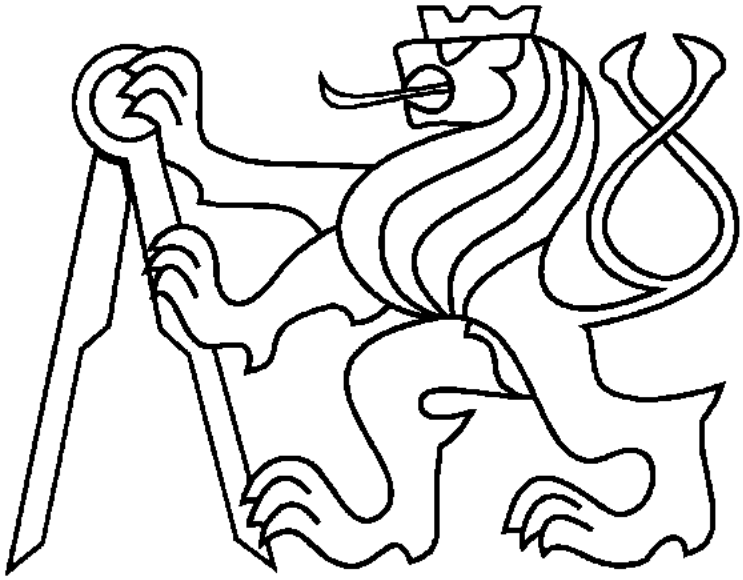
České vysoké učení technické v Praze
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská
Katedra jaderné chemie

Studium extrakce vybraných radionuklidů z dekontaminačních roztoků do iontových kapalin



Bakalářská práce

Autor: Jan Houzar
Vedoucí práce: Ing. Kateřina Čubová, Ph.D.
Konzultantka: Ing. Miroslava Semelová, Ph.D.

2021

České vysoké učení technické v Praze
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

Katedra jaderné chemie Akademický rok **2020/2021**

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student: **Jan Houzar**

Studijní program: Aplikace přírodních věd

Obor: Jaderná chemie

Název práce: (česky) **Studium extrakce vybraných radionuklidů z dekontaminačních roztoků do iontových kapalin**

Název práce: (anglicky) Study of extraction of selected radionuclides from decontamination solutions into ionic liquids

Pokyny pro vypracování:

1. Rešerše odborné literatury říjen 2020 – únor 2021
2. Studium kapalinové extrakce radionuklidů z dekontaminačních roztoků pomocí ILs únor 2021 – červen 2021
3. Analýza získaných výsledků, sepsání bakalářské práce červen 2021 - červenec 2021

Doporučená literatura:

[1] Dietz, Mark L.: Ionic Liquids as Extraction Solvents: Where do We Stand? DOI: 10.1080/01496390600743144

[2] Plechkova, N. V. and Seddon, Kenneth R.: Applications of ionic liquids in the chemical industry. DOI: 10.1039/b006677j

[3] Billard, I. & Ouadi, A. & Gaillard, C.: Liquid–liquid extraction of actinides, lanthanides, and fission products by use of ionic liquids: from discovery to understanding. DOI 10.1007/s00216-010-4478-x

[4] Xiaoqi Sun, Huimin Luo, and Sheng Dai: Ionic Liquids-Based Extraction: A Promising Strategy for the Advanced Nuclear Fuel Cycle. dx.doi.org/10.1021/cr200193x

[5] Florianová, M.: Separace radionuklidů z radioaktivních odpadů vznikajících při vyřazování jaderných zařízení z provozu, bakalářská práce, ČVUT v Praze, 2015, 53s.

Jméno a pracoviště vedoucího práce:

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

Jméno a pracoviště konzultanta:

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

Datum zadání bakalářské práce: 20. 10. 2020

Termín odevzdání bakalářské práce: 7. 7. 2021

Doba platnosti zadání je dva roky od data zadání.

.....

Garant oboru

prof. Ing. Jan John, CSc.

.....

Vedoucí katedry

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská -1-

prof. Ing. Igor Jex, DrSc.

.....

Děkan

V Praze dne: 20. 10. 2020

Poděkování

Děkuji vedoucí mé bakalářské práce, Ing. Kateřině Čubové, Ph.D., a konzultantce, Ing. Miroslavě Semelové, Ph.D., za cenné rady a pomoc při zpracování této práce a také za ochotu, trpělivost a optimistický přístup.

Jan Houzar

Prohlášení

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

V Praze dne .....

.....

Jan Houzar

Název práce: **Studium extrakce vybraných radionuklidů z dekontaminačních roztoků do iontových kapalin**

Autor: Jan Houzar

Obor: Jaderná chemie

Druh práce: Bakalářská 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.

Abstrakt: Během procesu dekontaminace jaderných zařízení dochází ke vzniku velkého množství sekundárního nízkoaktivního odpadu, který obsahuje především zachycené radionuklidy a použitá dekontaminační činidla. Z tohoto důvodu roste poptávka po efektivnějších metodách regenerace těchto činidel. Jednou z možností jejich regenerace je metoda kapalinové extrakce. Tato práce je zaměřena na výzkum v oblasti kapalinové extrakce do iontových kapalin. Jsou podány základní poznatky o vybraných štěpných a aktivačních produktech, používaných dekontaminačních činidlech, kapalinové extrakci a iontových kapalinách. Dále jsou shrnuty výsledky provedených experimentů v oblasti využití iontových kapalin v kapalinové extrakci. Experimentální část této práce je věnována testování použití různých extrakčních činidel pro extrakci ^{60}Co z vodných roztoků do $[C_4mim][NTf_2]$. Ze získaných výsledků vyplývá, že zvolené činidlo, TTA, není vhodné pro extrakci z prostředí kyseliny šťavelové a citronové. Naopak jako perspektivní činidlo se jeví kupferron, nicméně v oblasti jeho použití je potřeba provést další výzkum.

Klíčová slova: Dekontaminace, kapalinová extrakce, iontové kapaliny, ^{60}Co

Title: **Study of extraction of selected radionuclides from decontamination solutions into ionic liquids**

Author: Jan Houzar

Abstract: In the process of decontamination of nuclear facilities, a large amount of secondary low-level waste is generated. For this reason, there is a strong demand for new methods of regeneration of spent decontamination agents. The aim of this thesis is to study the possibilities of their regeneration using liquid-liquid extraction into ionic liquids. Literature data for selected fission and activation products, used decontamination agents, liquid-liquid extraction and ionic liquids are provided. Furthermore, the results achieved in experiments performed in the use of ionic liquids in liquid-liquid extraction are summarized. The experimental part of this thesis deals with testing of various extraction agents for ^{60}Co extraction from aqueous solutions into $[C_4mim][NTf_2]$. Based on the results, the chosen agent, TTA, is not suitable for extraction from oxalic and citric acid media. On the other hand, promising results were obtained using cupferron, but further research into its use is needed.

Key words: Decontamination, liquid-liquid extraction, ionic liquids, ^{60}Co

Obsah

1 Úvod 1

2 Štěpné a aktivační produkty 3

2.1 Štěpné produkty 3

2.1.1 ^{90}Sr 4

2.1.2 ^{137}Cs 5

2.2 Aktivační produkty 5

2.2.1 ^{60}Co 6

3 Dekontaminace 7

3.1 Chemická dekontaminace 8

3.1.1 Používaná dekontaminační činidla 9

3.1.1.1 Kyseliny 9

3.1.1.2 Alkalická činidla 9

3.1.1.3 Redoxní činidla 9

3.1.1.4 Komplexační činidla 10

3.1.2 Komerčně využívané dekontaminační procesy 10

4 Separace 12

4.1 Kapalinová extrakce 12

4.1.1 Extrakce chelátů 14

4.1.1.1 Vliv *p*H na extrakci chelátů 14

4.1.1.2 Vliv koncentrace extrakčního činidla na extrakci chelátů . . . 15

4.1.1.3 Vliv přítomnosti maskujícího činidla na extrakci chelátů . . . 15

4.1.2 Extrakce iontových asociátů 16

5 Iontové kapaliny 17

5.1 Vlastnosti IL 18

5.1.1 Teplota tání 18

5.1.2 Tenze par 19

5.1.3 Viskozita 19

5.1.4 Hustota 19

5.1.5 Velikost elektrochemického okna 20

5.2 Využití IL 20

6 Kapalinová extrakce kobaltu s využitím IL 22
6.1 Extrakce kobaltu z vodných roztoků do IL 22
6.1.1 Extrakce do čistých IL 22
6.1.2 Extrakce s přídavkem extrakčního činidla 23
6.1.3 Extrakce s přídavkem chloridových iontů 24
6.2 Recyklace kobaltu z použitých IL po extrakci 25

7 Experimentální část 26
7.1 Použité přístroje, pomůcky a chemikálie 26
7.1.1 Přístroje a pomůcky 26
7.1.2 Chemikálie 26
7.2 Použitá metodika 27
7.2.1 Testování mísitelnosti a rozpustnosti extrakčních činidel v IL 27
7.2.2 Stanovení hustoty organické fáze 28
7.2.3 Kapalinová extrakce ^{60}Co z vodné fáze do IL 28
7.2.4 Stanovení limitních hodnot distribučního koeficientu a procenta extrakce 29
7.2.5 Stanovení nejistoty měření 29

8 Výsledky a diskuse 30
8.1 Testování mísitelnosti a rozpustnosti extrakčních činidel v [C_2mim][NTf_2] . . 30
8.1.1 Testování mísitelnosti kapalných činidel s [C_2mim][NTf_2] 30
8.1.2 Testování rozpustnosti pevných činidel v [C_2mim][NTf_2] 31
8.2 Extrakce kobaltu do [C_4mim][NTf_2] 32
8.2.1 Charakterizace extrakčních systémů 32
8.2.2 Výběr vhodného extrakčního činidla pro provedení extrakce 32
8.2.3 Extrakce kobaltu kupferronem 33
8.2.4 Extrakce kobaltu pomocí TTA 34
8.2.4.1 Vliv rovnovážného *p*H na extrakci 34
8.2.4.2 Vliv koncentrace činidla na extrakci 36
8.2.4.3 Vliv přítomnosti kyseliny šťavelové a citronové na extrakci . 36

9 Závěr 38

10 Seznam použitých zkratek 39

11 Reference 40

1 Úvod

Jaderná energetika je v současnosti velice využívaným a perspektivním způsobem získávání elektrické energie. Během jejího provozu ovšem dochází ke generaci nebezpečných radioaktivních odpadů, které nelze na rozdíl od např. chemických či biologických odpadů jednoduše likvidovat a jediná možnost jejich zpracování spočívá v jejich bezpečném uložení.

Tyto odpady jsou kromě nespotřebovaného paliva tvořeny především štěpnými a aktivačními produkty. Ty se mohou usazovat na konstrukčních materiálech jaderného reaktoru a přechodných úložišť a představují značné riziko pro obsluhující personál a při případném úniku i pro životní prostředí. Z tohoto důvodu je prováděna dekontaminace těchto materiálů, kterou ovšem doprovází tvorba velkého množství sekundárních, nízkoaktivních odpadů. Před jejich bezpečným uložením je tedy žádoucí tyto sekundární odpady přepracovat a redukovat jejich objem.

Přepracování spočívá v zakoncentrování radionuklidů v menším objemu a regeneraci použitých dekontaminačních činidel. K tomuto účelu jsou využívány nejrůznější separační postupy, z nichž největší pozornost je věnována kapalinové extrakci, která je pro svou jednoduchost a možnost dosažení vysokých separačních účinností univerzální a široce používanou metodou. V současné době je v tomto kontextu prováděn výzkum využití iontových kapalin, které se svými unikátními vlastnostmi jeví jako velice perspektivní.

Iontové kapaliny jsou relativně nedávno objevenou skupinou látek, mezi jejichž nejdůležitější vlastnosti patří netěkavost, radiostabilita, značná velikost elektrochemického okna a možnost modifikace pro konkrétní použití, a poskytují tak nadějnou alternativu k běžně používaným těkavým organickým rozpouštědlům. Z tohoto důvodu je jim věnována velká pozornost i na poli kapalinové extrakce radionuklidů z dekontaminačních roztoků.

Tato práce navazuje na předchozí výzkumnou činnost prováděnou na Katedře jaderné chemie Fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské v oblasti extrakce ^{60}Co ze simulovaných dekontaminačních roztoků do iontových kapalin (Čubová K. *et al.*, 2019). ^{60}Co byl zvolen pro své relativně vysoké zastoupení v radioaktivním odpadu a vysokou energii emitovaného γ záření. Cílem teoretické části této práce je poskytnout základní vhled do problematiky štěpných a aktivačních produktů, používaných dekontaminačních metod a činidel, základních vlastností iontových kapalin a jejich využití pro extrakci ^{60}Co a podat přehled o provedených experimentech v této oblasti.

Experimentální část této práce je věnována testování různých extrakčních činidel pro extrakci ^{60}Co do iontových kapalin. Cílem experimentální části je nalézt nejvhodnější extrakční činidlo pro extrakci z kyselého prostředí a ověřit možnosti jeho použití pro extrakci ze simulovaných dekontaminačních roztoků s obsahem kyseliny šťavelové (H_2Ox) a citronové (H_3Cit).

2 Štěpné a aktivační produkty

Radioaktivní odpady vznikající během provozu jaderného zařízení lze obecně rozdělit do 4 skupin na nespotřebované palivo, vznikající transurany, produkty štěpení a produkty neutronové aktivace. Nespotřebované palivo se skládá především ze štěpitelného ^{238}U a zbytkového štěpného ^{235}U. Tato skupina tvoří většinu hmotnosti pevných odpadů primárního okruhu jaderné elektrárny (cca 94 %), nicméně vzhledem k dlouhým poločasům přeměny nepředstavuje nespotřebované palivo hlavní zdroj nebezpečného ionizujícího záření. (Štamberg K., 2017)

Transurany, neboli prvky s protonovým číslem vyšším než 92, vznikají v jaderném reaktoru v důsledku radiačních záchytů na jaderném palivu. Jedná se především o izotopy plutonia, neptunia, americia a curia. Vzhledem k dlouhým poločasům přeměny těchto nuklidů představují transurany hlavní zdroj ionizujícího záření po uplynutí cca 200 let od ukončení ozařování v jaderném reaktoru. (Jesus K. De, 2021)

V současné době je velká pozornost věnována štěpným a aktivačním produktům, které tvoří většinu aktivity jaderného odpadu v krátkodobém až střednědobém horizontu. Z tohoto důvodu je problematika štěpných a aktivačních produktů v následujících kapitolách rozvedena podrobněji.

2.1 Štěpné produkty

Štěpnými produkty se rozumí nuklidy vzniklé štěpením ^{235}U (popř. ^{238}U a ^{239}Pu). Tyto nuklidy mají ve většině případů nadbytek neutronů, a jsou tudíž zpravidla β^- zářiči tvořícími izobarické řady až o 7 členech. Jejich protonové číslo se pohybuje mezi 30 a 65 a hmotnostní číslo mezi 72 a 161. Pravděpodobnost vzniku konkrétního nuklidu ze štěpení vyjadřuje tzv. štěpný výtěžek. (Majer V. *et al*., 1961)

Většinu štěpných produktů tvoří prvky, které se za normálních podmínek vyskytují v pevném stavu, převážně kovy, popř. polokovy. Část ovšem tvoří plynné štěpné produkty, např. ^{133}Xe, ^{135}Xe nebo ^{85}Kr, které způsobují nárůst tlaku v palivových článcích a při výskytu netěsností v povlakovém materiálu mohou snadno unikat do primárního chladícího okruhu (Choppin G. R. *et al*, 2002). Pevné štěpné produkty penetrují do chladiva primárního okruhu ve větší míře pouze při vzniku větších netěsností a prasklin. Patří mezi ně např. ^{99}Tc, ^{144}Ce, ^{140}Ba, ^{147}Pm, ^{134}Cs, ^{90}Sr a ^{137}Cs (IAEA Nuclear Data for Safeguards, 2006; Nash L. K. *et al.*, 2011).

