

**Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta**

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Chemie a biologie se zaměřením na vzdělávání



Anna Bajžíková

Příprava porézních materiálů pro záchyt radionuklidů
The Preparation of Porous Materials for Radionuclides Capture

Bakalářská práce

Doc. Ing. Stanislav Smrček, Csc. / RNDr. Ján Kozempel, Ph.D.

Praha, 2014

Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala svému vedoucímu práce, panu docentu Smrčkovi, že se ujal vedení mé práce, přestože jsem ji vypracovávala ve zcela jiné laboratoři. Dále bych ráda poděkovala svému konzultantovi, panu doktoru Kozempelovi, za poskytnuté rady a vedení. Mé díky také patří panu inženýru Bártovi za pomoc při přípravě koloidního stříbra a za provedení měření povrchů. V neposlední řadě patří mé díky panu doktoru Vlkovi za drahocenné rady a za pomoc s vyhodnocením spekter z infračervené spektrometrie.

Také bych ráda poděkovala své rodině a všem mým blízkým zejména za psychickou podporu, bez které bych se neobešla.

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze dne

Podpis:

Klíčová slova: radionuklidy, porézní materiály, záchyt radionuklidů

Key words: radionuclides, porous materials, radionuclide capture

Název práce: Příprava porézních materiálů pro záchyt radionuklidů

Autor: Anna Bajžíková

Obor: Chemie a biologie se zaměřením na vzdělávání

Druh práce: Bakalářská

Vedoucí práce: Doc. Ing. Stanislav Smrček, CSc

Konzultant: RNDr. Ján Kozempel, Ph.D.

Abstrakt:

Tato práce se zabývá přípravou porézních materiálů, které by mohly být vhodné pro využití k záchytu radionuklidů. Tyto vlastnosti vykazují zejména nanoporézní materiály (velikost pórů 1 – 100 nm), či polymery. Za účelem záchytu radionuklidů byly připraveny a charakterizovány nanoporézní oxidy kovů a silikagel se styren-divinylbenzen-TODGA upraveným povrchem. Nově připravené látky byly podrobeny měřením, která potvrdila či vyvrátila jejich sorpční účinnost. Požadované vlastnosti (schopnost zadržet radionuklidy) byly testovány v Ústavu jaderného výzkumu v Řeži, nebo přímo v naší laboratoři.

Title: The Preparation of Porous Materials for Radionuclide Capture

Author: Anna Bajžíková

Branch: Chemistry and Biology Oriented at Education

Type of thesis: Bachelor's

Advisor: Doc. Ing. Stanislav Smrček, CSc

Consultant: RNDr. Ján Kozempel, Ph.D.

Abstract:

This thesis is focused on the preparation of porous materials which may be usable for radionuclide uptake. These characteristics can be found at nanoporous materials (size of pores 1 – 100 nm) or at polymers. Nanoporous metal oxides and silica gel with styrene-divinylbenzene-TODGA modified surface were prepared and characterized for this purposes. All new prepared substances were tested for the efficiency of radionuclides capture. These measurements were done in Ústav jaderného výzkumu in Řež or in our laboratory.

Seznam zkratek:

AIBN - α,α -azobisisobutyronitril

BP – benzofenon

cps – counts per second (Aj), počet rozpadů za sekundu

DVB - divinylbenzen

IR – infračervené

MPEG – methoxypolyethylenglykol

PVA – polyvinylalkohol

PVP – poly(*N*-vinylpyrrolidon)

TEM – transmisní elektronový mikroskop

TODGA – *N,N,N',N'*-tetraoktyl-3-oxapentan-1,5-diamid

UV – ultrafialové

UIPAC - Union of Pure and Applied Chemistry

Vis – visible (Aj), viditelný

XRPD – rentgenová difrakční analýza

Obsah

1 Úvod.....	10
1.1 Cíle práce.....	10
2 Teoretická část	11
2. 1 Záchyt radionuklidů	11
2. 1. 1 Iontová výměna	11
2. 1. 2 Spolusrážení.....	11
2. 1. 3 Tvorba komplexů.....	11
2. 2 Porézní materiály.....	12
2. 3 Možné způsoby přípravy porézních materiálů	14
2. 3. 1 Syntéza nanoporézních oxidů kovů	14
2. 3. 2 Využití apatitu / hydroxyapatitu	15
2. 3. 3 Příprava koloidního stříbra fotochemickou syntézou	15
2. 3. 4 Impregnace SiO ₂ N,N,N',N'-tetraoktyl-3-oxapentan-1,5-diamidem	17
3 Experimentální část	18
3. 1 Metody použité k přípravě a úpravě vzorků	18
3. 1. 1 Vakuová linka	18
3. 1. 2 Odstranění stabilizátoru ze styrenu a divinylbenzenu	18
3. 1. 3 Použité přístroje	19
3.2 Metody použité k analýze výsledků a vlastností produktů.....	20
3. 2. 1 Infračervená spektroskopie	20
3. 2. 2 Měření radioaktivity scintilačním detektorem	20
3. 2. 3 Měření velikosti povrchů.....	21
3. 2. 4 Centrifugace.....	21
3. 2. 5 Stanovení záchytu radionuklidů.....	21
3. 3 Příprava vzorků	21
3. 3. 1 Syntéza nanoporézního stříbra metodou sol-gel.....	21
3. 3. 2 Příprava silikagelu modifikovaného polystyrenem a následná impregnace TODGA.....	24
3.4 Výsledky měření získaných vzorků	26
3. 4. 1 Nanoporézní stříbro	26
3. 4. 2 Impregnace SiO ₂	28

Diskuze.....	31
Závěr	33
Citace.....	34

1 Úvod

Radionuklidy představují v současné době významný technologický i výzkumný nástroj, který vede jak k produkci energie, tak i umožňuje řadu technologických a vědeckých aplikací. Neméně podstatným je potom využití radionuklidů ve formě radiofarmak v medicíně, ať už k diagnostickým či terapeutickým účelům. Všechny aplikace však vedou k produkci radioaktivních odpadů, které je třeba řízeným způsobem zpracovávat, aby nedošlo ke kontaminaci životního prostředí. Jakkoliv mohou být odpady likvidovány řízeným způsobem ukládání na speciální skládky, u kterých je geologickým podložím zajištěna nemožnost průniku do okolního prostředí, vyskytuje se vážný problém u vysokoobjemových kapalných odpadů. Pro tyto je ideálním způsobem zpracování nějaký způsob zakoncentrování s následným uložením dle platných předpisů. Týká se to samozřejmě některých odpadů z energetických reaktorů či ze zpracování paliva, ale v současné době, kdy se rozmáhá využití radiofarmak i odpadů z pracovišť nukleární medicíny. Vzhledem k tomu, že jsou stále vyvíjena nová radiofarmaka s cílenou distribucí a výsledky onkologických studií jsou velmi příznivé, lze předpokládat další rozmach použití těchto terapeutických agens a s tím související stoupající množství radioaktivních odpadů. Snahy o eliminaci radionuklidů jsou již dlouholetou náplní řady výzkumných pracovišť a zahrnují různé technologické přístupy. Jako základní se však stále jeví možnost záchytu kontaminantů na pevné fázi. V této souvislosti je připravováno a zkoumáno velké množství sorpčních materiálů, které kromě záchytu radionuklidů mnohdy umožňují i jejich separaci.

