

# Elektrochemický popis extrakce kobaltu

M. Jakubíček<sup>1</sup>

<sup>1</sup> G ALTIS; matyajakubicek@gmail.com

M. Fícel, J. Sochor; KJCH FJFI ČVUT v Praze

## Abstrakt:

Cílem bylo sledovat možné využití elektrochemie k popisu složení vodné a organické fáze po kapalinové extrakci. Extrakce kobaltu byla prováděna pomocí chelatačního činidla 8-hydroxychinolinu do iontové kapaliny [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]. Obě fáze byly zároveň popsány pomocí cyklické voltametrie. Dále byla také měřena závislost extrakce z prostředí chelatanů na pH a průběh extrakce v závislosti na pH vodné fáze.

## 1 Úvod

Podíl jaderné energetiky na výrobě elektřiny je nemalý a do budoucna lze předpokládat jeho růst. To s sebou nese samozřejmě i značné množství specifického odpadu, který toto odvětví produkuje. Jednou z možností, kterou lze tento odpad lépe zpracovávat a recyklovat, je kapalinová extrakce, jelikož nabízí možnost, jak oddělit kontaminanty a zmenšit tak objem kapalného radioaktivního odpadu. Taktéž je zde možnost nahradit v současnosti používaná rozpouštědla (např. chloroform) iontovými kapalinami, které nejsou těkavé a jsou méně hořlavé.

## 2 Materiály a metody

Použité materiály a chemikálie: Kyselina citrónová (Lach-Ner s. r. o., 99,9 %), kyselina šťavelová (Lachema n. p.), HNO<sub>3</sub> (Penta s. r. o., 65%+), CoCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O (Lachema n. p.), 8-hydroxychinolin (Lachema n. p.), [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] (Iolitec GmbH, 99 %) a platinový drát (Safina a. s., 99,9 %).

Použité přístroje: pH metr (Hanna Instruments), analytické váhy (Sartorius), vibrační-rotací třepačka (Velp scientifica), centrifuga (Phoenix instruments), Gamry Reference 600, Platinová elektroda typu 12+, plech (Scanlab system, povrch 0,0528 cm<sup>2</sup>) a automatické pipety (Eppendorf).

### 2.1. Příprava zásobních roztoků

Byly vytvořeny zásobní roztoky: [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] o koncentraci 8-hydroxychinolinu 0,01 mol · dm<sup>-3</sup>, kyseliny citrónové, kyseliny šťavelové a jejich směsi, HNO<sub>3</sub> 1 mol · dm<sup>-3</sup>, fosfátové pufrы s pH 6 a 7 a zásobní roztok 0,1M CoCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O.

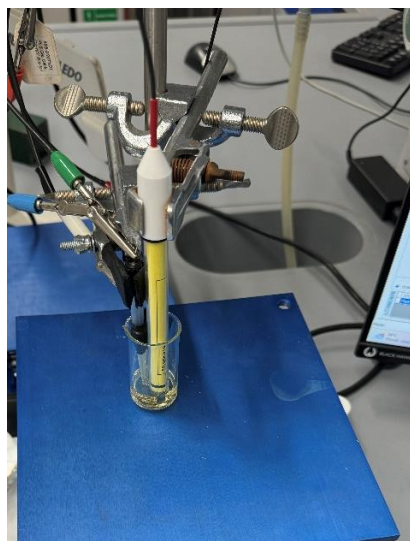
### 2.2. Metodika extrakce

Poměr organické ku vodné fázi byl 1 : 1 a celkový objem byl 14 ml. Roztok byl vždy třepán 3 min na vibrační-rotací třepačce při 3000 rpm a poté vložen do centrifugy na 3 min při 3000 rpm. Z roztoku pak byla kvantitativně oddělena vodná fáze od organické pomocí

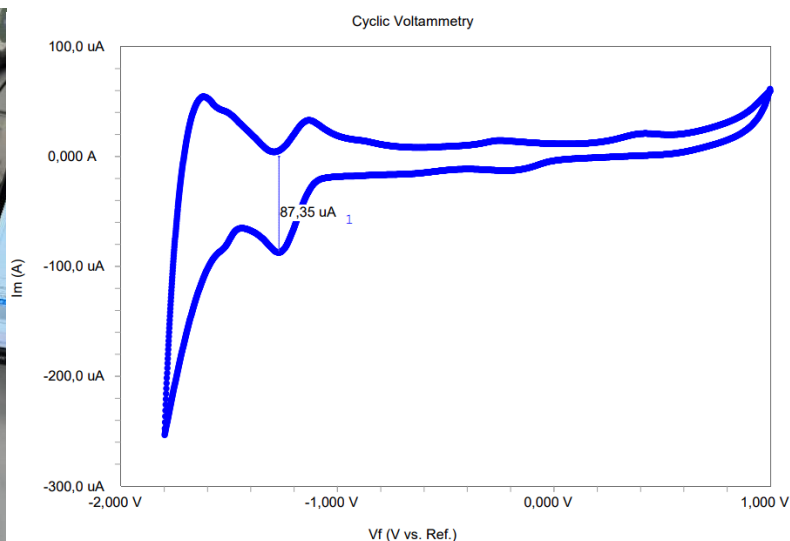
automatické pipety. Objem obou fází byl přibližně 6 ml. Oddělené fáze byly analyzovány elektrochemicky.

### 2.3. Analýza cyklickou voltametrií

S pomocí potenciostatu Gamry Reference 600 byla provedena cyklická voltametrie u všech fází. Pracovní elektrodu tvořil platinový drát, referenční elektrodu platinová spirála a protielektrodu platinová elektroda typu 12+, plech (Obr. 1). U každého měření byl nastaven průběh od  $-1,8\text{ V}$  do  $1\text{ V}$  s velikostí kroku  $1\text{ mV}$ . „Scan rate“ byl nastaven na  $100\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Při všech měřeních byl analyzován redukční peak kobaltu přibližně u  $-1,2\text{ V}$  (Obr. 2).