Ačkoliv štěpné produkty tvoří pouze malou část hmotnosti jaderného odpadu, podíl jejich aktivity na aktivitě čerstvě vyvezeného radioaktivního odpadu z jaderného reaktoru činí cca 98 %. Po ukončení ozařování zůstávají nejvýznamnějšími emitory po dobu cca 200 let. Kromě β^- záření různých energií je významná část jejich aktivity tvořena doprovodným γ zářením. (Vernaz E. e*t al.*, 2018; Jesus K. De, 2021)

Po uplynutí cca 20 let, během kterých dochází k přeměně krátkodobých radionuklidů, pochází převážná většina aktivity vyhořelého jaderného paliva od dvojice střednědobých radionuklidů - ^{90}Sr a ^{137}Cs. I po uplynutí 100 let od ukončení ozařování je 83 % jeho aktivity generováno těmito dvěma radionuklidy a jejich přeměnovými produkty. Z tohoto důvodu jsou ^{90}Sr a ^{137}Cs považovány za patrně nejvýznamnější štěpné produkty. (Kerrisk J. F., 1985)

2.1.1 ^{90}Sr

^{90}Sr vzniká při štěpení ^{235}U tepelnými neutrony s kumulativním štěpným výtěžkem, σ = 5,7 % (IAEA Nuclear Data for Safeguards, 2006). Jedná se o čistý β^- zářič s relativně nízkou energií emitovaného záření, $\overline{E}$ = 195,8 keV, a středně dlouhým poločasem přeměny, $T(^{90}\text{Sr})$ = 28,79 r. Jeho dceřiným produktem je ^{90}Y, které je opět čistým β^- zářičem, ovšem s výrazně vyšší energií, $\overline{E}$ = 933,7 keV, a kratším poločasem, $T(^{90}\text{Y})$ = 64,00 h. Dceřiným produktem přeměny ^{90}Y je stabilní nuklid ^{90}Zr. (IAEA Nuclear Data Section, 2021)

Vzhledem k výrazně kratšímu poločasu přeměny ^{90}Y oproti ^{90}Sr dochází v horizontu desítek dní k ustavení radioaktivní rovnováhy a k vyrovnání aktivit obou radionuklidů. V případě nakládání s radioaktivním odpadem s obsahem ^{90}Sr je tedy zvýšená radiační zátěž a riziko ozáření kvůli vyšší energii emitovaných elektronů z β^- přeměny ^{90}Y. Velkého rozdílu v poločasech přeměny obou radionuklidů lze ovšem využít k vytvoření radionuklidového generátoru ^{90}Y, které nachází využití k medicínským účelům, především k radioléčbě rakoviny jater. (IAEA, 2010; Tong A. K. T. *et al.*, 2016)

2.1.2 ^{137}Cs

^{137}Cs vznikající s kumulativním štěpným výtěžkem σ = 6,2 % (IAEA Nuclear Data for Safeguards, 2006) je s poločasem přeměny, $T(^{137}Cs)$ = 30,08 r, podobně jako ^{90}Sr β^- zářičem s relativně nízkou energií emitovaného záření. Jeho přeměna probíhá z cca 95 % s emisí elektronu o střední energii, $\overline{E}_1$ = 187,1 keV, na opět radioaktivní ^{137m}Ba a ze zbývajících 5 % se střední energií, $\overline{E}_2$ = 416,3 keV, přímo na stabilní základní stav ^{137}Ba. Radioaktivní přeměnou ^{137m}Ba, které je γ zářičem s energií, E = 661,7 keV, a poločasem přeměny, $T(^{137m}Ba)$ = 2,55 min, vzniká opět ^{137}Ba. (IAEA Nuclear Data Section, 2021; Goodier I. W., 1975)

K vytvoření radioaktivní rovnováhy mezi ^{137}Cs a ^{137m}Ba dochází vzhledem k velmi krátkému poločasu ^{137m}Ba výrazně rychleji než v případě dvojice ^{90}Sr/^{90}Y. ^{137}Cs je tedy s ^{137m}Ba téměř vždy v trvalé radioaktivní rovnováze, a proto bývá často označováno za γ zářič. V praxi je využíváno radionuklidového generátoru obsahujícího ^{137}Cs k produkci ^{137m}Ba, které nachází uplatnění v průmyslu ke sledování průtoku kapalin. (Chakravarty R. *et al.*, 2011)

2.2 Aktivační produkty

Aktivační produkty jsou produkty neutronové aktivace, při které dochází k záchytu neutronu, tedy reakci (n,γ) na libovolném, zpravidla stabilním nuklidu, která vede na nuklid radioaktivní. Neutronové aktivace lze využít jako tzv. aktivační analýzy k analytickým účelům. V oblasti jaderné energetiky je ovšem tato reakce reakcí parazitní a nežádoucí, protože v jejím rámci dochází k vychytávání a tedy úbytku štěpných neutronů v systému a ke tvorbě radioaktivního materiálu, se kterým je následně potřeba zacházet jako s aktivním odpadem.

Základním zdrojem aktivačních produktů při provozu jaderných zařízení jsou konstrukční materiály primárního okruhu jaderného reaktoru, resp. bazénů, ve kterých je skladováno vyhořelé jaderné palivo (Štamberg K., 2017). Výsledné nuklidové složení závisí na složení konstrukčních materiálů. Mezi nejběžnější kontaminanty patří izotopy železa, chromu, kobaltu a niklu. Konkrétními radionuklidy jsou poté např. ^{60}Co, ^{51}Cr, ^{55}Fe, ^{59}Fe nebo ^{63}Ni. (World Nuclear Association, 2020; Štamberg K., 2017)

Aktivační produkty vykazují výrazně nižší celkovou aktivitu oproti štěpným produktům (Kerrisk J. F., 1985), nicméně tyto radionuklidy mohou snadněji pronikat do chladiva primárního okruhu a kontaminovat jej. Během provozu jaderného zařízení dochází k průběžnému čištění chladiva od těchto kontaminantů. Značnou část aktivačních produktů tvoří γ zářiče a je tedy žádoucí je z chladiva a ostatních radioaktivních odpadů odstranit. Jedním z nejvýznamnějších aktivačních produktů je ^{60}Co. (Evans J. C., 1984)

2.2.1 ^{60}Co

Radioaktivní ^{60}Co vzniká neutronovou aktivací na stabilním ^{59}Co, který je jediným stabilním izotopem kobaltu, s účinným průřezem, σ = 37,2 b, pro tepelné neutrony. S poločasem přeměny, $T(^{60}\text{Co})$ = 5,27 r, se ^{60}Co řadí mezi střednědobé radionuklidy. Ačkoliv se ^{60}Co přeměňuje β^- přeměnou na stabilní ^{60}Ni s energií emitovaných elektronů, $\overline{E}$ = 95,8 keV, je považován za silný γ zářič z důvodu emise dvojice doprovodných γ fotonů o energiích, E_1 = 1 173 keV a E_2 = 1 332 keV, při okamžité deexcitaci excitovaného jádra ^{60}Ni. (IAEA Nuclear Data Section, 2021; Evans J. C., 1984)

Ze všech aktivačních produktů představuje ^{60}Co nejvýznamnější zdroj aktivity v období cca od 5 do 20 let po vyjmutí z jaderného zařízení, poté připadá toto prvenství izotopům niklu. Do uplynutí cca 100 let je ^{60}Co poté stále nejvýznamnějším γ zářičem. Během provozu jaderného zařízení představuje ^{60}Co cca 80 % radiační zátěže pro obsluhující personál. Z hlediska využití nachází ^{60}Co uplatnění v radiomedicíně, např. při léčbě rakoviny. (Evans J. C., 1984; Varga K. *et al.*, 2001; Gharavian S, 2021)

3 Dekontaminace

Kontaminace štěpnými a aktivačními produkty je jedním z velkých problémů, které doprovázejí provoz jaderného reaktoru. Vzniká především z důvodu styku materiálu s médiem reaktoru. Kontaminace povrchů je způsobena částečným pronikáním štěpných produktů z palivových tyčí do moderátoru a jejich následným ulpíváním na stěnách materiálu nebo vznikem aktivačních produktů v obalovém materiálu v důsledku úniku neutronů z aktivní zóny. Dále vznik kontaminovaných materiálů doprovází kontroly, opravy a údržby na ostatních částech jaderného zařízení, kde probíhá práce s radioaktivním materiálem. Kvůli vysoké rizikovosti kontaminace radioaktivními látkami je prováděn proces dekontaminace. (Lang A. R. *et al*., 2019; Pavlík A., 2006)

Dekontaminací rozumíme odstranění kontaminantu obvykle z povrchu materiálu s využitím nejrůznějších mechanických, fyzikálních, chemických a fyzikálně-chemických technik. Primárním cílem dekontaminačního procesu je odstranit radionuklidy z kontaminovaného materiálu, aby nedocházelo k emisi ionizujícího záření ohrožující zdraví osob a životního prostředí a šíření kontaminace. (NEA, 2019)

Ve většině případů nelze kontaminaci odstranit úplně, a tak jsou zavedeny tzv. přípustné nebo uvolňovací úrovně. Pokud nedojde k jejich překročení, je riziko ozáření působené kontaminací vzhledem k obecnému riziku běžných činností přijatelné. V praxi ovšem v některých případech snaha o snížení aktivity pod tyto úrovně může vést k výraznému nepoměru mezi dosaženým zlepšením a potřebnými náklady. Z tohoto důvodu je pro dekontaminaci uplatňován tzv. princip ALARA ("As Low As Reasonably Achievable"), podle kterého je zapotřebí provádět dekontaminaci pouze do té doby, než náklady na dekontaminaci převýší výsledný prospěch. (Severa J. *et al.*, 1985; Hansson S. O., 2013) Dekontaminační účinnost je obvykle vyjadřována tzv. dekontaminačním faktorem, D_F, který je definován jako poměr aktivity kontaminantu před, $A_{před}$, a po provedení dekontaminace, A_{po},

$$D_F = \frac{A_{před}}{A_{po}}. \quad (1)$$

Radioaktivní kontaminaci lze rozdělit na volnou a vázanou. Volná kontaminace není k materiálu pevně vázaná a může být odstraněna pouhým stěrem povrchu. Ze stejného důvodu ovšem existuje riziko jejího snadného šíření. Vázaná kontaminace vzniká vytvořením vazby mezi kontaminantem a povrchem materiálu nebo difúzí kontaminantu do korozní vrstvy, kterou rozumíme tenkou vrstvu

na povrchu materiálu, kde je narušena pravidelná struktura materiálu v důsledku koroze. Dekontaminace v tomto případě spočívá v rozbití této vazby nebo rozrušení korozní vrstvy a uvolnění kontaminantů, tedy změně kontaminace vázané na volnou. (EC-CND, 2009)

Základními dekontaminačními metodami jsou metody mechanické, chemické a elektrochemické. Mechanické metody spočívají v odstranění kontaminantu a vrchní vrstvy materiálu vhodným abrazivem. Mezi jejich výhody patří vysoká účinnost a malé riziko rekontaminace, nevýhodou je především mechanické narušení povrchu materiálu. Metody elektrochemické využívají elektrochemického rozpouštění korozní vrstvy, při které dochází k odstranění volné i vázané kontaminace. Jedná se o metody rychlé a efektivní. Chemické metody jsou vzhledem k charakteru této práce v následujících kapitolách rozvedeny podrobněji. (Severa J. *et al.*, 1985)

3.1 Chemická dekontaminace

Chemická dekontaminace spočívá v narušení vrchní vrstvy materiálu chemickými metodami. Kontaminovaný materiál je přiveden do kontaktu s dekontaminačním roztokem obsahujícím vhodná chemická činidla. Mezi hlavní výhody chemické dekontaminace patří jednoduchost, možnost dekontaminace velkých a komplexních povrchů a relativně vysoké dosažitelné dekontaminační faktory. Nevýhodami této metody jsou především tvorba velkých objemů sekundárního kapalného odpadu a obvykle nutnost zahřívání systému z důvodu zlepšení kinetiky reakce. (NEA, 2019; IAEA, 2001)

Dekontaminační činidla jsou ve většině případů aplikována ve formě vodných roztoků, jelikož voda je nejuniverzálnějším a nejpoužívanějším rozpouštědlem, nebo ve formě pěn a gelů. Těch lze s výhodami využít v případě dekontaminace vertikálních ploch a stropů. Jejich hlavními výhodami jsou vyšší dekontaminační faktory pro vertikální a hůře přístupné povrchy než u běžných kapalných roztoků a produkce menšího množství sekundárního odpadu. (Zhong L. *et al.*, 2021; Gurau D. *et al.*, 2014)

V praxi jsou pro chemickou dekontaminaci používány běžné chemické látky i agresivní dekontaminační směsi. Jednotlivá činidla lze rozdělit do několika kategorií dle jejich vlastností a účinků. Jedná se o kyseliny, zásady, redoxní a komplexační činidla. Některá činidla lze zařadit do více než jedné kategorie. (Zhong L. *et al.*, 2021)

3.1.1 Používaná dekontaminační činidla

3.1.1.1 Kyseliny

Kyseliny jsou účinné při rozpouštění a odstraňování korozní vrstvy materiálu, poskytují zdroj protonů schopných kompenzovat elektrostatické interakce kontaminantů s povrchem a snižují *p*H roztoku. V praxi jsou používané běžné minerální anorganické kyseliny (především HNO_3, popř. H_2SO_4, HCl a H_3PO_4), agresivní kyseliny na bázi fluoru (HF, HBF_4) a organické kyseliny (šťavelová, citronová, mravenčí, octová nebo amidosulfonová). Jedná se (především v případě minerálních kyselin) o relativně levná a efektivní činidla, nicméně při jejich použití je třeba, hlavně ve vyšších koncentracích, dbát zvýšené opatrnosti kvůli jejich žíravým účinkům a možnosti produkce toxických a výbušných plynů s některými materiály. (Chen L. *et al.*, 1997; IAEA, 1989)

3.1.1.2 Alkalická činidla

Zásady a alkalické soli jsou při dekontaminaci používány podobným způsobem jako kyseliny. Jsou vhodné především k odstranění mastnoty, nátěrů a organických nečistot, neutralizaci kyselin a k úpravě prostředí pro další činidla (úprava *p*H). Dle požadované účinnosti a materiálu jsou v praxi využívány silné (NaOH, KOH) i slabé (Na_2CO_3, Na_3PO_4, NH_3, NH_2OH) báze. Jejich výhodou oproti kyselinám je možnost jejich aplikace ve formě gelů na vertikální stěny a menší riziko nežádoucích reakcí s většinou materiálů. Nevýhodami jsou nemožnost aplikace na hliníkové a hořčíkové povrchy (z důvodu chemické reakce) a pomalejší působení. (Chen L. *et al.*, 1997; Gurau D. *et al.*, 2014)

3.1.1.3 Redoxní činidla

Z redoxních činidel, tedy látek s oxidačními nebo redukčními vlastnostmi jsou pro dekontaminaci používána především činidla oxidační. Redukční činidla, jejichž přímé působení na kovové povrchy je obvykle nežádoucí, jsou používány jako aditivum k některým komplexačním činidlům ke snížení jejich vysokých oxidačních stavů. (Pavlík A., 2006)

Jedním z nejpoužívanějších oxidačních činidel je manganistan draselný ($KMnO_4$). Při použití jako součást dekontaminačního procesu neodstraňuje korozní vrstvu samotnou, ale usnadňuje její následné rozpouštění. Z tohoto důvodu jsou činidla na bázi $KMnO_4$ používána ve vícekrokové dekontaminaci. Zásaditý roztok manganistanu ($KMnO_4$ + NaOH) způsobuje menší korozi základového materiálu než roztok kyselý ($KMnO_4$ + HNO_3), ale generuje větší množství sekundárního odpadu a dosahuje nižších dekontaminačních faktorů. (Chen L. *et al.*, 1997)

V některých případech lze k úpravě kontaminovaného povrchu oxidací použít některých silně oxidujících kationtů (Ce^{4+}, Co^{3+}, Ag^{2+}). Tyto kationty mají schopnost oxidovat zároveň ionty v korozní vrstvě a vrchní vrstvu základového materiálu. Dále jsou schopny oxidace povrchů na bázi nerezových ocelí. Díky těmto schopnostem jsou činidla obsahující tyto kationty obvykle využívána v jednokrokových procesech. (Zhong L. *et al.*, 2021; EC-CND, 2009)