Praktická část navazuje na teoretickou. Jsou v ní popsány nejen využitě přístroje pro jednotlivá měření, ale také postupy, kterými byly materiály připravovány. Nechybí ani uvedení výsledků.

1.1 Cíle práce

Před začátkem samotné práce byly stanoveny tyto cíle:

1. literární rešerše na téma porézní materiály a záchyt radionuklidů,
2. připravit porézní materiály vhodné pro záchyt radionuklidů,
3. popsat použité postupy a přístroje,
4. charakterizovat získané produkty.

2 Teoretická část

2. 1 Záchyt radionuklidů

Spolu s rozvojem využití radionuklidů jednotlivých prvků vyvstává problém, jak zajistit, aby radionuklidy neznečišťovaly naše okolí a tím neohrožovaly nejen naše zdraví, ale i životní prostředí. Tímto znečištěním a tím, jak mu zabránit, se velice ze široka zabývá publikace pana Onishi a jeho týmu z roku 1981 (Onishi, 1981). Následující rozdělení možností adsorpce je převzato právě odtud.

2. 1. 1 Iontová výměna

K záchytu radionuklidů může docházet při iontové výměně. Tato výměna je založena na chemické interakci, kdy dochází k výměně jednotlivých iontů mezi sorbentem a okolím. Nejčastěji se využívá pevného, nerozpustného materiálu (adsorbent, často polymer či kopolymer organických látek), kterým protéká roztok s látkou, jejíž ionty chceme zachytit. Pokud chceme, aby došlo k výměně kationtů (což je u radionuklidů téměř vždy), musí sorbent obsahovat kationt, který může být nahrazen kationtem z okolního prostředí. (Opekar, 2003) Jako iontoměniče se často používají i různé druhy minerálů. (Onishi, 1981)

2. 1. 2 Spolusrážení

Za přítomnosti dvou a více iontů v roztoku mohou vznikat nové, nerozpustné sloučeniny. Samotná sorpce pak probíhá přímo na povrch takto vzniklých sloučenin. Ionty prvků As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, U či Zn z fosilních či nukleárních paliv jsou často vychytávány pomocí železitých iontů do vhodných sraženin. (Francis, 1994)

2. 1. 3 Tvorba komplexů

Ionty v roztoku reagují s dalšími přítomnými částicemi. Pro tyto reakce je typické, že kationt kovu (radionuklidu) reaguje s přítomným ligandem. Produktem těchto reakcí mohou být právě komplexy, které vykazují vysokou míru stability. Stabilita komplexu se vyjadřuje pomocí konstanty stability. (Onishi, 1981)

Mezi komplexotvorné reakce patří i reakce hydrolytické. Při nich se OH skupina navazuje jako ligand. Interakce této skupiny s radionuklidy je poměrně častá, jelikož se výše zmíněný aniont běžně vyskytuje ve vodě. (Onishi, 1981)

2. 2 Porézní materiály

Porézní materiály jsou takové materiály, v jejichž struktuře se vyskytují malé prohlubně, póry, žlábků a podobně. Často může jejich struktura připomínat velmi hustou síť v několika vrstvách. Na hustotě těchto „sítí“ pak závisí propustnost jednotlivých porézních materiálů. Poměr mezi pevnou složkou a póry je kvalitativním znakem daného materiálu. Vlastnosti a možné funkce i využití porézních materiálů z velké části závisí právě na jejich struktuře.

Není třeba zdůrazňovat, že velikost a hustota pórů je asi tím nejdůležitějším znakem. Čím jemnější částice chceme zachytit, tím jemnější „síta“ (porézní materiál) musíme použít. Póry se dají rozdělit na dvě skupiny. Tou první jsou „otevřené póry“, které jsou spojeny s okolím. Druhou pak „póry uzavřené“, kterou jsou od okolí izolované. Dále můžeme póry klasifikovat podle jejich tvaru na válcové (cylindrické), kulové (sférické) a štěrbinové. (Lu, 2004)

Ke stanovování poměru pevná část – pór (mezera) slouží několik metod. Jednou z nich je například určení vztahu mezi objemem pórů a vnitřním objemem kapiláry. Další možností je určit objem adsorbovaného plynu za určitých podmínek. (Barrett, 1951)

Podle IUPAC (Union of Pure and Applied Chemistry) jsou velikosti pórů definovány následovně: mikropóry jsou menší než 2 nm, mesopóry jsou v rozmezí 2 až 50 nm a makropóry jsou větší než 50 nm v průměru. Nanoporézní materiály jsou pak v rozměrech 1 – 100 nm.

Pro tuto práci jsou nejdůležitější nanoporézní materiály. Proto se dále budu zabývat už jen jimi. Nanoporézní materiály mají spoustu jedinečných vlastností. Jsou unikátní svou strukturou, povrchem i objemem. Tyto vlastnosti je činí užitečnými nejen při iontové výměně, separaci či katalýze, ale také v biologické molekulární izolaci a čištění jiných látek. Ve vědecké a technologické sféře jsou nepostradatelné pro své schopnosti adsorbovat atomy, ionty i molekuly a interagovat s nimi. (Lu, 2004)

Samotné nanoporézní materiály mohou být klasifikovány podle struktury, chemického složení, či jejich vlastností. Základní přehled jejich typů a vlastností je uveden v tabulce 1.

Tabulka 1: Přehled základních typů porézních materiálů a jejich vlastností (převzato z Lu: Nanoporous materials: science and engineering, 2004, strana 4)

Materiál				Hliník, křemík		
Vlastnost	Polymery	Uhlík	Sklo		Oxidy	Kovy
Velikost pórů	meso - makro	mikro – meso	meso - makro	mikro - meso	mikro - meso	meso - makro
Povrch¹ / porozita²	malý / > 0,6	velký / 0,3 - 0,6	malý / 0,3 - 0,6	velký / 0,3 - 0,7	střední / 0,3 - 0,6	malý / 0,1 - 0,7
Propustnost	nízká až střední	nízká až střední	vysoká	nízká	nízká až střední	vysoká
Síla³	střední	nízká	velká	velmi nízká	velmi nízká až střední	velká
Tepelná stabilita	nízká až střední	vysoká	dobrá	střední až vysoká	střední až vysoká	vysoká
Chemická stabilita	nízká až střední	vysoká	vysoká	vysoká	velmi vysoká	vysoká
Náklady	nízké	vysoké	vysoké	nízké až střední	střední	střední
Životnost	krátká	dlouhá	dlouhá	střední až dlouhá	dlouhá	dlouhá

Z tabulky je zřejmé, že vlastnosti závisí na volbě materiálu. Při přípravě porézních materiálů tedy záleží na tom, jaké vlastnosti jsou chtěné a požadované a jaké naopak získat nechceme. Samozřejmě je při volbě materiálu potřeba zohlednit také náklady na jeho získání a dobu jeho přípravy.

