In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 19 Ed., 2006.
- [80] M. Benešová and G. Reischl, "Production of radionuclides: Cyclotrons and reactors", *Nuclear Medicine and Molecular Imaging*, pp. 52-65, 2022.
- [81] F. A. Mettler and M. J. Guiberteau, "Skeletal System", *Essentials of Nuclear Medicine and Molecular Imaging*, pp. 243-286, 2019.
- [82] J. F. Kerrisk, "Assessment of the important radionuclides in nuclear waste", *Los Alamos National Laboratory, USA*, pp 1-29, 1985.
- [83] A. R. Felmy, D. A. Dixon, J. R. Rustad, M. J. Mason, and L. M. Onishi, "The hydrolysis and carbonate complexation of strontium and calcium in aqueous solution. Use of molecular modeling calculations in the development of aqueous thermodynamic models", *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 30, no. 9, pp. 1103-1120, 1998.
- [84] V. Majer and K. Štulík, "A study of the stability of alkaline-earth metal complexes with fluoride and chloride ions at various temperatures by potentiometry with ion-selective electrodes", *Talanta*, vol. 29, no. 2, pp. 145-148, 1982.
- [85] E. Uchida, Y. Goryozono, and M. Naito, "Aqueous speciation of magnesium, strontium, nickel and cobalt chlorides in hydrothermal solutions at 600.DEG.C. and 1 kbar", *GEOCHEMICAL JOURNAL*, vol. 30, no. 2, pp. 99-109, 1996.
- [86] M. Kyrš, J. Rais, P. Selucký, and L. Kadlecová, "Radiometric determination of strontium with EDTA and solvent extraction", *Journal of Radioanalytical Chemistry*, vol. 29, no. 1, pp. 15-21, 1976.
- [87] J. Schubert and J. W. Richter, "The Use of Ion Exchangers for the Determination of Physical-Chemical Properties of Substances, Particularly Radiotracers, in Solution. II. The Dissociation Constants of Strontium Citrate and Strontium Tartrate", *The Journal of Physical and Colloid Chemistry*, vol. 52, no. 2, pp. 350-357, 1948.
- [88] J. Schubert, "Ion Exchange Studies of Complex Ions as a Function of Temperature, Ionic Strength, and Presence of Formaldehyde", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 56, pp 113-118, 1952.
- [89] R. L. Sundberg, "Crown ethers : applications in inorganic synthesis", *Senior Scholar Papers*, pp 1-38, 1978.
- [90] G. Ye, F. Bai, J. Wei, J. Wang, and J. Chen, "Co-condensation Synthesis of a Novel DCH18C6-functionalized Organosilica for Strontium Adsorption", *Procedia Chemistry*, vol. 7, pp. 616-621, 2012.
- [91] A. Sengupta and P. K. Mohapatra, "Extraction of radiostrontium from nuclear waste solution using crown ethers in room temperature ionic liquids", *Supramolecular Chemistry*, vol. 24, no. 11, pp. 771-778, Nov. 2012.
- [92] Eichrom Technologies Inc, "Sr Resin", [online], vid. 17. 5. 2023, dostupné z: <https://www.eichrom.com/eichrom/products/sr-resin/>

- [93] Triskem International Inc, “SR Resin”, [online], vid. 17. 5. 2023, dostupné z: https://www.triskem-international.com/scripts/files/5f463447ad4026.94629022/PS_SR-Resin_EN_160927.pdf
- [94] F. Chen, L. Yan, F. Gao, X. Ge, Q. Xiong, Z. Zhang, F. Zhang, and J. Fan, “Fast analysis method of strontium-90 after separation using crown ether resin”, *Radiation Medicine and Protection*, vol. 3, no. 2, pp. 96-100, 2022.
- [95] M. Draye, A. Favre-Réguillon, J. Foos, and A. Guy, “Radiochemical Stability of Dicyclohexano-18-Crown-6 Ether (DCH18C6) and its Use in a Recovery Process of Strontium from Acidic Nuclear Waste Stream”, *Radiochimica Acta*, vol. 78, no. s1, pp. 105-110, Dec. 1997.
- [96] N. N. Greenwood and A. Earnshaw, “Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium and Radium”, *In Chemistry of the Elements*, 2 Ed., Butterworth-Heinemann, 1997.
- [97] S. M. Ali, J. M. Joshi, A. K. Singha Deb, A. Boda, K. T. Shenoy, and S. K. Ghosh, “Dual mode of extraction for Cs and Na ions with dicyclohexano-18-crown-6 and bis(2-propyloxy)calix[4]crown-6 in ionic liquids: density functional theoretical investigation”, *RSC Adv*, vol. 4, no. 44, pp. 22911-22925, 2014.