3.1.1.4 Komplexační činidla

Komplexační činidla schopná tvorby stabilních komplexů s kontaminujícími kovy jsou v dekontaminačním procesu hojně využívána. Stabilita těchto komplexů obvykle vykazuje silnou závislost na *p*H a jsou tedy zpravidla aplikovány společně s kyselinami nebo zásadami. Nejvýznamnějšími komplexačními činidly používanými pro dekontaminaci jsou kyseliny šťavelová a citronová, EDTA a NTA. Nevýhodou účinných komplexotvorných činidel je vysoká stabilita komplexů a tedy obtížné zpracování použitých dekontaminačních roztoků. (Chen L. *et al.*, 1997; Pavlík A., 2006)

3.1.2 Komerčně využívané dekontaminační procesy

Komerčně využívané dekontaminační roztoky obvykle obsahují několik různých činidel a pomocných látek pro dosažení maximální účinnosti dekontaminace. Obecně se kompletní dekontaminační roztok obvykle skládá z následujících složek (Rosíková K., 2001):

- rozpouštědlo - slouží jako nosič ostatních složek roztoku a umožňuje rozpuštění odstraněných kontaminantů, nejběžnějším rozpouštědlem je voda
- kyselina nebo zásada - upravuje *p*H, rozpouští kontaminovanou vrstvu a ve vodě špatně rozpustné formy kontaminantu
- komplexační činidlo - komplexuje kationty kovů, čímž urychluje dekontaminaci a zabraňuje rekontaminaci
- smáčedlo - snižuje povrchové napětí a umožňuje pronikání ostatních složek roztoku ke kontaminovanému povrchu
- inhibitor - chrání dekontaminovaný povrch před nechtěnou nerovnoměrnou korozí ostatními složkami roztoku

Chemická dekontaminace je prováděna v jednom nebo více krocích. V případě vícekrokového procesu dochází nejprve k oxidaci korozní vrstvy vhodným oxidačním činidlem následované jejím rozpuštěním a poté komplexací uvolněných kontaminantů. Jednokrokové procesy využívají obvykle agresivní činidla schopné odstranit kontaminanty bez předchozí oxidace, obvykle na bázi kationtu Ce^{4+} např. v roztoku H_2SO_4. (EC-CND, 2009; IAEA, 1989)

V současné době jsou nejvíce využívané vícekrokové procesy, které jsou komplexnější a jednotlivé kroky lze dle potřeby opakovat, příp. modifikovat. Tři hojně využívané vícekrokové dekontaminační procesy jsou uvedeny v Tab. 1. Ve všech případech se jedná o tzv. soft procesy, ve kterých jsou používány nižší koncentrace chemických činidel. Jejich výhodou oproti tzv. hard procesům je produkce menšího množství sekundárního odpadu. (EC-CND, 2009)

Tab. 1: Některé vícekrokové dekontaminační procesy (EC-CND, 2009; Floriánová M., 2015)

Dekontaminační krok	**CAN-DECON / CAN-DEREM**	**LOMI**	**CORD**
Oxidace	$KMnO_4$ + NaOH (KOH) nebo $KMnO_4$ + HNO_3	$KMnO_4$ + NaOH (KOH) nebo $KMnO_4$ + HNO_3	$HMnO_4$
Redukce	H_2Ox	H_2Ox + HNO_3	H_2Ox
Dekontaminace	H_2Ox + H_3Cit + EDTA	roztok V^{2+} + NaOH + kys. pikolinová	H_2Ox

Jedním z nejvyužívanějších dekontaminačních činidel je kyselina šťavelová (H_2Ox), popř. její směs s kyselinou citronovou (H_3Cit). H_2Ox je redukční a komplexační činidlo schopné tvorby stabilních, ve vodě rozpustných a málo adsorbovatelných komplexů s většinou prvků způsobujících radioaktivní kontaminaci. H_3Cit je k H_2Ox přidávána kvůli své schopnosti komplexovat železo, a bránit tak vzniku nerozpustného šťavelanu železnatého. (IAEA, 1998; Severa J. *et al.*, 1985)

Z důvodu tvorby velkých objemů sekundárních nízkoaktivních kapalných odpadů v současné době roste poptávka po regeneraci použitých dekontaminačních činidel. Separační postupy používané k tomuto účelu jsou popsány v následující kapitole.

4 Separace

Separační metody slouží k vzájemnému oddělení dvou nebo více složek analytu nebo k separaci analytu od interferující matrice. Obvykle je separace prováděna s kapalnými, popř. plynnými látkami. Metody separace používané v radiochemii jsou podobné těm využívaným při standardních chemických separacích. Mezi nejdůležitější metody patří *srážení*, *iontová výměna* a *kapalinová extrakce*. Dále je v některých případech možné využít např. destilace, sorpce, kapalinové nebo plynové chromatografie nebo elektrolýzy. (Németh Z. *et al.*, 2009)

Metody *srážecí* jsou využívané zejména v klasických chemických separacích, v radiochemii není jejich použití příliš výhodné z důvodu delší doby potřebné k vysrážení separovaných látek a obvyklého znečištění sraženiny složkami matričního roztoku. Srážení je založeno na omezené rozpustnosti přímo separované látky, popř. některé její sloučeniny. Separace je poté prováděna nejčastěji změnou termodynamických vlastností roztoku, např. snížením teploty, nebo přídavkem vhodného srážecího činidla. (Starý J. *et al.*, 1975)

Separace na iontoměničových membránách a kolonách na základě *iontové výměny* má široké využití jak v klasické chemii, tak v radiochemii. Je založena na vzájemné interakci jedné nebo více složek analytu s molekulami tzv. měničů iontů. Důsledkem této interakce je vznik vazby mezi iontoměničem a analytem, díky čemuž je analyt v membráně nebo koloně pevně vázán, a je tak z roztoku odseparován. Vhodným elučním činidlem může být následně uvolněn. V radiochemii jsou iontově výměnné separace využívány především při průběžném čištění nízkoaktivních kapalných radioaktivních odpadů. (Efremenkov V. M., 1989; Németh Z. *et al.*, 2009)

Průmyslově nejvyužívanější a nejvíce rozvíjenou metodou separace radionuklidů je *kapalinová extrakce*. Jedná se o univerzální, flexibilní a nenáročnou metodu, která umožňuje zakoncentrování analytu v malém objemu sekundárního roztoku. Z tohoto důvodu je tato metoda v následující kapitole rozvedena podrobněji. (Todd T. A. *et al.*, 2004; Swain B. *et al*., 2015)

4.1 Kapalinová extrakce

Kapalinová extrakce je fyzikálně-chemická metoda sloužící k převedení extrahované látky z jedné kapalné fáze do druhé kapalné fáze, která je s první nemísitelná, s využitím různé rozpustnosti dané látky, popřípadě její sloučeniny, v obou fázích. Jedná se o základní separační metodu s využitím v laboratoři i průmyslu. Obvykle je prováděna extrakce z vodné fáze do fáze organické.

Základní veličinou kvantifikující rozdělení dané látky mezi dvě nemísitelné fáze je Nernstova rozdělovací konstanta, K_D, pro kterou platí vztah

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

kde $[B]_{org}$ a $[B]_{aq}$ značí rovnovážné koncentrace látky B v dané chemické formě v organické, resp. vodné fázi. Rozdělovací konstanta je konstantní pro danou formu látky při konstantní teplotě. (Starý J. *et al.*, 1975; Berthod A. *et al.*, 2004)

Rozdělovací konstantu, která neuvažuje výskyt dané látky ve více formách, nelze obvykle pro kvantifikaci extrakce použít, jelikož ve většině případů je pro dosažení vyšší účinnosti extrakce do systému přidáváno extrakční činidlo usnadňující přechod do druhé fáze. Pro tyto účely je zavedena veličina zvaná rozdělovací poměr, *D*, též nazývaný distribuční koeficient, definovaný vztahem

$$D = \frac{c_{B,org}}{c_{B,aq}}, \quad (3)$$

ve kterém $c_{B,org}$ a $c_{B,aq}$ jsou celkové analytické koncentrace látky B v organické, resp. vodné fázi. Pokud se daná látka vyskytuje v obou fázích pouze v jedné formě, přechází rozdělovací poměr, *D*, v rozdělovací konstantu, K_D. (Berthod A. *et al*, 2004; Starý J. *et al.*, 1975)

V některých případech je účinnost extrakce vyjadřována také pomocí procenta extrakce, *E*, které vyjadřuje, kolik procent separované látky přešlo z vodné fáze do fáze organické,

$$E = \frac{100 \cdot D}{D + \frac{V_{aq}}{V_{org}}}, \quad (4)$$

kde V_{aq} a V_{org} jsou objemy vodné, resp. organické fáze. (Starý J. *et al.*, 1975)

Extrakce analytu z vodné fáze do fáze organické tvořené konvenčními organickými rozpouštědly, která má obvykle nízkou permitivitu, probíhá ve většině případů ve formě neutrálního útvaru. K jeho vytvoření dochází, kromě některých speciálních případů, např. extrakce vzácných plynů, dvěma mechanismy, chelatací a tvorbou iontových asociátů. (Starý J. *et al.*, 1975; Nworie F. *et al*., 2014)

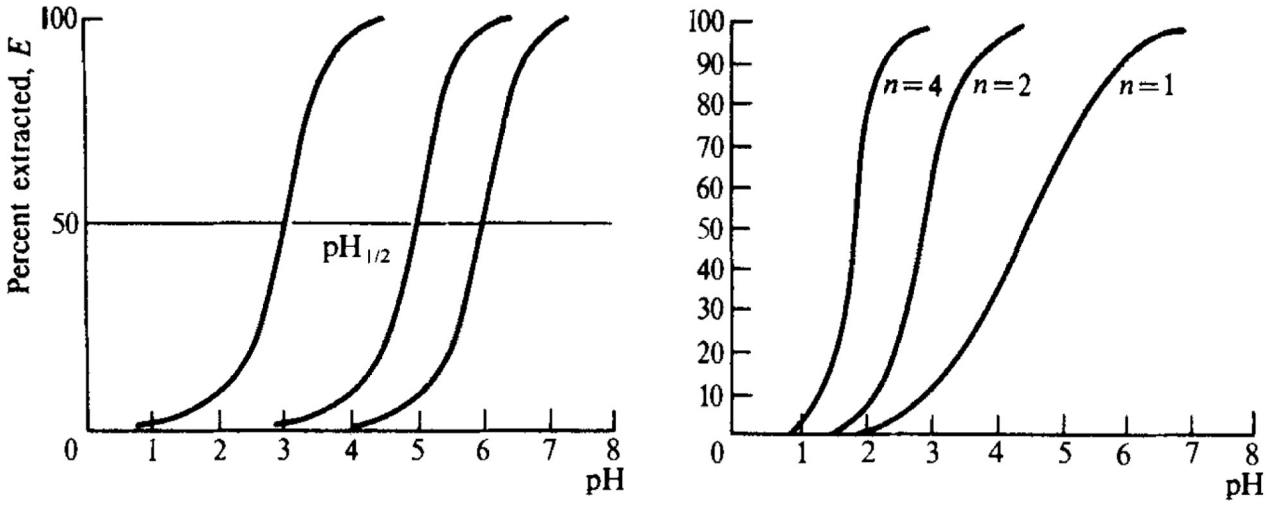
4.1.1 Extrakce chelátů

Chelatační činidla jsou látky schopné tvorby stabilních komplexů s ionty kovů na základě tvorby cyklické sloučeniny. Nejčastěji dochází ke vzniku pěti- nebo šestičlenného kruhu. Nenabitý chelát, obvykle obsahující jednu nebo více hydrofobních skupin poté přechází do organické fáze, ve které je jeho rozpustnost vyšší. Některá chelatační činidla, např. crown ethery, umožňují selektivní extrakci daného iontu na základě jeho velikosti. (Jeffery G. H. *et al.*, 1989)

Účinnost extrakce ve formě chelátů závisí na výběru vhodného chelatačního činidla. Mezi hlavní vlastnosti vznikajícího chelátu, které ovlivňují extrakční účinnost, patří jeho stabilita a rozpustnost v obou fázích. V případě dobré rozpustnosti chelátu ve vodné fázi nedochází k jeho výraznému přechodu do fáze organické. Vznikající chelát by tedy pro úspěšnou extrakci měl být dobře rozpustný v organické fázi a naopak špatně rozpustný ve vodné fázi a jeho stabilita by měla být co nejvyšší. Dále je účinnost extrakce závislá na několika dalších faktorech, především hodnotě *p*H vodné fáze, koncentraci chelatačního činidla a přítomnosti tzv. maskujících činidel. (Starý J. *et al.*, 1975)

4.1.1.1 Vliv *p*H na extrakci chelátů

Jedním z nejdůležitějších parametrů ovlivňujících účinnost extrakce je rovnovážné *p*H vodné fáze, pH_{eq}. Rovnovážným *p*H rozumíme hodnotu *p*H po vzájemném kontaktu obou fází. Závislost procenta extrakce na rovnovážném *p*H je dána extrakčními křivkami, tzv. S-křivkami. Vzorová S-křivka pro extrakci kovů o různých stabilitách jejich chelátů je zobrazena na Obr. 1 vlevo. Strmost S-křivky je závislá na náboji extrahovaného iontu, *n*. Tato závislost je znázorněna na Obr. 1 vpravo.



Obr. 1: Vzorová S-křivka závislosti procenta extrakce na rovnovážném *p*H pro různé kovy (vlevo) a pro různé náboje iontů, *n*, (vpravo) (Jeffery G. H. *et al.*, 1989)

Z Obr. 1 je zřejmé, že účinnost extrakce velmi silně závisí na rovnovážném *p*H vodné fáze a především extrakce ze silně kyselého prostředí je obtížná. V případě možnosti úpravy *p*H před samotným provedením extrakce je výhodné zvýšit *p*H systému přídavkem vhodné zásady nebo pufru.