Mezi nejdůležitější vlastnosti porézního materiálu patří:

1. Vysoká adsorpční kapacita – ovlivněna velikostí povrchu a velikostí pórů. Značí, kolik adsorbované látky se může adsorbovat na daný materiál. Lze ji ovlivnit teplotou. (Oh, 2001)

¹ Povrch – celkový povrch materiálu, velký, malý, střední – rozdělení podle výsledků porovnání uvedených materiálů (Lu, 2004)

² Porozita – poměr objemu pórů k celkovému povrchu materiálu, nabývá hodnot 0,2 – 0,95 (Lu, 2004)

³ Síla – míra schopnosti sorpce (Lu, 2004)

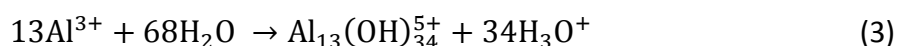
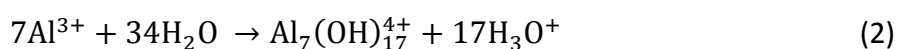
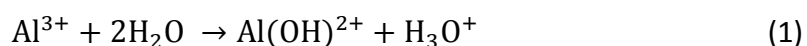
2. Vysoká selektivita – důležitá pro separaci. Záleží na velikosti pórů, jejich rozložení, na chemických vlastnostech absorbentu. Je důležitá například při extrakci, chromatografii či elektroforéze. (Vessman, 2001)
3. Vhodná adsorpční kinetika – v ideálním případě by měla být rychlá a kontrolovatelná. (Lu, 2004)
4. Vhodné mechanické vlastnosti – materiál musí být odolný vůči narušení, či opotřebení. S tím souvisí požadavek stability a odolnosti materiálu v závislosti na rozpouštědle, pH, separovaném iontu apod. (Lu, 2004)

2. 3 Možné způsoby přípravy porézních materiálů

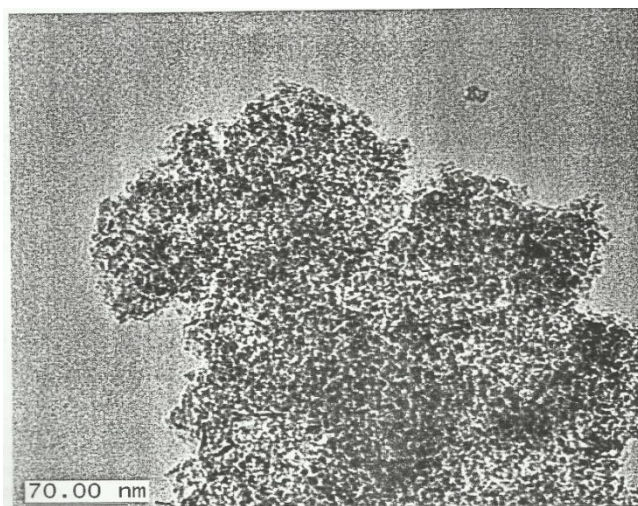
Tato kapitola je věnována možnostem, jak připravit nanoporézní materiály pro záchyt radionuklidů. Ve své práci popisují pouze možnosti, podle kterých jsem se sama pokusila porézní materiály připravit.

2. 3. 1 Syntéza nanoporézních oxidů kovů

Sol-gel cestou se teoreticky dá připravit až 300 nanoporézních oxidů kovů. Při této přípravě slouží anorganické soli kovů jako prekurzory a blokové kopolymery jako nanostruktury. Například při přípravě kopolymeru s hlinitou solí dochází současně k polymeraci hlinité soli, přičemž uvolňované protony jsou zachytávány propylenoxidem. Samotná reakce probíhá při teplotě do 65 °C. Sušení pak při 80 °C po dobu 24 hodin. (Wang, 2010):



Podobný typ reakcí (pro přípravu) může být použit i pro reakce několika kovových iontů zároveň (například Ag-Al, Ni-Al, Bi-Al). Pro tuto jednostupňovou reakci musí být zajištěna chemická a strukturní homogenita reagujících částic. (Wang, 2010) Na obrázku 1 (na následující straně) můžeme vidět výsledek takto připraveného oxidu hlinito-nikelnatého. Fotografie zobrazuje homogenní strukturu viditelnou v transmisním elektronovém mikroskopu (TEM).



Obrázek 1: Nanoporézní Ni-Al oxid, TEM (Wang, 2010)

2. 3. 2 Využití apatitu / hydroxyapatitu

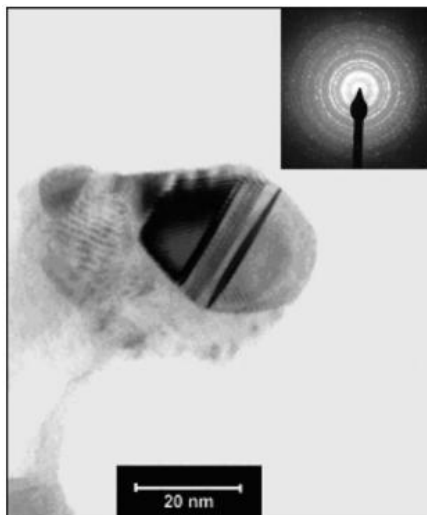
Apatit ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), systematický název fosforečnan vápenatý, patří mezi minerály se šesterečnou soustavou. V přírodě se může vyskytovat ve velmi široké škále zabarvení, které jsou způsobeny různými příměsemi. Často tvoří modifikace s hydroxidovou (hydroxyapatit, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), fluoridovou či chloridovou skupinou. Jeho mikroskopické krystalky můžeme nalézt v kostech i zubech obratlovců. (Matějka, 2003)

Celá řada radionuklidů a těžkých kovů se vyznačuje silnou afinitou právě k apatitu či hydroxyapatitu. (Fryxell, 2007) Apatit / hydroxyapatit se využívá jako sorbent radionuklidů v aktivních bariérách nebo pro sanaci (čištění) podzemních vod. (Wren, 2000) Bylo prokázáno, že se na apatit váží rozpustné formy uranu, neptunia, plutonia a olova. Hydroxyapatit může být připraven z roztoků hydroxyfosforečnanu amonného a dusičnanu vápenatého v zásaditém prostředí. (Fryxell, 2007)

2. 3. 3 Příprava koloidního stříbra fotochemickou syntézou

Podle již proběhlého výzkumu (Mallick, 2004) je možné připravit koloidní roztok nanočástic stříbra za použití dusičnanu stříbrného jako zdroje stříbrných iontů, methoxypolyethylenglykolu (MPEG) jakožto redukčního činidla a stabilizátoru nanočástic. Při přípravě z uvedených materiálů vzorek začne měnit svou barvu po deseti minutách ozařování germicidní UV lampou (příkon 15 W, záření UV-C, Phillips, Holland) z bezbarvé na žlutou. Po pětadvaceti minutách ozařování byly získány částice

koloidního stříbra o velikosti, 35 – 60 nm, a především pak v rozmezí 50 – 60 nm. Důkaz přítomnosti těchto částic přineslo měření na UV-Vis spektrometru (došlo k postupnému posunu pásu absorpce – měření po 10, 15 a 25 minutách ozařování). Další důkaz přinesla transmisní elektronová mikroskopie (obrázek 2).