- [98] M. Ulewicz, W. Walkowiak, and R. A. Bartsch, “Ion flotation of zinc(II) and cadmium(II) with proton-ionizable lariat ethers—Effect of cavity size”, *Separation and Purification Technology*, vol. 48, no. 3, pp. 264-269, 2006.
- [99] D.-M. Wang, Y. Aso, H. Ohara, and T. Tanaka, “Synthesis and Characterization of Alkali Metal Ion-Binding Copolymers Bearing Dibenzo-24-crown-8 Ether Moieties”, *Polymers*, vol. 10, no. 10, 2018.
- [100] K. Hayamizu, Y. Chiba, and T. Haishi, “Dynamic ionic radius of alkali metal ions in aqueous solution: a pulsed-field gradient NMR study”, *RSC Advances*, vol. 11, no. 33, pp. 20252-20257, Jun. 2021.
- [101] V. Sidey, “On the effective ionic radii for ammonium”, *Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, vol. 72, no. 4, pp. 626-633, 2016.
- [102] E. P. Horwitz, R. Chiarizia, and M. L. Dietz, “A Novel Strontium-selective Extraction Chromatographic Resin”, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol. 10, no. 2, pp. 313-336, 1992.
- [103] K. K. Gupta, P. V. Achuthan, A. Ramanujam, and J. N. Mathur, “Effect of Diluents on the Extraction of Sr²⁺ from HNO₃ Solutions with Dicyclohexano-18-crown-6”, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol. 21, no. 1, pp. 53-71, Jan. 2003.
- [104] Q. Yang, A. J. Tomlinson, and S. Naylor, “Sample Preparation”, in *Advanced Chromatographic and Electromigration Methods in BioSciences*, Elsevier, pp. 95-140, 1998.
- [105] J. Starý, M. Kyrš, M. Marhol, a kol., “Separační Metody v Radiochemii”, *Academia*, pp 1-399 1975.
- [106] E. P. Horwitz, M. L. Dietz, and D. E. Fisher, “EXTRACTION OF STOONTIUM FROM NITRIC ACID SOLUTIONS USING DICYCLOHEXANO-18-CROWN-5 AND ITS DERIVATIVES”, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol. 8, no. 4-5, pp. 557-572, 1990.
- [107] A. Kumar, P. K. Mohapatra, P. N. Pathak, and V. K. Manchanda, “Thermodynamics of strontium extraction using substituted crown ethers in mixtures of aliphatic alcohols”, *Radiochimica Acta*, vol. 88, no. 12, pp. 885-888, Dec. 2000.

- [108] M. L. Dietz and J. A. Dzielawa, "Ion-exchange as a mode of cation transfer into room-temperature ionic liquids containing crown ethers: implications for the 'greenness' of ionic liquids as diluents in liquid-liquid extraction", *Chemical Communications*, no. 20, pp. 2124-2125, 2001.
- [109] A. Chaumont and G. Wipff, "Strontium Nitrate Extraction to Ionic Liquids by a Crown Ether: A Molecular Dynamics Study of Aqueous Interfaces with C₄mim⁺- vs C₈mim⁺-Based Ionic Liquids", *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 114, no. 43, pp. 13773-13785, Nov. 2010.
- [110] Z. Wei, Y. Gao, Y. Zhou, C. Jiao, M. Zhang, H. Hou, and W. Liu, "The extraction of Sr²⁺ with dicyclohexano-18-crown-6 in conventional organic solvent and ionic liquid diluents", *Journal of the Serbian Chemical Society*, vol. 85, no. 7, pp. 909-922, 2020.
- [111] S. L. Garvey, C. A. Hawkins, and M. L. Dietz, "Effect of aqueous phase anion on the mode of facilitated ion transfer into room-temperature ionic liquids", *Talanta*, vol. 95, pp. 25-30, 2012.
- [112] C. A. Hawkins, S. L. Garvey, and M. L. Dietz, "Structural variations in room-temperature ionic liquids: Influence on metal ion partitioning modes and extraction selectivity", *Separation and Purification Technology*, vol. 89, pp. 31-38, 2012.
- [113] M. L. Dietz, J. A. Dzielawa, I. Laszak, B. A. Young, and M. P. Jensen, "Influence of solvent structural variations on the mechanism of facilitated ion transfer into room-temperature ionic liquids", *Green Chem*, vol. 5, no. 6, pp. 682-685, 2003.
- [114] F. A. Shehata, "Extraction of strontium from nitric acid solutions by selected crown ethers", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles*, vol. 185, no. 2, pp. 411-417, 1994.
- [115] M. L. Dietz, A. H. Bond, M. Clapper, and J. W. Finch, "Isomer Effects in the Extraction of Metal Ions from Acidic Nitrate Media by Dicyclohexano-18-crown-6 †", *Radiochim. Acta*, vol. 85, no. 3-4, pp. 119-130, Jun. 1999.