4.1.1.2 Vliv koncentrace extrakčního činidla na extrakci chelátů

Dalším faktorem významně ovlivňujícím účinnost extrakce je koncentrace extrakčního činidla. S rostoucí koncentrací činidla dochází k posunu S-křivky směrem ke kyselejšímu *p*H. Velikost tohoto posunu závisí na mocenství extrahovaného iontu a poměru počtů atomů kovu a molekul extrakčního činidla, ze kterých vzniká jedna molekula chelátu. Přídavkem extrakčního činidla do extrakčního systému lze tedy v některých případech extrahovat i ionty, které se za původních podmínek při daném *p*H neextrahují. (Starý J. *et al.*, 1975)

4.1.1.3 Vliv přítomnosti maskujícího činidla na extrakci chelátů

Maskujícím činidlem rozumíme látku schopnou s extrahovaným kovem vytvářet neextrahovatelný komplex. V závislosti na stabilitě tohoto komplexu dochází ke zhoršení extrahovatelnosti daného kovu. V některých případech může maskující činidlo zabránit extrakci daného kovu úplně, čehož lze využít k vzájemné separaci dvou různých kovů, resp. extrakci pouze jednoho z nich. Za určitých podmínek lze maskujícího činidla využít i k vzájemné separaci dvou iontů jednoho kovu. Při extrakci z dekontaminačních, popř. jiných průmyslových roztoků může některé z používaných

dekontaminačních činidel působit zároveň jako maskující činidlo a výrazně zhoršovat extrahovatelnost daného kovu nebo iontu. Tento účinek vykazují především kyselina šťavelová a citronová. (Starý J. *et al.*, 1975; Nworie F. *et al*., 2014)

4.1.2 Extrakce iontových asociátů

Tvorba iontových asociátů probíhá na základě elektrostatického přitahování opačně nabitých iontů a jejich vzájemné kompenzaci. Výsledkem je tedy opět nenabitý útvar, ve kterém ale na rozdíl od chelátů nedochází ke tvorbě vazby mezi jednotlivými reaktanty. V případě vyšších koncentrací obou složek iontového asociátu v systému může docházet ke tvorbě složitějších útvarů, tzv. klastrů. (Jeffery G. H. *et al.*, 1989; Freiser H., 1981)

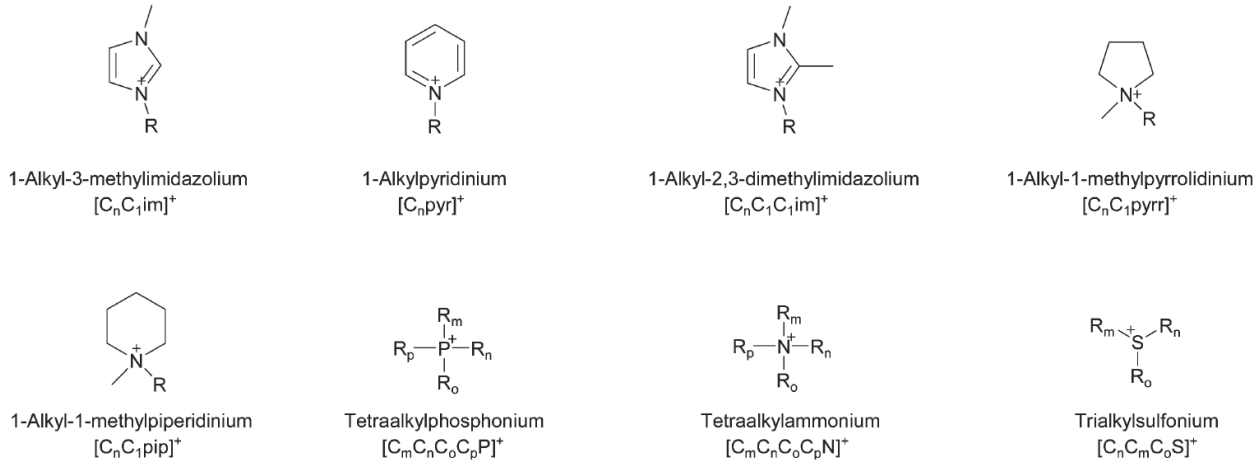
Extrakce iontových asociátů je využívána podstatně méně než extrakce chelátů. Účinnost extrakce kovu ve formě iontového asociátu obecně roste s rostoucí velikostí a klesajícím nábojem extrahovaného iontu z důvodu nižší koncentrace náboje a tedy slabších interakcí iontu s molekulami vody. Jako iontové asociáty lze tedy nejlépe extrahovat objemné ionty o nízkém náboji. (Starý J. *et al.*, 1975; Malofeeva G. I., 2002)

V současné době je v oblasti kapalinové extrakce věnována velká pozornost použití iontových kapalin, které se jeví jako perspektivní náhrada za běžná těkavá organická rozpouštědla. Z tohoto důvodu je teorii iontových kapalin věnována následující kapitola.

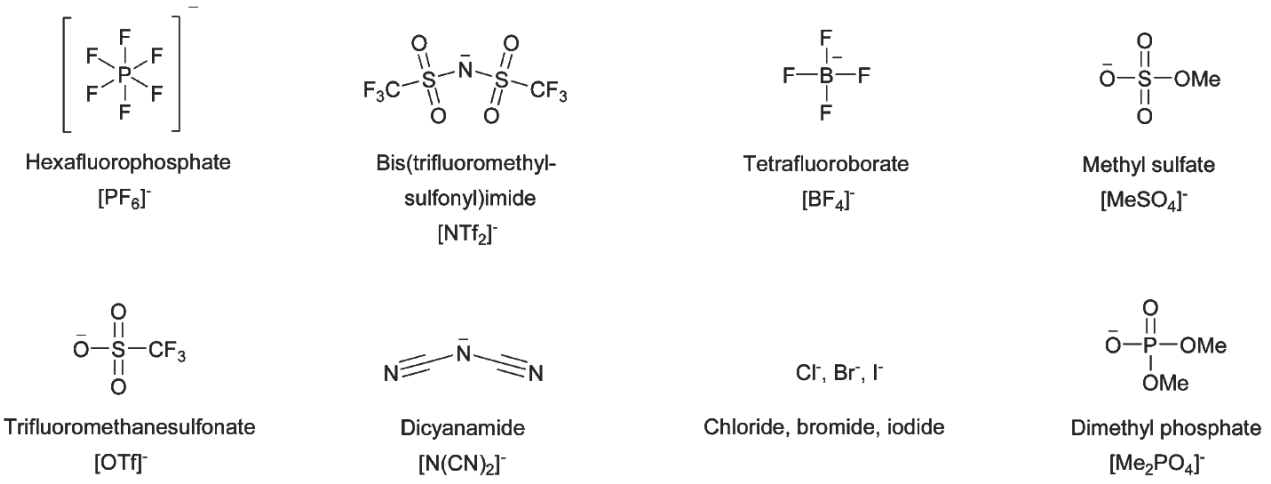
5 Iontové kapaliny

Iontovými kapalinami (IL) rozumíme skupinu látek iontové struktury, tzn. skládající se z kationtu a aniontu, jejichž bod tání je nižší než 100 °C (373,15 K). Jejich kapalnost je zpravidla zajištěna objemnými ionty s delokalizovaným nábojem, pro které je krystalová struktura při inkriminovaných teplotách energeticky nevýhodná. (Freemantle M., 2010)

Jedním z nejdůležitějších znaků iontových kapalin je možnost modifikace jejich vlastností v závislosti na použitém kationtu a aniontu. Teoreticky lze kombinací použitelných kationtů a aniontů vytvořit přes jeden milion různých IL (Freemantle M., 2010). Mezi nejčastější kationty patří sloučeniny obsahující kvartérní atom dusíku, fosforu, popř. síry. Nejpoužívanější kationty jsou uvedeny na Obr. 2. Anionty mohou být organické i anorganické. Nejběžnější anionty jsou uvedeny na Obr. 3.



Obr. 2: Nejběžnější kationty iontových kapalin včetně používaných zkratek (Welton T. *et al.*, 2013)



Obr. 3: Nejběžnější anionty iontových kapalin včetně používaných zkratek (Welton T. *et al.*, 2013)

V současné době patří mezi nejpoužívanější iontové kapaliny ty obsahující kationty na bázi imidazolu, které se jeví jako nejperspektivnější a jsou také nejvíce prostudovanými kationty využívanými pro výstavbu iontových kapalin (Shoja S. M. R. *et al*., 2021). Imidazol je pětičlenný aromatický heterocyklus obsahující dva atomy dusíku v polohách 1 a 3. Pro použití v iontových kapalinách je nejvíce využíván N-alkyl-N'-methylimidazoliový kation (viz Obr. 2), tedy imidazol, ve kterém je jeden dusík methylován a druhý alkylován s délkou postranního řetězce obvykle n = 2 - 8. Název tohoto kationtu je poté zkracován na $[C_nmim]^+$ nebo $[C_nC_1im]^+$. Délka postranního řetězce je jednou z charakteristik, které ovlivňují výsledné vlastnosti iontové kapaliny. (Koel M., 2017)

5.1 Vlastnosti IL

Iontové kapaliny se vyznačují především téměř nulovou tenzí par a za normálních podmínek tedy nedochází k jejich odpařování, dále nehořlavostí, radiostabilitou a v některých případech velmi širokým teplotním rozmezím, ve kterém jsou kapalné. Toto rozmezí může dosahovat až 300 °C. Důležitou roli při jejich použití hrají také jejich hustota, viskozita, solvatační vlastnosti a velikost elektrochemického okna. Velká část vlastností IL je ovlivněna přítomností nečistot jako je voda a různá organická rozpouštědla. (Seddon K. R. *et al.*, 2007; Freemantle M., 2010)

5.1.1 Teplota tání

Teplota tání většiny IL se na rozdíl od teploty tání chloridu sodného (NaCl), jehož T_t = 1074 K, pohybuje v rozmezí od 180 do 373 K (horní hranice je dána definicí iontové kapaliny). Kromě iontového složení a tlaku je teplota tání závislá také na délce postranního alkylového řetězce.

Např. v případě IL na bázi imidazolu teplota tání s rostoucí délkou postranního řetězce nejprve klesá ke své minimální hodnotě v rozmezí n = 5 - 8, a poté opět roste. Tento trend je dán s rostoucím n se snižující symetrií kationtu způsobující počáteční pokles a naopak rostoucím významem van der Waalsových přitažlivých sil, jejichž efekt převládá pro delší řetězce a způsobuje opětovný nárůst teploty tání. Většina IL na bázi imidazolu je kapalná při pokojové teplotě v oblasti n = 4 - 9. (Koel M., 2017)

5.1.2 Tenze par

Téměř nulová tenze par většiny IL je jednou z nejdůležitějších vlastností z hlediska jejich aplikace jakožto náhrady za těkavá organická rozpouštědla. Tato vlastnost je dána silnými elektrostatickými interakcemi mezi jednotlivými ionty. Některé IL, jako např. [C_{10}mim][NTf_2] a [C_{12}mim][NTf_2], je i přesto možné destilovat za zvýšené teploty a nízkého tlaku. Díky nulové tenzi par lze IL využít jako rozpouštědla i za speciálních podmínek, např. za sníženého tlaku. Při průmyslovém využití také nedochází k úniku IL do ovzduší a znečišťování životního prostředí. (MacFarlane D. R. *et al*., 2017; Freemantle M., 2010)

5.1.3 Viskozita

IL se obvykle vyznačují vyšší viskozitou než voda a běžná organická rozpouštědla. Viskozita [C_6mim][NTf_2] činí za atmosférického tlaku při 25 °C cca 68 mPa·s, kdežto viskozita vody, resp. ethanolu pouze 0,89, resp. 1,07 mPa·s za stejných podmínek (Ahosseini A. *et al*., 2008; Freemantle M., 2010). Viskozita IL obecně roste s rostoucí velikostí jednotlivých iontů a klesá s rostoucí teplotou. (Freemantle M., 2010; Yavir K. *et al*., 2020)

5.1.4 Hustota

Na rozdíl od běžných organických rozpouštědel mají IL ve většině případů větší hustotu než voda. Např. [C_6mim][NTf_2] má za atmosférického tlaku při 25 °C hustotu cca 1372 kg·m^{-3} (Safarov J. *et al.*, 2013). Při provádění extrakcí tedy IL tvoří téměř vždy spodní fázi. Výrazný rozdíl v hustotách má nemalý význam při oddělování obou fází centrifugací po provedení extrakce. V případě IL na bázi imidazolu s rostoucí délkou alkylového řetězce a zvětšujícími se ionty hustota klesá. (Yavir K. *et al*., 2020; Freemantle M., 2010)

5.1.5 Velikost elektrochemického okna

Velikostí elektrochemického okna rozumíme rozsah napětí, ve kterém je daná látka inertní vůči elektrochemickým reakcím a nedochází tedy k její oxidaci ani redukci. Tento rozsah má zásadní význam pro rozpouštědla při jejich použití jako elektrolytu, kdy by měl být co nejširší. Velikost elektrochemického okna IL závisí na použitých iontech. Hranice napětí, při které dochází k oxidaci je dána aniontem, kdežto hranice, při které dochází k redukci závisí na použitém kationtu. Obecně se většina IL vyznačuje širokým elektrochemickým oknem. (Hayyan M. *et al*., 2013; Freemantle M., 2010)

5.2 Využití IL

Vzhledem ke svým unikátním vlastnostem se IL jeví jako velice perspektivní skupina látek k použití v celé řadě chemických a fyzikálně-chemických oborů. V současné době se předpokládá jejich využití především jakožto rozpouštědel, nicméně je testováno jejich použití např. při katalýze, jako teplosměnného média nebo při přepracování nejrůznějších odpadů.

Hlavní výhodou při potenciálním využití IL jakožto rozpouštědel je jejich modifikovatelnost pro konkrétní použití. Vhodnou volbou složení IL lze tedy dosáhnout rozpuštění i v běžných rozpouštědlech nerozpustných látek. Vzhledem k jejich téměř nulové tenzi par jsou výhodné pro použití i při nízkém tlaku a při práci s potenciálně nebezpečnými látkami. Nabízejí tak výhodnou alternativu k těkavým organickým rozpouštědlům. Některé IL lze také použít jako náhradu vody, jakožto polárního rozpouštědla. (Freemantle M., 2010)

Jako velice perspektivní se také jeví aplikace IL v průmyslové elektrochemii, především jako elektrolyt v lithiových baterií. Jejich použitím, které je výhodné především díky jejich netěkavosti, termostabilitě a dobré vodivosti, lze dosáhnout snížení rizika vznícení baterie a produkce nebezpečných látek, jako např. HF, a zvýšení životnosti baterie. IL lze také využít jako elektrolyt při studiu a práci s látkami a prvky, které nelze provádět ve vodném prostředí, např. studium elektrochemických vlastností křemíku nebo germania při nízkých teplotách. (MacFarlane D. R. *et al*., 2017; Koel M., 2005; Handy S. T. *et al*., 2011)

Při stále rostoucí poptávce po obnovitelných zdrojích energie roste také potřeba přepracování vznikajících odpadů a vedlejších produktů. Výroba energie z biomasy nabízí obnovitelnou alternativu k fosilním palivům, nicméně jedním z vedlejších produktů tohoto procesu je celulóza a její deriváty. Rozpouštění těchto sloučenin nutné pro jejich další přepracování je v současné době prováděno s využitím obvykle toxických a agresivních rozpouštědel. Aplikace IL opět snižuje riziko úniku nebezpečných látek a umožňuje využití recyklované celulózy např. ke tvorbě nových textilních materiálů. (Welton T. *et al.*, 2013; Handy S. T. *et al*., 2011; Greer A. J. *et al*., 2020)

Kromě aplikace IL v chemii lze jejich unikátní vlastnosti využít také k fyzikálním účelům, především jako teplosměnné médium. Nahrazením vody iontovými kapalinami při použití jako chladiva lze dosáhnout vyšších provozních teplot, menší koroze a zvýšení bezpečnosti z důvodu eliminace rizika vývoje vodíku v případě mimořádné události. IL lze také využít jako mazivo např. v elektromotorech, kde umožňují snížení elektrického poškození sekundárních částí motoru. (Greer A. J. *et al*., 2020)

Další uplatnění nachází IL v oblasti katalýzy, kde mohou sloužit jako samotné katalyzátory nebo umožňovat zjednodušenou recyklaci externích katalyzátorů (Freemantle M., 2010; Seddon K. R. *et al.*, 2007). Lze je také využít k adsorpci odpadních toxických a skleníkových plynů a par rtuti a k bezpečnému transportu těchto plynů bez potřeby použití tlakových nádob (Greer A. J. *et al*., 2020). Další v současné době zkoumanou oblastí využití IL jsou analytické a separační metody ve všech odvětvích chemie. Jedná se především o použití IL jako stacionární fáze při provádění plynové a kapalinové chromatografie, které opět favorizuje vysoká modifikovatelnost IL, a jako náhrada běžných organických rozpouštědel při kapalinové extrakci (Greer A. J. *et al*., 2020). Problematika využití IL při kapalinové extrakci je hlavním tématem této práce a je mu tedy v návaznosti na předešlé kapitoly věnována kapitola následující.