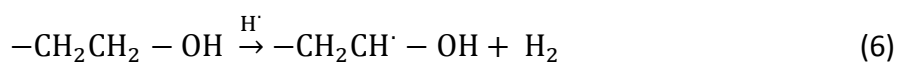
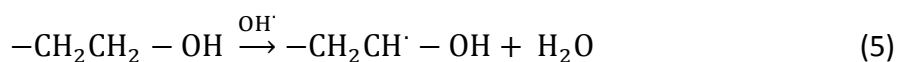
Obrázek 2: Fotografie stříbrné nanočástice, TEM (Mallick, 2004)

Během reakce probíhají následující děje:

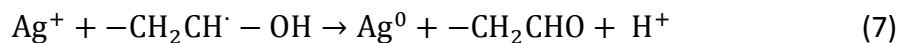
1) rozklad vody na radikály působením záření (rovnice 4)



2) reakce koncových OH skupin MPEGu se vzniklými radikály podle rovnic 5 a 6



3) redukce stříbra (rovnice 7)



Dále spolu reagují jednotlivé atomy stříbra za vzniku stříbrných nanočástic (klastrů). V uvedeném výzkumu bylo rovněž prokázáno, že reakce za přítomnosti jiných alkoholů, jako například n-propanol, propan-2-ol, n-butanol, 2-methylpropan-2-ol, n-pentanol, 3-methylbutan-1-ol nebo allylalkohol, nebyla úspěšná. (Mallick, 2004)

Další podobný výzkum byl proveden s měďí. Jelikož měď a stříbro mají podobné chemické vlastnosti, můžeme i tento výzkum vzít jako zdroj cenných informací. Jako

zdroj kovových (měďnatých) kationtů byl zvolen CuSO_4 , jako stabilizátor nanočástic byl využit poly(*N*-vinylpyrrolidon), jako fotoaktivní látka pak benzofenon (BF) (Kapoor, 2003). Pro důkaz vzniku požadovaných nanočástic mědi byly využity stejné metody jako v předchozím výzkumu (tzn. TEM a UV-Vis spektrofotometrie). Jelikož byly tyto experimenty prováděny při různých výchozích koncentracích roztoku měďnatých iontů, byla prokázána závislost distribuce velikosti vzniklých částic na koncentraci výchozího roztoku. S rostoucí koncentrací se mění distribuce částic, rozšiřuje se škála jejich velikostí, ale klesá relativní zastoupení konkrétních velikostí. (Kapoor, 2003)

Z uvedeného je zřejmé, že je možné využít fotochemických reakcí k přípravě koloidních roztoků nanočástic kovů. Nevýhodou může být potřeba nízkých koncentrací původních roztoků sloužících jako zdroje kovů. Rozmezí použitelných koncentrací se pohybuje od 10^{-4} M do 10^{-2} M. (Kapoor, 2003), (Mallick, 2004)

2. 3. 4 Impregnace SiO_2 *N,N,N',N'*-tetraoktyldiglykolamidem

Předpokladem pro úspěšnou impregnaci *N,N,N',N'*-tetraoktyldiglykolamidem (TODGA) je příprava nosiče, na který bude nanášen. Podle Zhang et al. (2006, 2007) je možné jako tento nosič použít silikagel s upraveným povrchem pomocí společné polymerizace styrenu a divinylbenzenu. Ve svých pracích Zhang k této úpravě využívá *m/p*-formylstyren, *m/p*-divinylbenzen, dioktyl-ftalát a methyl-benzoát jako směs monomerů, α,α -azobisisobutyronitril (AIBN) jako iniciátor reakce a 1,2,3-trichlorpropan s *m*-xylenem jako rozpouštědla. Reakce proběhla za vakua za stálého míchání trvajících 20 hodin při teplotě 90 °C. Produkt byl následně promyt acetonem a sušen přes noc při 50 °C. Pomocí termogravimetrické analýzy bylo stanoveno množství SiO_2 -P (částice silikagelu s příslušným polymerem) na 17,6 hm%. (Zhang, 2006)

Produkt byl opakovaně promyt methanolem (1 hodina, stálé míchání, laboratorní podmínky), zfiltrován a opět vysušen na vakuové lince. SiO_2 -P a TODGA byly smíchány v prostředí dichlormethanu ve váhovém poměru 2 : 1. Impregnace probíhala 100 minut za stálého míchání při pokojové teplotě, poté dalších 180 minut při 50 °C. Výsledný produkt byl sušen ve vakuové sušárně při teplotě 50 °C. Produkt byl charakterizován pomocí termogravimetrické a elementární analýzy. (Zhang, 2007)

3 Experimentální část

3. 1 Metody použité k přípravě a úpravě vzorků

3. 1. 1 Vakuová linka

V některých případech může docházet ke kontaminaci připravovaného vzorku i vzdušnou vlhkostí či vzdušným kyslíkem. Proto je zapotřebí jejich vliv maximálně omezit. K tomu slouží například vakuová linka s inertní větví. V jednom kanálu je vakuum (stačí vakuum ca. 10 Pa (Kvíčala, 2007) a průměru kanálu ca. 2 cm (Kvíčala, 2007)), v druhém pak inertní plyn (průměr kanálu ca. 0,8 – 1 cm (Kvíčala, 2007)). Kanály jsou propojeny v místě jednotlivých výstupů, kterých na jedné lince většinou bývá maximálně pět. Spojené jsou pomocí třícestných kohoutů. Ideální jsou kohouty šroubovací, protože nemusí být promazány tukem jako kohouty zábrusové, nevýhodou někdy může být pomalejší reakce kohoutů. Z kohoutů vedou buď vakuové hadice, nebo přímo normalizované zábrusy. Tím port končí. Podle jeho zakončení se pak volí reakční nádoba. Vakuová linka klade vysoký nárok na čistotu inertního plynu, proto je potřeba použít deoxygenační věž, která odstraní zbytky kyslíku. Tato linka slouží nejen k samotné práci za inertních podmínek, ale i k dosoušení pevných vzorků. K práci na vakuové lince se využívají Schlenkovy baňky. (Kvíčala, 2007)

Vzorky i meziprodukty byly sušeny na vakuové lince s inertní větví. Linka byla propojena přes nízkoteplotní chladič s olejovou vývěvou LAVAT VR04. K chlazení sloužila Dewarova nádoba s kapalným dusíkem. Vakuová linka byla používána k dosoušení produktů.