Obr. 1: Aparatura pro CV.



Obr. 2: Cyklický voltamogram s vyznačeným peakem kobaltu.

## 3 Výsledky a diskuse

### 3.1. Extrakce kobaltu z prostředí chelatačních činidel

Roztoky se skládali ze 7 ml  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  o koncentraci 8-hydroxichinolinu  $0,01\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  organické fáze a anorganickou fází tvořilo  $700\text{ }\mu\text{L}$   $0,1\text{M CoCl}_2 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$ ,  $350\text{ }\mu\text{L}$   $0,1\text{M}$  kyseliny citrónové (CIT) nebo  $700\text{ }\mu\text{L}$   $0,1\text{M CoCl}_2 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$ ,  $700\text{ }\mu\text{L}$   $0,1\text{M}$  kyseliny šťavelové (OX) nebo  $700\text{ }\mu\text{L}$   $0,1\text{M CoCl}_2 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$ ,  $350\text{ }\mu\text{L}$   $0,1\text{M}$  kyseliny citrónové a  $700\text{ }\mu\text{L}$   $0,1\text{M}$  kyseliny šťavelové (MIX). Zbytek byl doplněn destilovanou vodou do 7 ml. Roztoky byly extrahovány a následně analyzovány (viz výše).

Analýzou byly zjištěny procenta extrakce u MIX ( $13,55 \pm 0,06$ ) % a u CIT ( $37,9 \pm 0,1$ ) %. Zjištěné výsledky se předpokládaly a souhlasí s teorií. Je to z toho důvodu, že v MIX je více komplexujících látek, které vážou kobalt.

U roztoku s kyselinou šťavelovou došlo k tvorbě světle růžové sraženiny (Obr. 3). Pravděpodobně se jedná o šťavelan kobaltnatý (ve vodě nerozpustný), avšak k potvrzení této hypotézy by bylo třeba další analýzy. Zamezit tvorbě sraženiny lze docílit snížením koncentrace kobaltu<sup>[1]</sup>, ale tím bychom se dostali pod limit detekce potenciostatu.

### 3.2. Závislost extrakce kobaltu na pH

Roztoky se skládaly ze 7 ml  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  o koncentraci 8-hydroxichinolinu  $0,01\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  organické fáze. Anorganickou fází tvořilo  $700\text{ }\mu\text{L}$   $0,1\text{M CoCl}_2 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$  a 6300; 3500; 350;  $35\text{ }\mu\text{L}$   $1\text{M HNO}_3$  a vždy doplněno do 7 ml destilované vody. U posledních dvou roztoků byla

anorganická fáze tvořena 700  $\mu\text{L}$  0,1M  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  a 6300  $\mu\text{L}$  fosfátového pufru o pH 6 a 7.

Extrakce byla úspěšná u dvou roztoků, a to těch s 350  $\mu\text{L}$  ( $E = (7,84 \pm 0,03) \%$ ) a 35  $\mu\text{L}$  ( $E = (44,5 \pm 0,1) \%$ ) 1M  $\text{HNO}_3$ , což souhlasí s literaturou.<sup>[1]</sup>

Při vyšších koncentracích kyseliny docházelo při analýze k vývoji plynu, proto nebylo možné změřit peak kobaltu a stanovit tak  $E$ .

U roztoků s fosfátovými pufrů docházelo ke vzniku fialové sraženiny (Obr. 3). Pravděpodobně se jedná o fosforečnan kobaltnatý (ve vodě nerozpustný), ale sraženina nebyla analyzována, takže to nelze potvrdit. Vzniku sraženiny lze zabránit snížením koncentrace kobaltu nebo použitím jiného pufru.



Obr. 3: Vlevo sraženina z roztoku s kyselinou šťavelovou. Vpravo sraženina z roztoku s fosfátovým pufrům.

## 4 Shrnutí

Byly stanoveny procenta extrakce: u MIX  $E = (13,55 \pm 0,06) \%$ , u CIT  $E = (37,9 \pm 0,1) \%$ , což souhlasí s literaturou. Při extrakci z OX nebylo možné  $E$  určit, kvůli vzniku sraženiny.

Procento extrakce bylo stanoveno u roztoků s 350  $\mu\text{L}$  ( $E = (7,84 \pm 0,03) \%$ ) a 35  $\mu\text{L}$  ( $E = (44,5 \pm 0,1) \%$ ) 1M  $\text{HNO}_3$ . U roztoků s vyšší koncentrací  $\text{HNO}_3$  nebylo možné  $E$  stanovit, kvůli vývinu plynu. U roztoků s fosforečnanovými pufrů nebylo možné  $E$  stanovit, protože došlo ke vzniku sraženiny. Z těchto důvodů nebylo možné stanovit závislost extrakce na pH.

## Poděkování

Rád bych poděkoval Bc. Michalovi Fichelovi a Bc. Jakubovi Sochorovi za vedení, pomoc a předané znalosti. Děkuji také organizačnímu týmu TV@J a především Ing. Vojtěchu Svobodovi, CSc.

## Reference

- [1] Čubová, K., Semelová, M., Němec, M., Straka, M. Separation of Co from simulated decontamination media using ionic liquids. *J Radioanal Nucl Chem* 322, 1849–1855 (2019). <https://doi.org/10.1007/s10967-019-06755-8>
- [2] Elgrishi, N., Rountree, K., Mccarthy, B., Rountree, E., Eisenhart, T., et al. (2017). A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*. 95. 10.1021/acs.jchemed.7b00361.