6 Kapalinová extrakce kobaltu s využitím IL

Použitím IL při kapalinové extrakci lze v některých případech dosáhnout vysokých extrakčních účinností. Tato účinnost je závislá na parametrech extrakce, především *p*H vodné fáze, teplotě, koncentraci kobaltu a přítomnosti interferujících látek, na použitém extrakčním činidlu a zvolené IL. Volba vhodné IL je jednou z hlavních výhod, které použití IL nabízí, a zároveň jedním ze základních parametrů výzkumu v této oblasti. (Kidani K. *et al*., 2008)

Důležitost volby vhodné IL lze demonstrovat na práci výzkumné skupiny *Wellens et al.*, která prováděla extrakci kobaltu mezi dvěma vzájemně nemísitelnými IL, konkrétně z $[C_2mim][Cl]$ do $[P_{66614}][R_2POO]$. Extrakce byla provedena bez přídavku extrakčního činidla při teplotě 95 °C a poměru objemů obou fází 1:1. Po 10 minutách míchání a 5 minutách centrifugace bylo dosaženo distribučního koeficientu, $D = 44{,}0 \pm 0{,}4$. (Wellens S. *et al*., 2013_b)

V některých případech lze IL využít jako extrakční činidla. V současné době je pravděpodobně nejvýznamnější IL používanou a zkoumanou za tímto účelem Aliquat 336 (Nayl A. A., 2010; Swain N. et al., 2019). Výzkumná skupina *Tran et al.* dále dosáhla extrakčních účinností větších než 50 % při použití $[C_4Py][N_{88}SA]$ a $[C_4mim][N_{88}SA]$ v rozsahu *p*H ~ 3 - 6. Extrakce byla v tomto případě provedena z prostředí HCl do petroleje při pokojové teplotě, poměru fází 1:1 a době třepání 30 minut. (Tran T. T. *et al*., 2020)

6.1 Extrakce kobaltu z vodných roztoků do IL

6.1.1 Extrakce do čistých IL

Extrakce z vodných roztoků do IL je v současnosti nejvíce zkoumanou aplikací IL v kapalinových extrakcích. Obvykle jsou IL využívány pouze jako rozpouštědlo ke tvorbě organické fáze, nicméně výzkum probíhá i na poli extrakce do čistých IL, tedy bez přídavku extrakčního činidla. Extrakci kobaltu do čistých IL se věnovala např. skupina *Kidani et al*., která zjišťovala možnost extrakce do $[C_nmim][NTf_2]$ a $[C_nmim][PF_6]$ pro $n = 4, 6, 8$. Dle jejich závěrů nelze kobalt těmito IL bez přídavku extrakčního činidla extrahovat. Skupina *Visser et al.* prováděla extrakci kobaltu do $[C_4mim][PF_6]$ a $[C_6mim][PF_6]$ pro hodnoty rovnovážného *p*H vodné fáze 1, 7 a 13. Pro poměr obou fází 1:1, 2 minuty třepání na vortexu i centrifugace bylo ve všech případech dosaženo distribučního koeficientu, *D*, menšího než 0,03. (Kidani K. *et al*., 2008; Visser A. E. *et al.*, 2001)

Výzkumná skupina *Čubová et al.* testovala extrakci do šesti IL na bázi bis(trifluoromethylsulfonyl)imidového ($[NTf_2]^-$) aniontu, konkrétně do [Tbma][NTf_2], [Mtoa][NTf_2] a [$C_n$mim][NTf_2] pro n = 2, 4, 6, 10, v rozsahu $p\mathrm{H}_{eq}$ ~ 0 - 8. Poměr obou fází činil opět 1:1, třepání probíhalo 30 a centrifugace 5 minut. Distribučního koeficientu, D, vyššího než 0,1 bylo dosaženo pouze při $p\mathrm{H}_{eq}$ ~ 8 při použití [C_4mim][NTf_2] a [C_6mim][NTf_2]. Nejvyšší hodnota činila D = 1,7 pro [C_6mim][NTf_2]. (Čubová K. *et al.*, 2019)

6.1.2 Extrakce s přídavkem extrakčního činidla

Z důvodu malých dosažených extrakčních účinností při extrakci do čistých IL je ve většině případů k systému přidáváno extrakční činidlo. Vzhledem k podmínce rozpustnosti extrakčního činidla v organické fázi (IL) a nerozpustnosti ve vodné fázi se obvykle jedná o organické sloučeniny. Většina používaných extrakčních činidel funguje jako činidla chelatační (viz Kap. 4.1.1).

Extrakci pomocí TTA do [$C_n$mim][NTf_2] pro n = 4, 6, 8 prováděla skupina *Kidani et al*. Pro poměr vodné a organické fáze (A/O) 5:1, dobu třepání 2 - 24 hodin a následnou centrifugaci byla sledována závislost procenta extrakce na $p\mathrm{H}_{eq}$. Při koncentraci TTA, c_{TTA} = 0,01 M, bylo hodnoty D = 1 dosaženo při $p\mathrm{H}_{eq}$ ~ 4 - 4,5 pro všechny použité IL. Od $p\mathrm{H}_{eq}$ ~ 5 docházelo ke kvantitativní extrakci. Dle získaných výsledků tato skupina předpokládá extrakci kobaltu pomocí TTA ve formě hydrofobního komplexu $Co(TTA)_3^-$. (Kidani K. *et al*., 2008)

Výzkumná skupina *Fetouhi et al*. testovala použití N-Salicylideneanilinu (SA) při extrakci do [C_4mim][PF_6]. Pro poměr A/O 3:1, dobu třepání 30 minut a koncentraci kobaltu ve vodné fázi 30 mg/l byla sledována závislost procenta extrakce na $p\mathrm{H}_{eq}$ a koncentraci SA. V rozsahu $p\mathrm{H}_{eq}$ ~ 2 - 6 bylo extrahováno 20 - 95 % kobaltu při koncentraci SA, c_{SA} = 3 mg/l. Závislost procenta extrakce na koncentraci činidla byla sledována při extrakci z prostředí 0,1M HNO_3 v rozmezí koncentrací 5 - 20 mM. Tato závislost vykazovala rostoucí tendenci a při koncentraci 20 mM docházelo k extrakci cca 95 % kobaltu. Účinnost extrakce do prostředí [C_4mim][PF_6] byla porovnána s účinností extrakce do chloroformu. Nejvyšší dosažená extrakční účinnost při použití chloroformu činila cca 60 %. Při použití IL tedy byly získány lepší výsledky. (Fetouhi B. *et al*., 2016)

Kromě extrakce do čistých IL (viz Kap. 6.1.1) prováděla skupina *Čubová et al.* také extrakci pomocí 8-hydroxychinolinu (8-HQ). Poměr obou fází činil 1:1, třepání probíhalo 30 a centrifugace 5 minut. V rozsahu pH_{eq} ~ 0 - 8 byla sledována závislost distribučního koeficientu na pH_{eq} při extrakci různě koncentrovaným roztokem 8-HQ v $[C_n mim][NTf_2]$ pro n = 4, 6, 8 a chloroformu v rozsahu koncentrací 0,01 - 0,5 M. Nejlepší výsledky byly získány při extrakci 0,5 M roztokem 8-HQ v $[C_4 mim][NTf_2]$, kdy docházelo ke kvantitativní extrakci kobaltu z prostředí HNO_3 při pH_{eq} > 2,5. Při použití tohoto roztoku bylo také možno kvantitativně extrahovat kobalt z prostředí H_2Ox, H_3Cit a jejich vzájemné směsi. Použitím $[C_4 mim][NTf_2]$ bylo opět dosaženo lepších výsledků než při použití chloroformu. (Čubová K. *et al.*, 2019)

6.1.3 Extrakce s přídavkem chloridových iontů

V některých případech bylo zjištěno, že přídavkem NaCl, popř. HCl, do vodné fáze lze docílit zvýšené extrakční účinnosti. Vysvětlení tohoto efektu bylo navrženo skupinami *Wellens et al.* a *Flieger et al.*, které při zvýšené koncentraci chloridových aniontů předpokládají výskyt kobaltu ve vodné fázi ve formě aniontu $CoCl_4^{2-}$, který může přecházet do organické fáze tvořené IL na základě iontové výměny mezi $CoCl_4^{2-}$ a aniontem IL. Přídavkem chloridových aniontů, především ve formě HCl, lze ovšem negativně ovlivnit možnosti následné regenerace IL. (Wellens S. *et al.*, 2013_a; Flieger J. *et al.*, 2019; Chaverra D. E. *et al.*, 2020)

Výzkumná skupina *Chaverra et al.* demonstrovala účinek přídavku HCl na extrakci kobaltu z prostředí 0,5 M H_2SO_4. V tomto případě byla extrakce provedena do $[P_{888n}][Cl]$ pro n = 5, 8, 14, 16 a Aliquatu 336 bez přídavku extrakčního činidla. Extrakce probíhala při teplotě 25 °C a poměru objemů A/O ~ 2:1. Bylo zjištěno, že rovnováhy, a tedy maximální dosažitelné extrakční účinnosti, je při míchání magnetickým míchadlem dosaženo po 20 minutách míchání. Pro tuto dobu byla sledována závislost procenta extrakce na koncentraci HCl ve vodné fázi. Zatímco při koncentraci HCl, c_{HCl} = 0,5 M, bylo procento extrakce pro všechny použité IL menší než 20 %, v případě 5M HCl bylo u některých IL ($[P_{8888}][Cl]$, $[P_{88814}][Cl]$ a $[P_{88816}][Cl]$) dosaženo téměř kvantitativní extrakce (tzn. E > 90 %). Nejhorší výsledky byly získány při použití Aliquatu 336, kde maximální účinnost extrakce činila cca 80 % při použití 5M HCl. Výsledky použití HCl byly srovnány s přídavkem NaCl. Na základě tohoto srovnání je touto skupinou doporučeno použití NaCl. (Chaverra D. E. *et al.*, 2020)

Účinnost extrakce do $[P_{8888}]$[Oleate] bez extrakčního činidla s přídavkem NaCl zkoumala skupina *Othman et al*. Extrakce byla provedena z neutrálního prostředí pro poměr A/O ~ 1:1, dobu třepání 2 hodiny, koncentraci kobaltu 1 g/l a koncentraci sodíku 1 g/l (ve formě NaCl). Přídavkem NaCl bylo dosaženo zvýšení extrakční účinnosti z 91 na 99 %. (Othman E. A. *et al*., 2019)

6.2 Recyklace kobaltu z použitých IL po extrakci

Z důvodu relativně vysokých nákladů na IL je žádoucí použité IL regenerovat pro jejich další použití. K tomuto účelu bylo vyvinuto a zkoumáno několik metod. Skupina *Čubová et al*. provedla úspěšnou elektrolytickou recyklaci kobaltu z roztoku 8-HQ v $[C_4mim][NTf_2]$ založenou na vyloučení kobaltu na platinové elektrodě při napětí -1,4 V. Tímto způsobem došlo k vyloučení více než 99,8 % kobaltu. Regeneraci $[C_6mim][BF_4]$ zpětným přechodem kobaltu z IL do vodné fáze testovala skupina *Flieger et al*. V tomto případě byla regenerace provedena souběžně s extrakcí kobaltu ve třífázovém systému. Nejlepších výsledků bylo dosaženo použitím $NaPF_6$ jakožto regeneračního činidla, kdy došlo k odstranění téměř 100 % kobaltu z IL. Skupina *Othman et al*. prováděla regeneraci $[P_{8888}]$[Oleate] srážením kobaltu ve formě $CoCO_3$ přídavkem Na_2CO_3. Použitím 1M roztoku Na_2CO_3 bylo dosaženo celkového vysrážení 97 % kobaltu. (Čubová K. *et al*., 2019; Flieger J. *et al*., 2019; Othman E. A. *et al*., 2019)

Výzkumná skupina *Wellens et al.* navrhla pětistupňový separačně-regenerační proces, který umožňuje kontinuální separaci kobaltu z neutrálního vodného roztoku do $[P_{66614}]$[Cl] a následnou regeneraci IL zpětným přechodem kobaltu do vodné fáze. Proces byl proveden při teplotě 60 °C s 15 l výchozího vodného roztoku obsahujícího 5 g/l kobaltu ve formě $CoCl_2$. Tímto způsobem bylo dosaženo separace více než 99,8 % kobaltu a zároveň regenerace použité $[P_{66614}]$[Cl]. Tento proces také umožňuje kvantitativní separaci kobaltu a niklu a nabízí tedy potenciální možnost použití v průmyslovém měřítku. (Wellens S. *et al*., 2013_a)

7 Experimentální část

7.1 Použité přístroje, pomůcky a chemikálie

7.1.1 Přístroje a pomůcky

- Vibračně-rotační třepačka (vortex) MS2 Minishaker IKA® s nastavením 3000 RPM
- Měřič *p*H PHM240 MeterLab
- Centrifuga EBA20, Hettich Zentrifugen
- Třepačka GFL 3005 s nastavením 300 RPM
- Jednokanálový čítač TESLA 3102 se scintilační sondou osazenou studnovým detektorem NaI:Tl
- Analytické váhy APX-200, Denver Instruments, max 200 g, d = 0,1 mg
- Automatické pipety Eppendorf s rozsahy 0,1 - 2,5 µl; 0,5 - 40 µl; 10 - 100 µl a 100 - 1000 µl
- Plastové vialky Eppendorf o objemech 1 a 2 ml
- Hydrofobní PTFE filtr s velikostí pórů 0,2 µm
- Kádinky, injekční stříkačky s jehlami, kopistka, odměrné baňky

7.1.2 Chemikálie

- 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid ($[C_2mim][NTf_2]$) - čistota 99 %, IOLITEC Ionic Liquids Technologies GmbH
- 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid ($[C_4mim][NTf_2]$) - čistota 99 %, IOLITEC Ionic Liquids Technologies GmbH
- Acetylaceton - čistota ≥ 98 %, Carl Roth GmbH + Co. KG
- Aliquat 336 - SIGMA-ALDRICH CHEMIE GmbH
- Bis-(2-ethylhexyl)-fosfát (HDEHP) - čistota ≥ 90 % (+ 2-ethylhexylfosfát ≤ 3,5 %, inertní látky ≤ 5 %, voda ≤ 0,5 %), SCHUCHARDT MÜNCHEN
- Tributylfosfát (TBP) - čistota ≥ 99 %, SIGMA-ALDRICH CHEMIE GmbH
- 2-thenoyltrifluoroaceton (TTA) - čistota 99 %, SIGMA-ALDRICH CHEMIE GmbH

- Kupferron ($NH_4O{\cdot}NO{\cdot}NC_6H_5$) - pro analýzu, LACHEMA N.P. BRNO
- Fosforečnan sodný kyselý ($NaH_2PO_4{\cdot}12H_2O$) - čistý, CHEMAPOL
- Fosforečnan sodný střední ($Na_2HPO_4{\cdot}H_2O$) - čistý, SPOLANA NERATOVICE
- Chlorid sodný (NaCl) - čistý, CHEMAPOL
- Tetraboritan sodný (borax, $Na_2B_4O_7{\cdot}10H_2O$) - čistý, CHEMAPOL
- Kyselina boritá (H_3BO_3) - čistá, CHEMAPOL
- Kyselina citronová bezvodá - čistota 99,9 %, Lach-Ner s.r.o.
- Kyselina šťavelová dihydrát p. a. - čistota ≥ 99 %, LACHEMA N.P. BRNO
- Kyselina dusičná, CHEMAPOL
- Zásobní roztok beznosičového zářiče ^{60}Co v prostředí 1 mM HNO_3 o relativní měrné aktivitě 580 kBq/ml připravený z roztoku $^{60}CoCl_2$, Polatom

7.2 Použitá metodika

7.2.1 Testování mísitelnosti a rozpustnosti extrakčních činidel v IL

Mísitelnost kapalných extrakčních činidel s IL byla posuzována vizuálně po smísení 200 µl $[C_2mim][NTf_2]$ se stejným objemem extrakčního činidla ve vialce o objemu 1 ml. V případě potřeby byl vytvořený systém umístěn na vortex po dobu 30 s. Poté byl systém ponechán při laboratorní teplotě k ustavení rovnováhy, která mohla být procesem třepání narušena. Látky byly považovány za mísitelné, pokud po experimentu systém tvořila pouze jedna homogenní fáze.

Testování rozpustnosti pevných extrakčních činidel bylo prováděno navážením 30 - 40 mg činidla a jeho smícháním s 200 µl $[C_2mim][NTf_2]$. Následně byl systém opět protřepán po dobu, než došlo k rozpuštění činidla nebo dalším třepáním nebylo dosaženo viditelného zlepšení, a ponechán k ustálení. Konečná rozpustnost byla posuzována opět vizuálně na základě přítomnosti nerozpuštěné pevné fáze v systému.