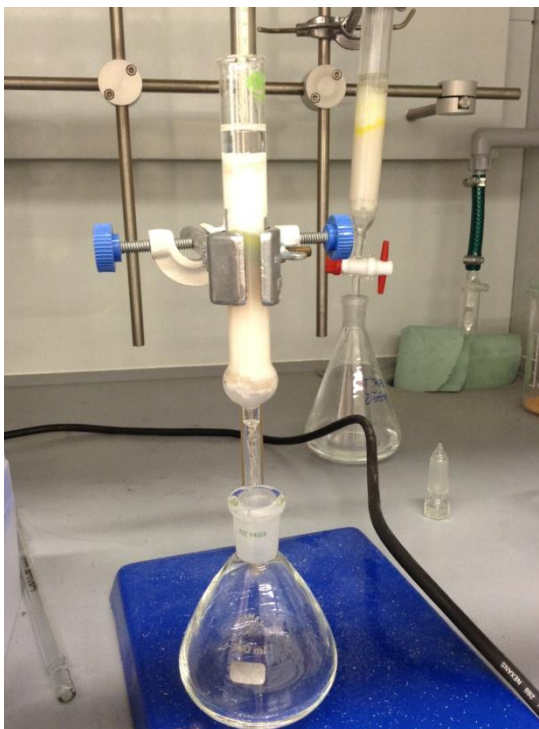
3. 1. 2 Odstranění stabilizátoru ze styrenu a divinylbenzenu

Styren (99%, Sigma-Aldrich) i divinylbenzen (DVB, 80%, Sigma-Aldrich) při laboratorní teplotě samovolně pomalu polymerizují. Aby se tomuto nežádoucímu jevu zabránilo, používají se k jejich skladování stabilizátory (často je to 4-*terc.*-butylpyrokatechol nebo hydrochinon). Pro provádění experimentálních prací je však potřeba tyto stabilizátory odstranit. K tomu se využívá buď destilace, nebo přečištění látky přes kolonu. (Marhol, 1976)

Pro čištění styrenu se využívá právě zmíněná destilace. Ta se provádí při 145,2 °C (teplota varu styrenu). K přečištění DVB lze využít stejnou metodu. Zde je

nevýhodou vysoká teplota varu (199,5 °C). (Marhol, 1976) V obou případech ale je nebezpečí spontánní polymerizace

Jak pro čištění styrenu, tak divinylbenzenu můžeme použít filtraci přes kolonu. Tato kolona se skládá oxidu hlinitého a uhličitanu draselného (nahore). Je nutné, aby ihned po ukončení promývání byla baňka s čistou látkou vrácena do lednice, jinak hrozí polymerizace. (Lon, 2003) Na obrázku 3 jsou zobrazeny použité kolony.



Obrázek 3: Kolona pro čištění DVB (vpředu) a styrenu (vzadu), (foto: vlastní)

3. 1. 3 Použité přístroje

K odpařování přebytečných rozpouštědel, či k zahušťování vzorků byla použita rotační vakuová odparka Büchi Rotavapor R-03 nebo R-200.

Pro zajištění konstantního míchání vzorků a ohřevu byla využita magnetická míchačka s plotýnkou IKA C MAG HS7.

K dispergování vzniklých sraženin byla použita ultrazvuková lázeň Elma 550W.

3.2 Metody použité k analýze výsledků a vlastností produktů

3.2.1 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie je analytická technika kvantitativní i kvalitativní, která studuje interakcí infračerveného záření s měřeným vzorkem. Nejvíce využívaná oblast pro měření infračerveného záření je střední infračervená oblast (MIR 4000 – 400 cm^{-1}). Energie fotonů infračerveného záření postačuje k vybuzení změn vibračních a rotačních stavů molekuly. Při interakci infračerveného záření molekulou bude absorbováno/emitováno pouze záření, jehož energie bude odpovídat rozdílu mezi jednotlivými vibračními hladinami. Pokud tedy frekvence zdroje záření odpovídá určitému energetickému rozdílu hladin – dojde k absorpci a ve spektru se objeví absorpční pás. Infračervené spektrum představuje závislost absorpance nebo transmitance nebo reflektance na vlnočtu (cm^{-1}) eventuálně na vlnové délce (λ , μm). (McMurry, 2007)

Pro měření infračervených spekter byl použit FTIR spektrometr Nicolet Impact 400D (rozsah vlnočtů ve střední infračervené oblasti 400 – 4000 cm^{-1} s rozlišením cm^{-1}). Data byla zpracována v programu OMNIC 7.1. Vzorky byly měřeny v transmisním módu v KBr disku.

3.2.2 Měření radioaktivity scintilačním detektorem

Skutečnost, že některé látky mohou část absorbované energie záření emitovat ve formě viditelného světla, je podstatou právě scintilační detekce. Scintilace nejsou nic jiného než světelné záblesky, které jsou ve fotonásobiči přeměněny na elektrické impulzy. Nabitá částice reaguje se scintilátorem za vzniku světelných fotonů, které dopadají na fotokatodu. Z ní jsou emitovány fotoelektrony, které procházejí soustavou dynod, přičemž narůstá počet vyražených elektronů. Celkové zesílení je dáno počtem dynod v soustavě a napětím na fotonásobiči. Výsledek měření je počítačově zpracován ve formě cps (count per second, počet rozpadů za sekundu, není započítána účinnost měření). (Lešetický, 1992)

Aktivity vzorků byly měřeny na scintilačním detektoru CII CRC-55tW se studnovým krystalem.

3. 2. 3 Měření velikosti povrchů

Jelikož cílem práce bylo připravit porézní materiály vyznačující se velkým povrchem, bylo provedeno též orientační měření velikosti povrchu. Toto měření bylo prováděno na přístroji Geotest, který byl vyroben v n.p. Brno, úsek Uhřinov v roce 1972. Měření velikosti povrchů je prováděno na základě porovnání sorpce dusíku mezi standardem a stanovovaným vzorkem. Jako standard je používán oxid titaničitý s povrchem 48,88 m²/g. Vlastní měření bylo provedeno panem Ing. Bártou v laboratořích Fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské (duben 2014).