- [116] A. E. Visser, R. P. Swatloski, W. M. Reichert, S. T. Griffin, and R. D. Rogers, "Traditional Extractants in Nontraditional Solvents: Groups 1 and 2 Extraction by Crown Ethers in Room-Temperature Ionic Liquids", vol. 39, no. 10, pp. 3596-3604, Oct. 2000.
- [117] M. P. Jensen, J. A. Dzielawa, P. Rickert, and M. L. Dietz, "EXAFS Investigations of the Mechanism of Facilitated Ion Transfer into a Room-Temperature Ionic Liquid", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, no. 36, pp. 10664-10665, Sep. 2002.
- [118] C. Xu, X. H. Shen, Q. D. Chen, and H. C. Gao, "Investigation on the extraction of strontium ions from aqueous phase using crown ether-ionic liquid systems", *Science in China Series B: Chemistry*, vol. 52, no. 11, pp. 1858-1864, 2009.
- [119] C. A. Hawkins, M. A. Momen, S. L. Garvey, J. Kestell, M. D. Kaminski, and M. L. Dietz, "Evaluation of solid-supported room-temperature ionic liquids containing crown ethers as media for metal ion separation and preconcentration", *Talanta*, vol. 135, pp. 115-123, 2015.
- [120] R. M. Izatt, B. L. Haymore, and J. J. Christensen, "A stable OH₃⁺-cyclic polyether complex characterised by infrared spectroscopy", *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, no. 23, pp. 1308-1309, 1972.

- [121] V. M. Abashkin, V. V. Yakshin and B. N. Laskorin, "Extraction of alkali metal salts from acidic solutions with crown ethers", *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, vol. 257, pp. 1374-1377, 1981.
- [122] R. Chénevert, A. Rodrigue, P. Beauchesne, and R. Savoie, "New complexes of the hydronium ion with crown ethers: synthesis and vibrational spectra", *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 62, no. 11, pp. 2293-2298, Nov. 1984.
- [123] M. L. Dietz and D. C. Stepinski, "A ternary mechanism for the facilitated transfer of metal ions into room-temperature ionic liquids (RTILs): implications for the "greenness" of RTILs as extraction solvents", *Green Chemistry*, vol. 7, no. 10, 2005.
- [124] S. Chun, S. V. Dzyuba, and R. A. Bartsch, "Influence of Structural Variation in Room-Temperature Ionic Liquids on the Selectivity and Efficiency of Competitive Alkali Metal Salt Extraction by a Crown Ether", *Analytical Chemistry*, vol. 73, no. 15, pp. 3737-3741, Aug. 2001.
- [125] P. De Felice, S. Jerome, and A. Petrucci, "Practical implementation of ISO 11929: 2010", *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 126, pp. 256-262, 2017.
- [126] T. Takahashi, T. Ito, and S. -Y. Kim, "Extraction Behavior of Sr (II) from High-Level Liquid Waste using Ionic Liquid Extraction System with DtBuCH18C6", *Energy Procedia*, vol. 131, pp. 170-177, 2017.
- [127] H. Luo, M. Yu, and S. Dai, "Solvent Extraction of Sr^{2+} and Cs^{+} Based on Hydrophobic Protic Ionic Liquids", *Zeitschrift für Naturforschung A*, vol. 62, no. 5-6, pp. 281-291, Jun. 2007.
- [128] J. A. Romano Jr., B. J. Lukey, and H. Salem, Eds., *Chemical Warfare Agents*, 2nd ed. CRC Press, 2007.
- [129] R. L. Datta and N. R. Chatterjee, "HALOGENATION. XII. THE FORMATION OF CHLOROPICRIN AND TETRACHLOROQUINONE BY THE ACTION OF AQUA REGIA ON ORGANIC SUBSTANCES", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 38, no. 9, pp. 1813-1821, 1916.
- [130] K. E. Jackson, "Chloropicrin", *Chemical Reviews*, vol. 14, no. 2, pp. 251-286, Apr. 1934.
- [131] A. M. Sciuto and U. P. Kodavanti, "The Respiratory Toxicity of Chemical Warfare Agents", in *Handbook of Toxicology of Chemical Warfare Agents*, Elsevier, pp. 489-518, 2015.
- [132] W. Davis and H. J. De Bruin, "New activity coefficients of 0–100 per cent aqueous nitric acid", *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 26, no. 6, pp. 1069-1083, 1964.
- [133] J. N. Pearce and A. F. Nelson, "The Vapor Pressures and Activity Coefficients of Aqueous Solutions of Perchloric Acid at 25° 1", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 55, no. 8, pp. 3075-3081, 1933.
- [134] J. Houzar, K. Čubová, M. Semelová, and M. Němec, "Solvent extraction of radiostrontium into ionic liquids using crown ethers", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2022.