7.2.2 Stanovení hustoty organické fáze

U všech použitých roztoků byla stanovena hustota. Do předem zvážené vialky bylo odpipetováno přesně 100 µl stanovovaného roztoku a vialka byla opět zvážena. Z rozdílu hmotností plné a prázdné vialky, Δm, byla stanovena hustota. Stanovení bylo provedeno 3x.

7.2.3 Kapalinová extrakce ^{60}Co z vodné fáze do IL

Při provádění kapalinové extrakce popsané v Kap. 4.1 byla nejprve připravena organická fáze smísením, popř. rozpuštěním, daného množství extrakčního činidla v $[C_4mim][NTf_2]$. Hmotnost, m, resp. objem, V, činidla byly v závislosti na požadované koncentraci, c, počítány dle vztahů

$$m = c \cdot V_{celk} \cdot M, \tag{5}$$

$$V = \frac{c \cdot V_{celk} \cdot M}{\rho}, \tag{6}$$

kde V_{celk} je celkový požadovaný objem organické fáze, M molární hmotnost činidla a ρ hustota čistého činidla. Koncentrace činily 0,1 M, 0,1 M, resp. 0,05 M pro acetylaceton, TTA, resp. kupferron. Tyto koncentrace byly převzaty z literatury (Starý J. *et al.*, 1975). Následně bylo z takto připraveného zásobního roztoku do 2 ml vialky naváženo množství organické fáze odpovídající objemu 800 µl. K tomuto roztoku bylo odpipetováno 796 µl vodné fáze a 4 µl zásobního roztoku ^{60}Co. Jako vodné fáze bylo pro různé hodnoty *p*H použito roztoku HNO_3 o koncentracích 0,001, 0,005 a 0,01 M nebo fosfátového pufru (0,2M Na_2HPO_4 + 0,2M NaH_2PO_4) nebo boraxového pufru (0,05M $Na_2B_4O_7$ + 0,2M H_3BO_3 + 0,05N NaCl).

Po uzavření byla vialka umístěna po dobu 120 s na vortex při 3000 RPM k protřepání a následně na 60 s na centrifugu k oddělení obou fází. Poté bylo z extrakční vialky odpipetováno 600 µl vrchní vodné fáze do první měřicí vialky a 600 µl organické fáze do předem zvážené druhé měřicí vialky.

Distribuční koeficient, D, byl vypočten dle vztahu

$$D = \frac{c_{org}}{c_{aq}} \approx \left(\frac{I_{org}}{I_{aq}} \cdot \frac{V_{aq}}{V_{org}} \right)_{\eta = konst.}, \tag{7}$$

kde I_{org} a I_{aq} jsou měřené četnosti impulsů vzorku organické, resp. vodné fáze po odečtu pozadí měřené stejným detekčním systémem při zachování geometrie měření, η je účinnost měření a V_{org} a V_{aq} jsou objemy organické, resp. vodné fáze odebrané k měření. Měření bylo provedeno na scintilačním detektoru NaI:Tl s jednokanálovým čítačem 3x po dobu 60 s. Po provedení extrakce bylo změřeno rovnovážné *p*H vodné fáze pomocí zkalibrovaného *p*H metru.

7.2.4 Stanovení limitních hodnot distribučního koeficientu a procenta extrakce

Minimální a maximální stanovitelný distribuční koeficient byl určen z měření standardu, který byl připraven přídavkem 2 µl zásobního roztoku ^{60}Co do 598 µl 1 mM HNO_3. Měření četností impulsů bylo provedeno na scintilačním detektoru NaI:Tl po dobu 3x60 s nejprve pro pozadí a poté pro vzorek. Hodnoty D_{min} a D_{max} byly vypočteny dle vztahů

$$D_{min} = \frac{L_D}{I_0}, \tag{8}$$

$$D_{max} = \frac{I_0}{L_D}, \tag{9}$$

$$L_D = 4{,}653 \cdot \sigma_p + 2{,}706, \tag{10}$$

$$I_0 = I_{std} \cdot \frac{V_{std}}{V_{aq}} \cdot \frac{V_{ZS,1}}{V_{ZS,0}} \tag{11}$$

kde σ_p je směrodatná odchylka průměru měřených četností impulsů pozadí, I_{std} je průměr měřených četností impulsů standardu, V_{std} a V_{aq} jsou objem standardu, resp. vodné fáze při provádění extrakce a $V_{ZS,0}$ a $V_{ZS,1}$ jsou objemy zásobního roztoku ^{60}Co užité pro přípravu standardu, resp. vodné fáze. Limitní hodnoty distribučního koeficientu byly určeny jako $D_{min} = 1{,}30 \cdot 10^{-3}$ a $D_{max} = 771$. Z těchto hodnot byly určeny maximální stanovitelné hodnoty procenta extrakce při $V_{aq}/V_{org} = 1$ ze vztahu (4) jako $E_{min} = 0{,}130$ % a $E_{max} = 99{,}8$ %. (Knoll G. F., 2000)

7.2.5 Stanovení nejistoty měření

Nejistota měření byla stanovena při uvážení nejistoty měření počtů impulsů, σ_N, dle vztahu

$$\sigma_N = \sqrt{N}, \tag{12}$$

kde N jsou měřené počty impulsů, a nejistoty pipetovaného objemu uváděné výrobcem pro danou pipetu. Pro výpočet celkové nejistoty měření byl použit zákon o šíření chyb ve tvaru

$$\sigma_f = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \cdot \sigma_i \right)^2}, \tag{13}$$

platný pro směrodatnou odchylku, σ_f, složené funkce n neznámých, $f = f(x_1, x_2, ..., x_n)$, kde $\frac{\partial f}{\partial x_i}$ je parciální derivace funkce f podle proměnné x_i a σ_i směrodatná odchylka této proměnné. Výsledky jsou udány ve tvaru $y = \bar{y} \pm \sigma_{\bar{y}}$, kde $\bar{y}$ značí průměrnou hodnotu opakovaného měření a $\sigma_{\bar{y}}$ směrodatnou odchylku průměru.

8 Výsledky a diskuse

Bylo vybráno 5 extrakčních činidel pro posouzení jejich vhodnosti pro extrakci ze simulovaných dekontaminačních roztoků:

- Acetylaceton
- HDEHP + TBP
- Aliquat 336
- TTA
- Kupferron

U těchto činidel byla nejprve testována mísitelnost/rozpustnost v $[C_2mim][NTf_2]$. U mísitelných/rozpustných činidel byla provedena extrakce z prostředí 1mM HNO_3, jejíž *p*H ~ 3 přibližně odpovídá *p*H používaných dekontaminačních činidel, především směsi H_2Ox a H_3Cit. Pro činidlo s nejvyšší hodnotou distribučního koeficientu byly sledovány závislosti *D* na rovnovážném *p*H vodné fáze a koncentraci činidla. Všechna měření byla provedena při laboratorní teplotě.

8.1 Testování mísitelnosti a rozpustnosti extrakčních činidel v $[C_2mim][NTf_2]$

Acetylaceton, Aliquat 336, HDEHP a TBP jsou za laboratorní teploty kapalné a byla tedy testována jejich mísitelnost s $[C_2mim][NTf_2]$. TTA a kupferron se za laboratorní teploty vyskytují v pevném skupenství, jejich vhodnost pro extrakční účely v prostředí IL byla posuzována na základě jejich rozpustnosti. Výsledky testování jsou uvedeny v Tab. 2.

8.1.1 Testování mísitelnosti kapalných činidel s $[C_2mim][NTf_2]$

U kapalných extrakčních činidel byla potvrzena mísitelnost $[C_2mim][NTf_2]$ s acetylacetonem, po jejichž smísení došlo po 30 s třepání na vortexu k homogenizaci směsi. Stejného výsledku bylo dosaženo u směsi $[C_2mim][NTf_2]$ s TBP. Naopak u směsi $[C_2mim][NTf_2]$ s Aliquatem 336 po stejné době třepání nedošlo k žádné pozorovatelné změně objemu jednotlivých fází a tento stav přetrval i po ponechání ke stání za laboratorní teploty. Směs $[C_2mim][NTf_2]$ s HDEHP vykazovala po stejné době omezenou mísitelnost a dalším třepáním nebylo dosaženo viditelného zlepšení.

Z důvodu omezené mísitelnosti $[C_2mim][NTf_2]$ s HDEHP byla na základě dříve provedeného experimentu (Fatmehsari D. H. *et al.*, 2009) testována mísitelnost směsi $[C_2mim][NTf_2]$ s HDEHP a TBP. V poměru objemů $[C_2mim][NTf_2]$: HDEHP : TBP ~ 2:1:1 vykazovala po prvním provedení tato směs omezenou mísitelnost a byl pozorován posun fázového rozhraní s rozšířením fáze iontové

kapaliny a tedy předpokládaný přechod části extrakční směsi do této fáze. Pro evaluaci předpokládané omezené mísitelnosti bylo provedeno druhé testování nejprve směsi v poměru 5:2:2. Po 30 s třepání na vortexu a 60 s centrifugace byl výsledný objem druhé fáze (HDEHP + TBP) orientačně odhadnut na 10 % celkového objemu. Následně byly přidány 2 objemové díly TBP ve dvou krocích na výsledný poměr 5:2:4 při doprovodném třepání a centrifugaci po každém přídavku. Po prvním kroku došlo k redukci druhé fáze pod 3 % celkového objemu. Po druhém kroku nedošlo k předpokládanému zániku této fáze, proto bylo provedeno nejprve testování mísitelnosti HDEHP a TBP v poměru 1:1 s obdobným výsledkem jako ve směsi s $[C_2mim][NTf_2]$. Následně byla opět připravena směs $[C_2mim][NTf_2]$ s HDEHP a TBP v poměru 5:2:2, ke které byla přidána destilovaná voda, což způsobilo vytvoření rozhraní mezi organickou a vodnou fází a zánik dříve pozorované druhé fáze. Tyto výsledky společně s údaji o složení HDEHP naznačují, že pozorovaná druhá fáze byla tvořena kapalnými příměsmi HDEHP nerozpustnými ve vytvořené organické fázi a rozpustnými ve vodě. Z důvodu vzniklých nejasností vyžadujících další výzkum nebyla testována extrakce do této směsi.

8.1.2 Testování rozpustnosti pevných extrakčních činidel v $[C_2mim][NTf_2]$

Testovanými pevnými činidly byly TTA a kupferron. K vytvoření jedné homogenní fáze došlo v případě TTA po cca 150 s třepání, čímž byla potvrzena jeho rozpustnost v $[C_2mim][NTf_2]$. Roztok kupferronu nebyl po stejné době třepání plně homogenní a dalším třepáním nebylo dosaženo viditelného zlepšení, nicméně v důsledku změny barvy roztoku bylo usuzováno na alespoň částečnou rozpustnost kupferronu v $[C_2mim][NTf_2]$. Pro potvrzení této hypotézy byl objem roztoku zdvojnásoben přídavkem $[C_2mim][NTf_2]$ a vzorek byl opět umístěn na vortex. Z důvodu nulového efektu tohoto přídavku a malého podílu nerozpuštěných složek bylo usuzováno na obsah nerozpustných nečistot v zásobní nádobě extrakčního činidla.

Tab. 2: Výsledky testování mísitelnosti/rozpustnosti vybraných extrakčních činidel s $[C_2mim][NTf_2]$ při laboratorní teplotě

Extrakční činidlo	Skupenství činidla	Mísitelnost/rozpustnost
Acetylaceton	kapalné	mísitelné
HDEHP + TBP	kapalné	omezeně mísitelné
Aliquat 336	kapalné	nemísitelné
TTA	pevné	rozpustné
Kupferron	pevné	rozpustné

8.2 Extrakce kobaltu do $[C_4mim][NTf_2]$

8.2.1 Charakterizace extrakčních systémů

Pro extrakční experimenty byly na základě dobré mísitelnosti/rozpustnosti vybrány acetylaceton, TTA a kupferron. Pro tato činidla ve směsi s $[C_4mim][NTf_2]$ a čistou $[C_4mim][NTf_2]$ byla stanovena hustota. Směs $[C_4mim][NTf_2]$ s kupferronem byla před měřením přefiltrována přes hydrofobní PTFE filtr s velikostí pórů 0,2 μm. Výsledky stanovení jsou uvedeny v Tab. 3. Stanovená hustota čisté $[C_4mim][NTf_2]$ (ρ = 1,46 ± 0,03 g·cm^{-3}) odpovídá hustotě udávané výrobcem (ρ = 1,44 g·cm^{-3}). Přítomnost použitých extrakčních činidel nemá při daných koncentracích na hustotu směsi významný vliv.

Tab. 3: Charakterizace čisté $[C_4mim][NTf_2]$ a její směsi s vybranými extrakčními činidly o vypočtených koncentracích; T ~ 25°C

IL	**Činidlo**	***c* [M]**	**ρ [g·cm^{-3}]**
$[C_4mim][NTf_2]$	-	-	1,46 ± 0,03
$[C_4mim][NTf_2]$	Acetylaceton	0,097	1,47 ± 0,02
$[C_4mim][NTf_2]$	TTA	0,10	1,46 ± 0,02
$[C_4mim][NTf_2]$	Kupferron	0,049	1,46 ± 0,02

8.2.2 Výběr vhodného extrakčního činidla pro provedení extrakce

Výběr vhodného činidla z trojice acetylaceton, TTA a kupferron byl proveden na základě velikosti distribučního koeficientu při extrakci z prostředí 1mM HNO_3. Vypočtené hodnoty distribučních koeficientů a procent extrakce jsou uvedeny v Tab. 4. Nejnižší účinnost extrakce vykazoval acetylaceton, při jehož použití bylo dosaženo distribučního koeficientu menšího než hodnota D_{min}. Naopak nejlepší účinnosti extrakce z prostředí 1mM HNO_3 dosahovala směs $[C_4mim][NTf_2]$ s kupferronem, kdy byla překročena maximální stanovitelná hodnota distribučního koeficientu, D_{max}. Při použití této směsi rovněž došlo k výraznému posunu rovnovážného *p*H z hodnoty 3, která odpovídá *p*H 1mM roztoku HNO_3, na hodnotu 5,87. Pro další měření tedy byl vybrán kupferron jakožto nejvhodnější extrakční činidlo.

Tab. 4: Hodnoty distribučních koeficientů, procent extrakce a rovnovážného *p*H vodné fáze pro dané koncentrace testovaných extrakčních činidel v $[C_4mim][NTf_2]$ při extrakci kobaltu z 1mM HNO_3; *T* ~ 25°C, A/O ~ 1:1

Extrakční činidlo	***c* [M]**	***p*H$_{eq}$ [-]**	***D* [-]**	***E* [%]**
Acetylaceton	0,097	2,92	$< 1{,}30 \cdot 10^{-3}$	< 0,130
TTA	0,100	3,01	2,20 ± 0,02	68,7 ± 0,3
Kupferron	0,049	5,87	> 771	> 99,8

8.2.3 Extrakce kobaltu kupferronem

Stanovení závislosti distribučního koeficientu na rovnovážném *p*H bylo provedeno druhý den od provedení extrakce z prostředí 1mM HNO_3 (Kap. 8.2.2). Extrakce byla provedena v rozsahu rovnovážného *p*H ~ 2,2 - 9,3. Bylo zjištěno, že při provedení extrakce nedochází k výraznému posunu rovnovážného *p*H oproti očekávané hodnotě *p*H vodné fáze před extrakcí. Ve všech případech byl tento posun menší než jedna jednotka *p*H na rozdíl od posunu 3,8 jednotky u prvního provedení. Hodnoty distribučního koeficientu byly ve všech případech nižší než 0,570 ± 0,006. Distribuční koeficient extrakce při stejných podmínkách jako při prvním provedení, tzn. z prostředí 1mM HNO_3, činil $(9{,}5 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-3}$.

Z důvodu nereprodukovatelnosti výsledku měření první den přípravy byl stejným způsobem připraven nový roztok o stejné koncentraci. S tímto roztokem byly provedeny 3 extrakce z prostředí 1mM HNO_3 s různým časovým odstupem od přípravy a byla sledována změna distribučního koeficientu. Výsledky tohoto měření jsou uvedeny v Tab. 5. Bylo zjištěno, že po 21 hodinách od přípravy roztoku k extrakci kobaltu z roztoku 1mM HNO_3 téměř nedochází.