3. 2. 4 Centrifugace

K oddělení případných sorbentů od roztoku lze využít centrifugace. K tomu byla použita centrifuga MPW-350 High Speed Brushless Centrifuge od Med. Instruments.

3. 2. 5 Stanovení zachytu radionuklidů

U získaných produktů bylo potřeba otestovat, zda zachytávají radionuklidy. K tomu bylo využito filtrace přes kolonu, kde sorbentem byl vždy jeden z produktů o přibližné navážce 0,100 g. Průměr kolony nepřesáhl 0,5 cm. Na kolonu bylo vždy naneseno určité množství aktivního roztoku o známé počáteční aktivitě. Následně byla kolona několikrát promývána buď destilovanou vodou nebo směsí 80 % methanolu a 20 % 0,7M kyseliny dusičné (v/v). Aktivity jednotlivých získaných frakcí (přibližně 1 nebo 0,5 ml) byly měřeny na výše uvedeném scintilačním detektoru.

3. 3 Příprava vzorků

3. 3. 1 Syntéza nanoporézního stříbra metodou sol-gel

Použité chemikálie: Al₂O₃ (Activated 2, SojuzChemport, Moskva), AgNO₃ (Lachema, Brno), nanoAl₂O₃ (Lachema Brno), tetrahydridoboritan sodný 98% (Aldrich), SiO₂ (Sigma-Aldrich), destilovaná voda, ethanol (technický od Sigma-Aldrich, predestilovaný před použitím)

Při prvním pokusu jsme použili Al₂O₃ (35 g) a AgNO₃ (6,99 g). Poměr navážek byl vypočítán z molárních hmotností hliníku a stříbra. Byla připravena suspenze oxidu hlinitého (130 ml) a roztok stříbrných iontů (15 ml). Následně byl za stálého míchání na magnetické míchače přidán roztok dusičnanu stříbrného k suspenzi oxidu hlinitého.

Vzniklá suspenze byla zahřáta na teplotu 100 °C a při této teplotě míchána pod zpětným chladičem po dobu 20 minut. Po vychladnutí byl vzorek zfiltrován přes filtrační papír, promyt destilovanou vodou (2x 10 ml) a ethanolem (2x 10 ml). Vzorek byl předsušen prosáváním vzduchu. Následné dosušení proběhlo na vakuové lince. Produkt bude dále značen I a je zobrazen na obrázku 4.



Obrázek 4: Výsledný produkt z prvního pokusu, produkt I (foto: vlastní)

Při druhém pokusu byl místo Al_2O_3 použit $\text{nanoAl}_2\text{O}_3$ (7,639 g) a přidán tetrahydridoboritan sodný (0,361 g) jako iniciátor a ethanol jako polární rozpouštědlo. Ostatní chemikálie zůstaly stejné. Dusičnan stříbrný (1,617 g) byl rozpuštěn ve vodě (40 ml), tetrahydridoboritan sodný v ethanolu (5 ml). Roztok stříbrných iontů byl za stálého míchání přidán k suspenzi $\text{nanoAl}_2\text{O}_3$ (60 ml), následně pak roztok tetrahydridoboritanu sodného. Po přidání iniciátoru bylo možné pozorovat zčernání a vznik sraženin. K jejich dispergování byl použit ultrazvuk. Následovala filtrace na filtračním papíře, promytí acetonem (3x 10 ml), předsušení na vzduchu a dosušení opět na vakuové lince. Výsledný produkt je dále značen II a je zobrazen na obrázku 5.



Obrázek 5: Výsledný produkt druhého pokusu, produkt II (foto: vlastní)

U třetího pokusu bylo použito 10 g Al_2O_3 , 1,997 g AgNO_3 a 0,4538 g tetrahydridoboritanu sodného. Navážka oxidu hlinitého byla suspendována v 250 ml destilované vody, dusičnan stříbrný byl rozpuštěn v 50 ml destilované vody. Pro rozpuštění tetrahydridoboritanu bylo použito 100 ml technického destilovaného ethanolu a 125 ml destilované vody. Roztok stříbrných iontů byl přidán k suspenzi oxidu hlinitého. K této směsi byl za stálého míchání přikapáván roztok tetrahydridoboritanu sodného. Redukce v roztoku byla patrná již po první kapce. Po skončení přikapávání byla směs ponechána přibližně hodinu v klidu. Následně byla provedena filtrace na filtračním papíře a promytí acetonem (3x 20 ml). Získaný prášek byl dosušen v exsikátoru. Orientační zkouška na přítomnost stříbrných iontů ve filtrátu (použití HCl) byla negativní. Produkt je dále označen číslicí III a je na obrázku 6.



Obrázek 6: Výsledný produkt třetího pokusu (foto: vlastní)

3. 3. 2 Příprava silikagelu modifikovaného polystyrenem a následná impregnace

TODGA

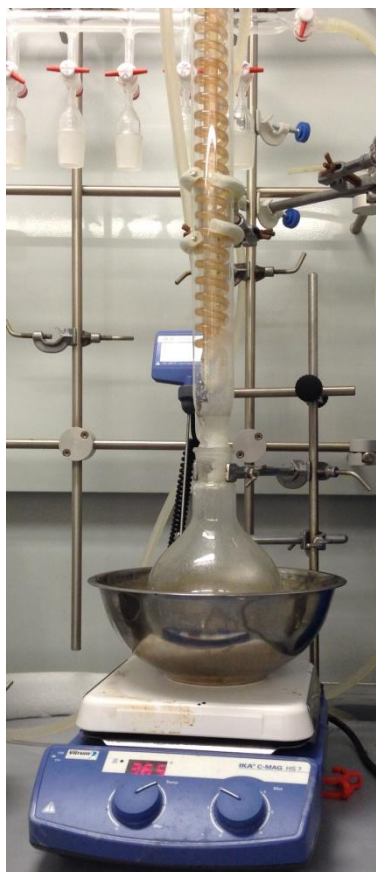
Použité chemikálie: styren (přečištěný), divinylbenzen (přečištěný), AIBN (1%, Sigma-Aldrich), SiO₂ (Sigma-Aldrich), toluen (Lachner), TODGA (připravena v laboratoři), methanol (Fisher scientific)

Před nasazením samotné reakce byl styren a divinylbenzen zbaven stabilizátoru a případných nečistot kolonovou filtrací Al₂O₃/K₂CO₃. Jednotlivé navážky byly spočítány tak, aby odpovídaly čistotám jednotlivých výchozích vzorků.