Z výsledků měření je usuzováno na nestabilitu kupferronu v $[C_4mim][NTf_2]$, popř. na nestabilitu na světle (Merck s.r.o., 2011). Výsledky mohou být též ovlivněny přítomností nečistot. Pro provedení dalších experimentů je tedy vhodné použít čerstvý nebo přečištěný kupferron. Z časových důvodů bylo od dalších experimentů s kupferronem upuštěno.

Tab. 5: Distribuční koeficienty, procenta extrakce a rovnovážné *p*H vodné fáze při extrakci kobaltu z 1mM HNO_3 do 0,049 M roztoku kupferronu v $[C_4mim][NTf_2]$ pro různé časy od přípravy roztoku; *T* ~ 25°C, A/O ~ 1:1

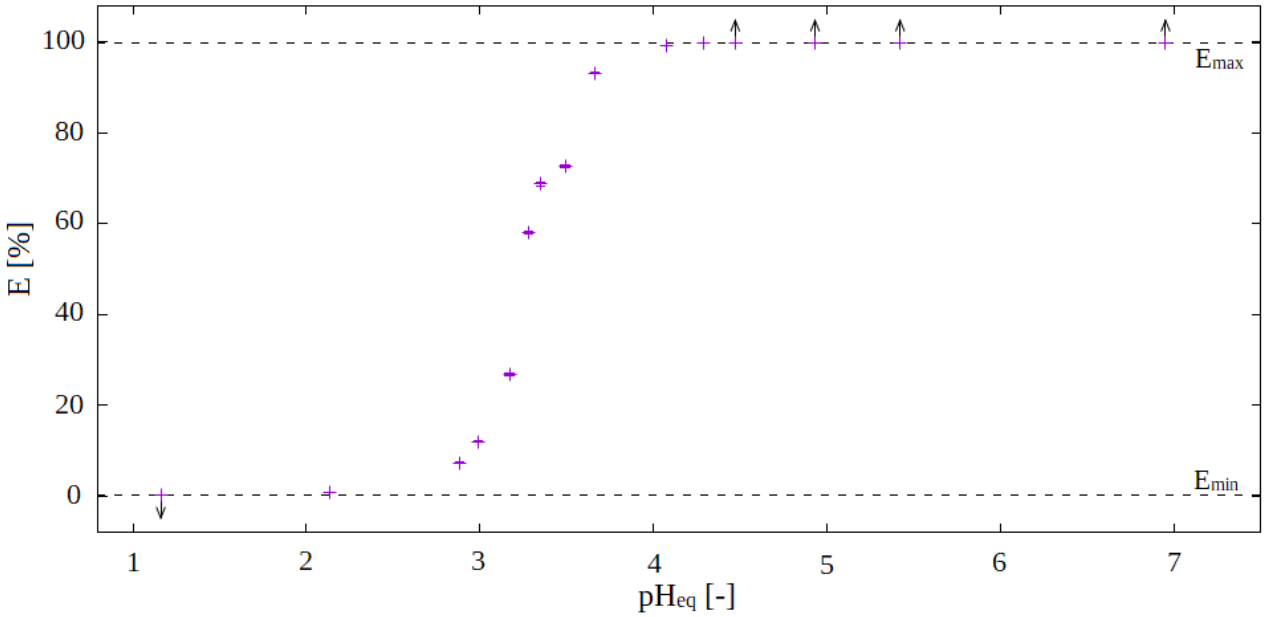
Čas od přípravy [h:min]	***p*H$_{eq}$ [-]**	***D* [-]**	***E* [%]**
00:20	6,20	> 771	> 99,8
04:45	6,12	> 771	> 99,8
21:20	3,50	$(2,27 \pm 0,17) \cdot 10^{-3}$	0,229 ± 0,017

8.2.4 Extrakce kobaltu pomocí TTA

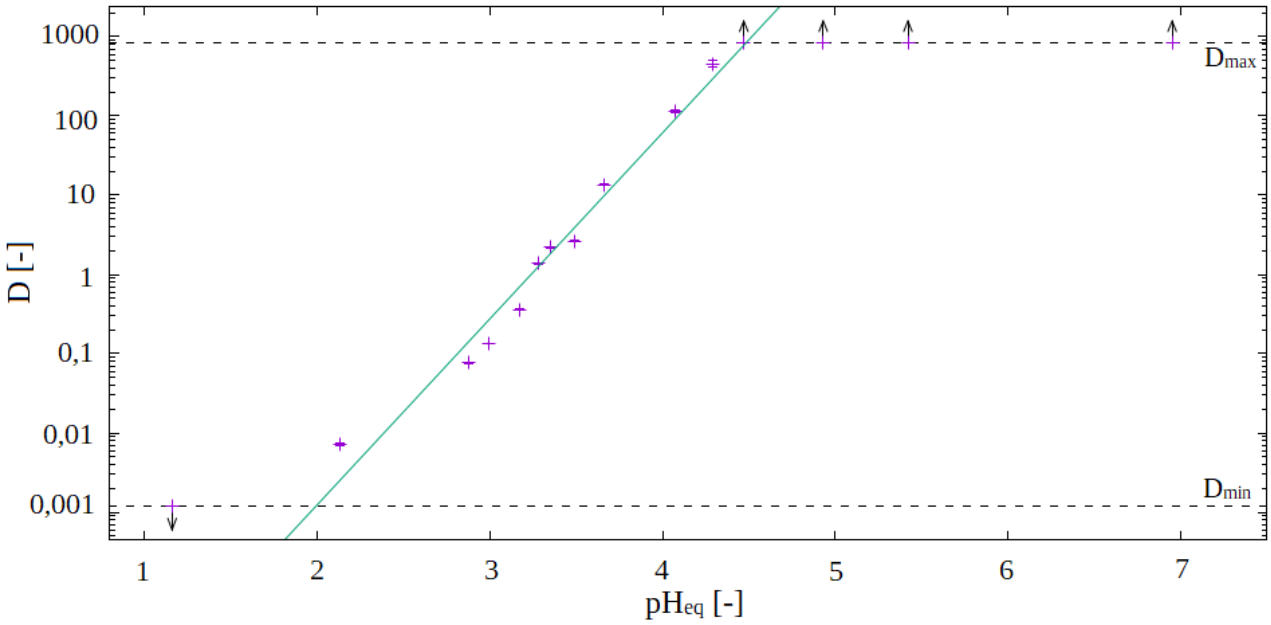
Z důvodů popsaných výše byla další měření provedena s TTA o koncentraci 0,10 M. Sledovány byly závislosti distribučního koeficientu na rovnovážném *p*H vodné fáze a koncentraci činidla. Nakonec byla provedena extrakce z prostředí H_2Ox a H_3Cit.

8.2.4.1 Vliv rovnovážného *p*H na extrakci

Nejprve byla sledována závislost distribučního koeficientu, resp. procenta extrakce 0,10 M roztokem TTA v $[C_4mim][NTf_2]$ na hodnotě rovnovážného *p*H v kyselé oblasti. Změřená S-křivka je zobrazena na Obr. 4 a závislost distribučního koeficientu na *p*H$_{eq}$ na Obr. 5. Hodnoty distribučního koeficientu, *D* = 1 bylo dosaženo v oblasti rovnovážného *p*H ~ 3,0 - 3,3. Tato hodnota je v dobré shodě s experimentem provedeným skupinou *Kidani et al.* (viz. Kap. 6.1.2), která při použití stejného extrakčního systému dosáhla při koncentraci TTA, c_{TTA} = 0,01 M, hodnoty *D* = 1 při *p*H$_{eq}$ ~ 4 - 4,5. Posun této hodnoty *p*H$_{eq}$ odpovídá efektu zvýšení koncentrace TTA (Starý J. *et al.*, 1975). Od *p*H$_{eq}$ ≈ 4 dochází ke kvantitativní extrakci více než 99 % kobaltu z vodné fáze do fáze organické. Závislost distribučního koeficientu byla v oblasti *p*H$_{eq}$ ~ 2 - 4,5 proložena lineární funkcí ve tvaru $\log D = (2,35 \pm 0,14) \cdot pH_{eq} - (7,6 \pm 0,5)$.



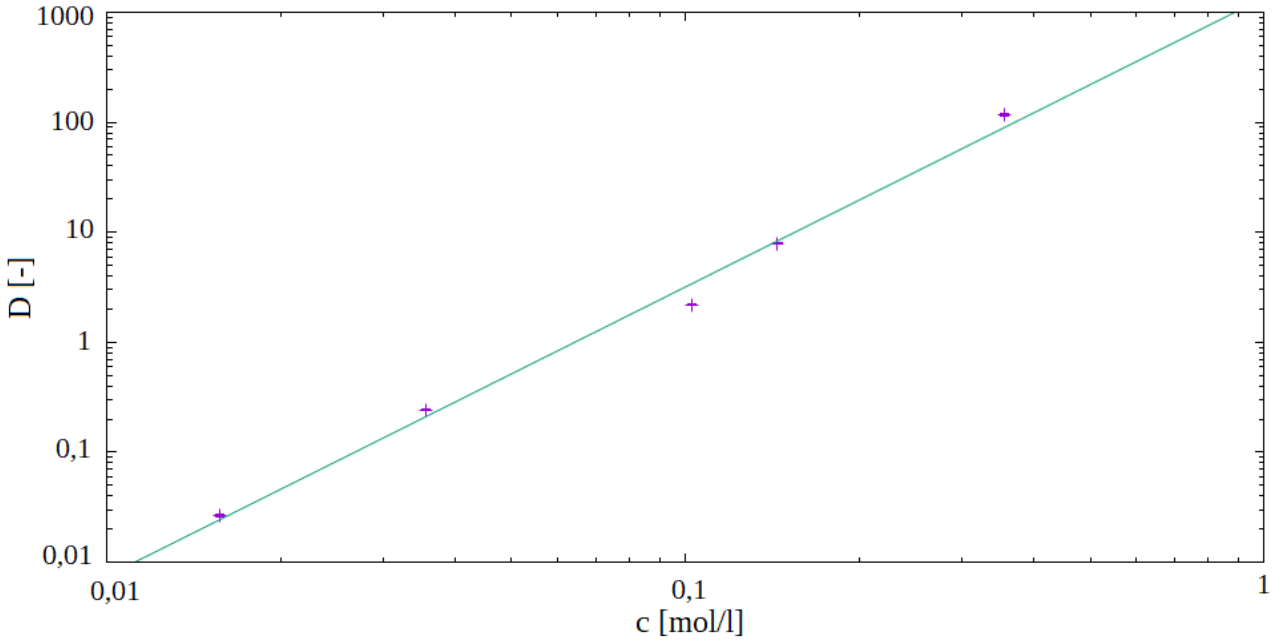
Obr. 4: Závislost procenta extrakce na rovnovážném *p*H vodné fáze při extrakci kobaltu do 0,10 M roztoku TTA v $[C_4mim][NTf_2]$; T ~ 25°C, A/O ~ 1:1, E_{min} = 0,130 %, E_{max} = 99,8 %



Obr. 5: Logaritmická závislost distribučního koeficientu na rovnovážném *p*H vodné fáze při extrakci kobaltu do 0,10 M roztoku TTA v $[C_4mim][NTf_2]$; T ~ 25°C, A/O ~ 1:1, $D_{min} = 1{,}30 \cdot 10^{-3}$, D_{max} = 771; fit v lineární oblasti ve tvaru $\log D = (2{,}35 \pm 0{,}14) \cdot pH_{eq} - (7{,}6 \pm 0{,}5)$

8.2.4.2 Vliv koncentrace činidla na extrakci

Závislost distribučního koeficientu na koncentraci TTA v $[C_4mim][NTf_2]$ byla sledována při extrakci z prostředí 1mM HNO_3. Změřená závislost je uvedena na Obr. 6. Křivka vykazuje při logaritmickém měřítku rostoucí, přibližně lineární závislost, která byla proložena funkcí ve tvaru $\log D = (2{,}63 \pm 0{,}13)\cdot\log c + (3{,}13 \pm 0{,}15)$. Při koncentraci 0,35 M bylo dosaženo distribučního koeficientu většího než 100.



Obr. 6: Závislost distribučního koeficientu na koncentraci TTA při extrakci kobaltu z 1mM HNO_3 do roztoku TTA v $[C_4mim][NTf_2]$; T ~ 25°C, A/O ~ 1:1; fit ve tvaru $\log D = (2{,}63 \pm 0{,}13)\cdot\log c + (3{,}13 \pm 0{,}15)$

8.2.4.3 Vliv přítomnosti kyseliny šťavelové a citronové na extrakci

Extrakce byla provedena 0,10 M roztokem TTA v $[C_4mim][NTf_2]$ postupně z prostředí 5,1 mM H_3Cit, 10,1 mM H_2Ox a jejich směsi v poměru objemů 1:1. Výsledky měření jsou uvedeny v Tab. 6. Dle naměřených hodnot nelze extrahovat kobalt z prostředí H_3Cit a H_2Ox 0,10 M roztokem TTA. Nejvyššího distribučního koeficientu, $D = (19{,}2 \pm 0{,}4)\cdot10^{-3}$, bylo dosaženo při extrakci ze směsi H_3Cit a H_2Ox. Extrakce z této směsi poskytuje nižší distribuční koeficient než extrakce z prostředí HNO_3, kdy při stejném rovnovážném pH vodné fáze, $pH_{eq} \approx 2{,}88$, bylo dosaženo hodnoty $D = (76{,}9 \pm 1{,}0)\cdot10^{-3}$. Ze srovnání naměřených hodnot s výsledky skupiny *Čubová et al.* (viz Kap. 6.1.2), která dosáhla při extrakci 0,1M roztokem 8-HQ extrakčních účinností vyšších než 85 %, vyplývá, že TTA není vhodným činidlem pro extrakci kobaltu z prostředí H_2Ox a H_3Cit.

Tab. 6: Hodnoty distribučních koeficientů, procent extrakce a rovnovážného *p*H pro extrakci kobaltu do 0,10 M roztoku TTA v $[C_4mim][NTf_2]$ pro různá složení vodné fáze; T ~ 25°C, A/O ~ 1:1

Vodná fáze	pH_{eq} **[-]**	$D \cdot 10^3$ **[-]**	E **[%]**
5,1 mM H_3Cit	2,51	4,0 ± 0,2	0,41 ± 0,02
10,1 mM H_2Ox	2,65	3,5 ± 0,2	0,35 ± 0,02
2,5 mM H_3Cit + 5,0 mM H_2Ox	2,88	19,2 ± 0,4	1,90 ± 0,04

9 Závěr

Teoretická část bakalářské práce byla zaměřena na problematiku kapalinové extrakce z dekontaminačních roztoků do iontových kapalin (IL). Byly shrnuty základní poznatky o vybraných štěpných a aktivačních produktech, používaných dekontaminačních činidlech, kapalinové extrakci a iontových kapalinách. Poslední kapitola je věnována rešerši v oblasti výzkumu využití IL při kapalinové extrakci kobaltu.

V této souvislosti nebylo v žádném experimentu dosaženo dostatečně vysokého distribučního koeficientu v kyselé oblasti bez přídavku extrakčního činidla nebo jiných podpůrných látek. Nejlepší extrakční účinnosti v kyselé oblasti s přídavkem extrakčního činidla bylo dosaženo při dřívějším experimentu na Katedře jaderné chemie Fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské skupinou *Čubová et al*. extrakcí 0,5M roztokem 8-HQ do $[C_4mim][NTf_2]$. Ve všech případech, kdy byla porovnávána extrakční účinnost do IL s konvenčními rozpouštědly, konkrétně chloroformem, bylo při použití IL dosaženo lepších výsledků. Regeneraci použitých IL lze po provedení extrakce dle uskutečněných experimentů provést elektrolyticky, zpětnou extrakcí do vodné fáze nebo srážením kobaltu ve formě $CoCO_3$.

Experimentální část bakalářské práce byla věnována testování různých extrakčních činidel pro extrakci kobaltu do $[C_4mim][NTf_2]$. Jako nejvhodnější se k tomuto účelu jevilo TTA, se kterým byly měřeny závislosti distribučního koeficientu na pH_{eq} a koncentraci činidla. Při koncentraci TTA 0,10 M bylo hodnoty $D = 1$ dosaženo v rozsahu $pH_{eq} \sim 3{,}0 - 3{,}3$. Při extrakci z prostředí H_2Ox a H_3Cit byl 0,10 M roztokem TTA dosažen distribuční koeficient pouze menší než $2 \cdot 10^{-2}$. Závislost na koncentraci činidla indikuje, že dalším přídavkem činidla lze účinnost extrakce zlepšit. Po provedení dalšího výzkumu by tedy směs $[C_4mim][NTf_2]$ s TTA mohla dosahovat uspokojivých extrakčních účinností, nicméně ze srovnání výsledků s prací skupiny *Čubová et al*. vyplývá, že při stejné koncentraci činidla poskytuje TTA výrazně horší distribuční koeficienty než 8-HQ, který se tedy pro extrakci z dekontaminačních roztoků jeví jako vhodnější.

Velice slibných výsledků bylo dosaženo při použití kupferronu jako extrakčního činidla, nicméně tyto výsledky se nepodařilo reprodukovat druhý den od přípravy organické fáze. Je tedy předpokládána nestabilita kupferronu v $[C_4mim][NTf_2]$. Po provedení dalšího výzkumu by toto extrakční činidlo mohlo poskytovat kvantitativní extrakci z kyselého prostředí i při relativně nízkých koncentracích.

10 Seznam použitých zkratek

$[C_2mim][Cl]$	1-ethyl-3-methylimidazolium chloride
$[C_2mim][NTf_2]$	1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide
$[C_4mim][N_{88}SA]$	1-butyl-3-methylimidazolium 4-(dioctylamino)-4-oxobutanoate
$[C_4mim][NTf_2]$	1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide
$[C_4mim][PF_6]$	1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate
$[C_4Py][N_{88}SA]$	1-butylpyridin-1-ium 4-(dioctylamino)-4-oxobutanoate
$[C_6mim][BF_4]$	1-hexyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate
$[C_6mim][PF_6]$	1-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate
$[P_{66614}][Cl]$	Trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride
$[P_{66614}][R_2POO]$	Trihexyl(tetradecyl)phosphonium bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinate
$[P_{8888}][Oleate]$	Tetraoctylphosphonium oleate
$[P_{888n}][Cl]$	Trioctyl(*alkyl*)phosphonium chloride
8-HQ	8-hydroxychinolin
A/O	Poměr objemů vodné a organické fáze při provádění extrakce
Aliquat 336	N-methyl-N,N,N-trioctylammonium chloride
EDTA	Ethylendiamintetraoctová kyselina
H_2Ox	Kyselina šťavelová
H_3Cit	Kyselina citronová
HDEHP	Bis-(2-ethylhexyl)-fosfát
IL	Iontová kapalina / Iontové kapaliny
Kupferron	N-nitroso-N-fenylhydroxylamin
NTA	Kyselina nitrilotrioctová
PTFE	Polytetrafluorethylen
RPM	Otáčky za minutu
SA	N-Salicylideneaniline
TBP	Tributylfosfát
TTA	2-thenoyltrifluoroaceton

11 Reference

Ahosseini A., Scurto A. M.: *Viscosity of Imidazolium-Based Ionic Liquids at Elevated Pressures: Cation and Anion Effects*, International Journal of Thermophysics, **2008**.

Berthod A., Carda-Broch S.: *Determination of liquid–liquid partition coefficients by separation methods*, Journal of Chromatography A, 1037, str. 3-14, **2004**.

Čubová K., Semelová M., Němec M., Straka M.: *Separation of Co from simulated decontamination media using ionic liquids*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, **2019**.

EC-CND: *Dismantling Techniques, Decontamination Techniques, Dissemination of Best Practice, Experience and Know-how*, Final Report, **2009**.

Efremenkov V. M.: *Radioactive waste management at nuclear power plants*, IAEA, **1989**.

Evans J. C., Lepel E. L., Sanders R. W., Wilkerson C. L. *et al*: *Long-Lived Activation Products in Reactor Materials*, Pacific Northwest Laboratory, Richland, **1984**.

Fatmehsari D. H., Darvishi D., Etemadi S., Eivazi Hollagh A. R., Keshavarz Alamdari E., Salardini A. A.: *Interaction between TBP and D2EHPA during Zn, Cd, Mn, Cu, Co and Ni solvent extraction: A thermodynamic and empirical approach*, Hydrometallurgy, **2009**.

Fetouhi B., Belarbi H., Benabdellah A., Kasmi-Mir S., Kirsch G.: *Extraction of the heavy metals from the aqueous phase in ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate by N- salicylideneaniline*, Journal of Materials and Environmental Science, **2016**.

Flieger J., Tatarczak-Michalewska M., Blicharska E., Madejska A., Flieger W., Adamczuk A.: *Extraction of cobalt (II) using ionic liquid-based bi-phase and three-phase systems without adding any chelating agents with new recycling procedure*, Separation and Purification Technology, **2019**.

Floriánová M.: *Separace radionuklidů z radioaktivních odpadů vznikajících při vyřazování jaderných zařízení z provozu*, bakalářská práce, ČVUT FJFI Praha, **2015**.

Freemantle M.: *An Introduction to Ionic Liquids*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2010**.

Freiser H.: *Solvent Extraction in Analytical Chemistry and Separation Science*, Bunseki Kagaku, **1981**.

Gharavian S., Hosseini-Giv N., Rafat-Motavalli L., Abdollahi S. *et al*: *Assessing the relative biological effectiveness of high-dose rate ^{60}Co brachytherapy alone and in combination with cisplatin treatment on a cervical cancer cell line (HeLa)*, Radiation Physics and Chemistry, 184, **2021**.

Goodier I. W., Makepeace J. L., Stuart L. E. H.: *The Decay Scheme of Caesium 137*, International Journal of Applied Radiation and Isotopes, **1975**.

Greer A. J., Jacquemin J., Hardacre Ch.: *Industrial Applications of Ionic Liquids*, Molecules, A Review, **2020**.

Gurau D., Deju R.: *Radioactive Decontamination Technique Used In Decommissioning Of Nuclear Facilities*, Horia Hulubei National Institute for Physics and Nuclear Engineering, Magurele, **2014**.

Handy S. T. *et al*.: *Applications of Ionic Liquids in Science and Technology*, InTech, **2011**.

Hansson S. O.: *ALARA: What is Reasonably Achievable?*, Radioactivity in the Environment vol. 19, Chapter 9, **2013**.

Hayyan M., Mjalli F. S., Hashim M. A., AlNashef I. M., Mei T. X.: *Investigating the electrochemical windows of ionic liquids*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, **2013**.

Chakravarty R., Ram R., Pillai K. T., Pamale Y., Kamat R. V., Dash A.: *Ammonium molybdophosphate impregnated alumina microspheres as a new generation sorbent for chromatographic ^{137}Cs/^{137m}Ba generator*, Journal of Chromatography A, str. 82-91, **2011**.

Chaverra D. E., Restrepo-Baena O. J., Ruiz M. C.: *Cobalt Extraction from Sulfate/Chloride Media with Trioctyl(alkyl)phosphonium Chloride Ionic Liquids*, ACS Omega, **2020**.

Chen L., Chamberlain D. B., Conner C., Vandegrift G. F.: *A Survey of Decontamination Processes Applicable to DOE Nuclear Facilities*, Argonne National Laboratory, Argonne, **1997**.

IAEA: *Decontamination and Decommissioning of Nucelar Facilities*, Final Report of Three Research Co-ordination meetings, A Technical Document, IAEA, **1989**.

IAEA: *Methods for the Minimization of Radioactive Waste from Decontamination and Decommissioning of Nuclear Facilities*, Technical Report Series No. 401, IAEA, **2001**.

IAEA: *New methods and techniques for decontamination in maintenance or decommissioning operations*, IAEA, **1998**.

IAEA: *Production of Long Lived Parent Radionuclides for Generators: ^{68}Ge, ^{82}Sr, ^{90}Sr and ^{188}W*, IAEA Radioisotopes and Radiopharmaceuticals Series No. 2, IAEA, **2010**.

IAEA Nuclear Data for Safeguards: *Cumulative Fission Yields* [online], IAEA, **2006**, [vid. 16. 6. 2021], dostupné z: https://www-nds.iaea.org/sgnucdat/c3.htm.

IAEA Nuclear Data Section: *Isotope Browser,* IAEA, **2021**.

Jeffery G. H., Bassett J., Mendham J., Denney R. C.: *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis*, 5. edition, **1989**.

Jesus K. De, Rodriquez R., Baek D. L., Fox R. V., Pashikanti S., Sharma K.: E*xtraction of lanthanides and actinides present in spent nuclear fuel and in electronic waste*, A Review, Journal of Molecular Liquids, **2021**.

Kerrisk J. F.: *An Assessment of the Important Radionuclides in Nuclear Waste*, A Report, Los Alamos National Lab., USA, **1985**.

Kidani K., Hirayama N., Imura H.: *Extraction Behavior of Divalent Metal Cations in Ionic Liquid Chelate Extraction Systems Using 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)-imides and Thenoyltrifluoroacetone*, The Japan Society for Analytical Chemistry, **2008**.

Knoll G. F.: *Radiation Detection and Measurement*, 3rd edition, John Wiley & Sons, Inc, New York, **2000**.

Koel M.: *Analytical Applications of Ionic Liquids*, World Scientific Publishing Europe, Singapore, **2017**.

Koel M.: *Ionic Liquids in Chemical Analysis*, Critical Reviews in Analytical Chemistry, **2005**.

Lang A. R., Engelberg D. L., Walther C., Weiss M., Bosco H., Jenkins A., Livens F. R., Law G. T. W.: *Cesium and Strontium Contamination of Nuclear Plant Stainless Steel: Implications for Decommissioning and Waste Minimization*, American Chemical Society, **2019**.

MacFarlane D. R., Kar M., Pringle J. M.: *Fundamentals of Ionic Liquids: From Chemistry to Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, **2017**.

Majer V., Drška L., Chutný B., Kačena V., malý J., Zeman A.: *Základy Jaderné Chemie*, Státní nakladatelství technické literatury, Praha, **1961**.

Malofeeva G. I., Petrukhin O. M., Spivakov B. Ya., Poteshkina E. V.: *Chemical Mechanisms of Liquid–Liquid and Solid-Phase Extraction of Metal Chelates*, Journal of Analytical Chemistry, **2002**.

Merck s.r.o.: *Bezpečnostní list*, Kupferron pro analýzu ACS, katalog. č. 105227, verze 8.8, **2011**.

Nash L. K., Lumetta G. J.: *Advanced Separation Techniques for Nuclear Fuel Reprocessing and Radioactive Waste Treatment*, Woodhead Publishing Series in Energy: No 2, **2011**.

Nayl A. A.: *Extraction and separation of Co(II) and Ni(II) from acidic sulfate solutions using Aliquat 336*, Journal of Hazardous Materials, **2010**.

NEA: *Decontamination Techniques Used in Decommissioning Activities*, A Report, **2019**.

Németh Z., Varga K., *Radiochemistry and Nuclear Chemistry – Vol. I - Radiochemical Techniques*, Encyclopedia of Life Support Systems, **2009**.

Nworie F., Nwabue F. I.: *Chemometrics Of Liquid -Liquid Extraction Of Metal Complexes. A Review I*, Nature and Science, **2014**.

Othman E. A., Van der Ham A. G. J., Miedema H., Kersten S. R. A.: *Ionic Liquid-Based Process Development for Cobalt Recovery from Aqueous Streams*, Journal of Chemical Engineering & Process Technology, **2019**.

Pavlík A.: *Metody zpracování použitých moderních dekontaminačních roztoků*, diplomová práce, PřF ÚK Praha, **2006**.

Rosíková K.: *Dekontaminace v Jaderně Energetických Zařízeních a Zpracování Vznikajících Odpadů*, Studie k rozpravě o dizertační práci, ČVUT FJFI, Praha, **2001**.

Safarov J., Hamidova, R., Zepik, S., Schmidt, H., Kul, I., Shahverdiyev, A., Hassel, E.: *Thermophysical properties of 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide at high temperatures and pressures*, Journal of Molecular Liquids, **2013**.

Seddon K. R., Plechkova N. V.: *Applications of ionic liquids in the chemical industry*, Chemical Society Reviews, **2007**.

Severa J., Bár. J.: *Kontaminace Radioaktivními Látkami a Dekontaminace*, Československá Komise pro Atomovou energii, **1985**.

Shoja S. M. R., Abdouss M., Beigi A. A. M.: *Synthesis and characterization of physicochemical properties of imidazolium-based ionic liquids and their application for simultaneous determination of sulfur compounds*, Journal of Molecular Structure, **2021**.

Starý J., Kyrš M., Marhol M. a kol.: *Separační metody v radiochemii*, Československá Akademie Věd, Praha, **1975**.

Swain B., Cho S.-S., Lee G. H., Lee Ch. G., Uhm S.: *Extraction/Separation of Cobalt by Solvent Extraction: A Review*, Applied Chemistry for Engineering 26, **2015**.

Swain N., Pradhan S., Mishra S.: *Efficiency of Aliquat 336 for hydrometallurgical separation of Sm (III) and Co (II) from nitrate medium*, Minerals Engineering, **2019**.

Štamberg K.: *Technologie jaderných paliv II*, 3. vydání, ČVUT FJFI, Praha, **2017**.

Todd T. A., Batcheller T. A., Law J. D., Herbst R. S.: *Cesium and Strontium Separation Technologies Literature Review*, Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, **2004**.

Tong A. K. T., Kao Y. H., Too C. W., Chin K. F. W., Ng D. C. E., Chow P. K. H.: *Yttrium-90 hepatic radioembolization: clinical review and current techniques in interventional radiology and personalized dosimetry*, British Institute of Radiology, **2016**.

Tran T. T., Azra N., Iqbal M., Lee M. S.: *Synthesis of succinimide based ionic liquids and comparison of extraction behavior of Co(II) and Ni(II) with bi-functional ionic liquids synthesized by Aliquat336 and organophosphorus acids*, Separation and Purification Technology, **2020**.

Varga K., Hirschberg G., Németh Z., Myburg G., Schunk J., Tilky P.: *Accumulation of radioactive corrosion products on steel surfaces of VVER-type nuclear reactors. II.* ^{60}Co, Journal of Nuclear Materials 298, str. 231-238, **2001**.

Vernaz E., Gin S.: *Waste Glass*, Elvesier, France, **2018**.

Visser A. E., Swatloski R. P., Griffin S. T., Hartman D. H., Rogers R. D.: *Liquid/Liquid Extraction of Metal Ions in Room Temperature Ionic Liquids*, Separation Science and Technology, **2001**.

Wellens S., Goovaerts R., Möller C., Lyuten J., Thijs B., Binnemans K.: *Continuous ionic liquid extraction process for the separation of cobalt from nickel*, Green Chemistry, **2013$_a$**.

Wellens S., Thijs B., Möller C., Binnemans K.: *Separation of cobalt and nickel by solvent extraction with two mutually immiscible ionic liquids*, Physical Chemistry Chemical Physics, **2013$_b$**.

Welton T., Gräsvik J., Hallett P. J., Brandt A.: *Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids*, Green Chemistry, The Royal Society of Chemistry, **2013**.

World Nuclear Association: *Radioactive Waste Management* [online], 2/**2020**, [vid. 6. 3. 2021], dostupné z: https://www.world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/nuclear-wastes/radioactive-waste-management.aspx.

Yavir K., Konieczna K., Marcinkowski L., Kloskowski A.: *Ionic liquids in the microextraction techniques: The influence of ILs structure and properties*, Trends in Analytical Chemistry, **2020**.

Zhong L., Lei J., Deng J., Lei Z., Lei L., Xu X.: *Existing and potential decontamination methods for radioactively contaminated metals-A Review*, Progress in Nuclear Energy, **2021**.