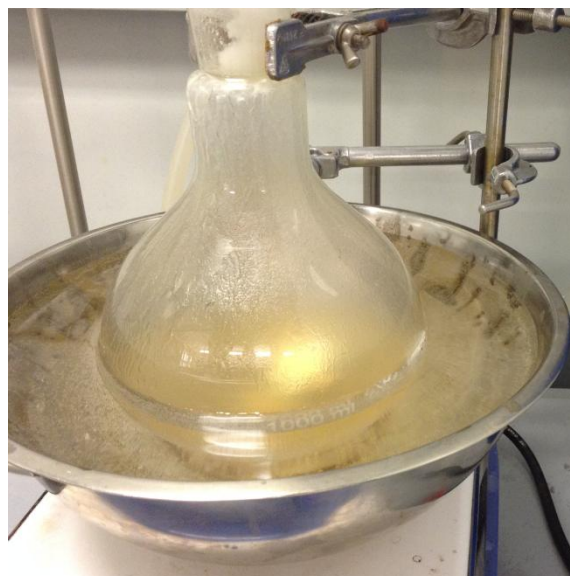
Krok 1: 82,6 g silikagelu bylo suspendováno v 350 ml toluenu. Za stálého míchání na magnetické míchačce bylo po kapkách (dělící nálevka) přidáno 15,5 ml styrenu, 3,5 ml DVB a jako poslední 0,26 g AIBN pomocí injekční stříkačky (sloužil jako iniciátor celé reakce). Reakce probíhala při teplotě 90 °C za stálého míchání pod zpětným chladičem přibližně 20 hodin. Následovalo odpaření toluenu na vakuové odparce a sušení na vakuové lince (okolo 24 hodin). Bylo získáno 111,7 g produktu.

Krok 2: 10 g produktu z kroku 1 bylo suspendováno ve 100 ml methanolu a po 30 minutách míchání zfiltrováno. Tento krok byl následně ještě jednou zopakován. Tím byl produkt z kroku 1 zbaven případných nečistot.

Krok 3: přibližně 2,5 g TODGA bylo rozpuštěno v 50 ml dichlormethanu. Tento roztok byl přidán přímo k 5 g vzorku z kroku 2 (na pevnou látku). Následně byla vzniklá směs jednu hodinu zahřívána (ne více než na 50 °C) pod zpětným chladičem (obrázky 7, 8 na následující straně). Po ukončení ohřevu byla směs ještě hodinu promíchávána, aby došlo k rovnoměrnému a co nejefektivnějšímu nanesení TODGA na povrch částic. Po vychladnutí bylo na rotační vakuové odparce odpařeno rozpouštědlo. Následovalo dosušení v exsikátoru. Výsledný produkt je dále značen **IV**.



Obrázek 7: Aparatura pro impregnaci TODGA (foto: vlastní)



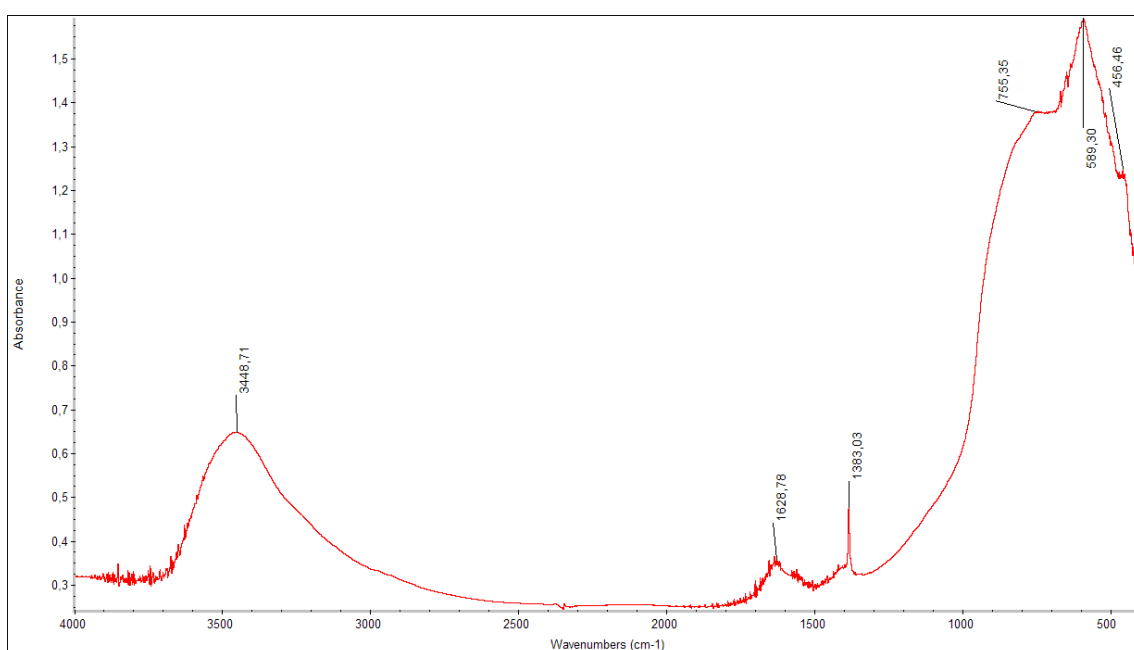
Obrázek 8: Detailní záběr na baňku, ve které probíhá impregnace TODGA (foto: vlastní)

3.4 Výsledky měření získaných vzorků

3.4.1 Nanoporézní stříbro

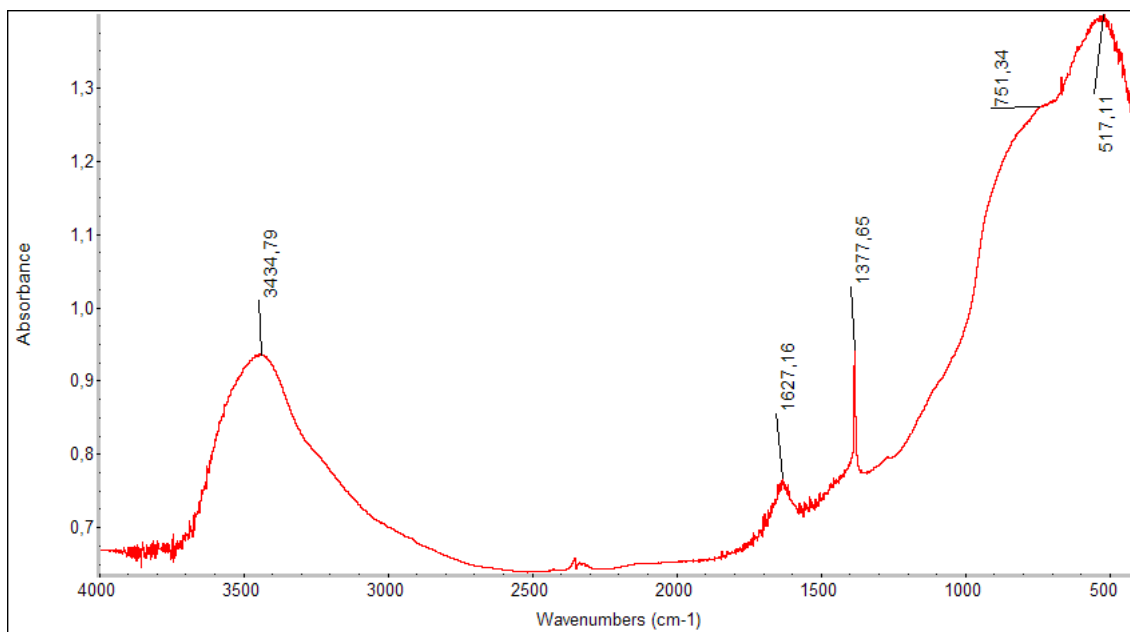
Všechny získané vzorky jsme proměřili na infračerveném spektrometru v KBr. V závorkách jsou uváděny hodnoty vlnových délek odpovídající daným pásům, které jsou vidět na jednotlivých obrázcích 9 - 11 na následujících stranách.

V infračerveném spektru produktu I (obrázek 9) byly identifikovány pásy pro valenční (3449 cm^{-1}) a deformační (1629 cm^{-1}) vibrace OH skupiny, dále pásy pro vibrace NO_3^- (1383 cm^{-1}) a Al-O ($755, 589$ a 456 cm^{-1}) skupiny.



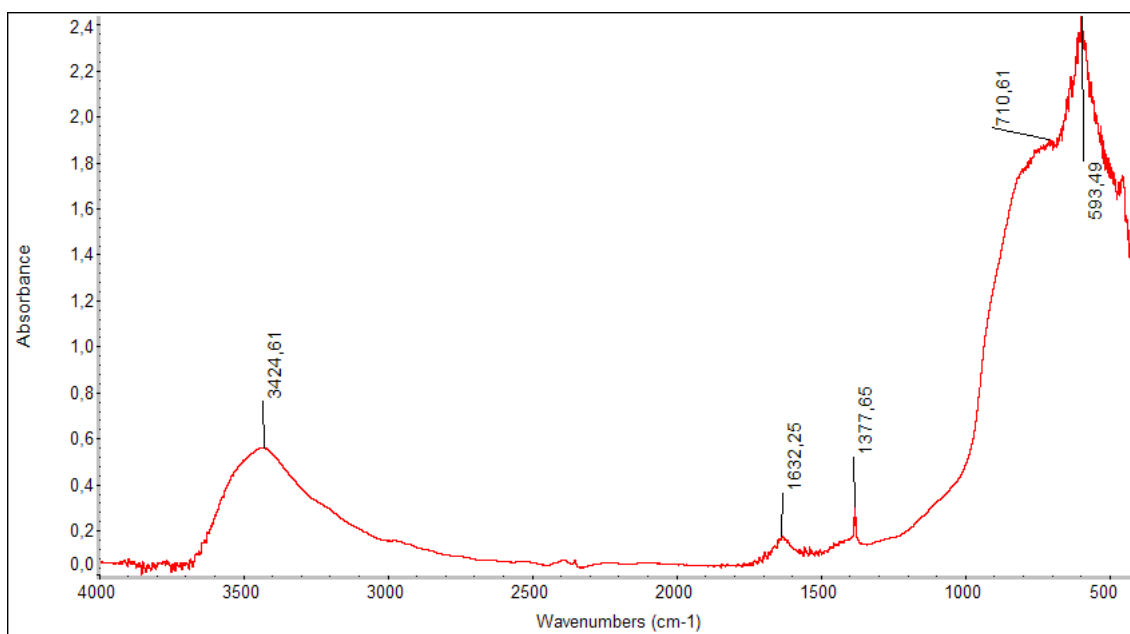
Obrázek 9: Infračervené spektrum produktu I

Pro vzorek II (obrázek 10 na další straně) pak byly zjištěny pásy ve shodných oblastech: valenční (3434 cm^{-1}) a deformační (1627 cm^{-1}) vibrace OH skupiny, vibrace skupin NO_3^- (1378 cm^{-1}) a Al-O (751 a 517 cm^{-1}).



Obrázek 10: Infračervené spektrum produktu II

Pro produkt III (obrázek 11) byly zjištěny pásy valenčních (3445 cm^{-1}) a deformačních (1632 cm^{-1}) vibrací OH skupiny, vibrací NO_3^- skupiny (1378 cm^{-1}), vibrací Al-O skupiny (711 a 593 cm^{-1}).



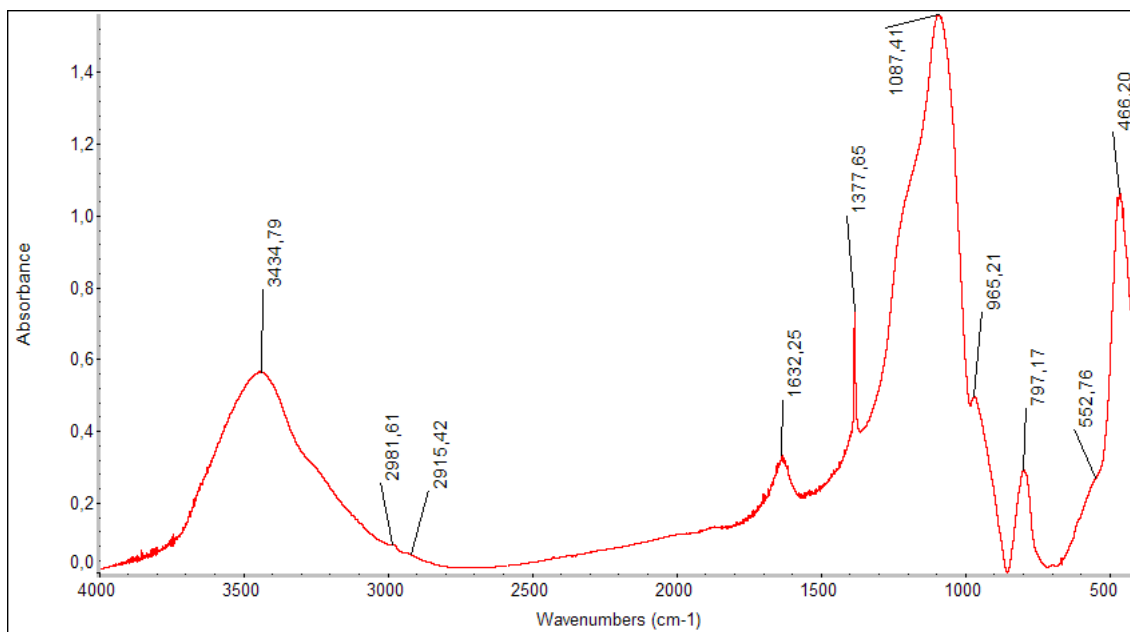
Obrázek 11: Infračervené spektrum produktu III

Dále byly odeslány vzorky všech získaných sloučenin do Ústavu jaderného výzkumu v Řeži. Zde měli pracovníci zjistit, zda jsou připravené materiály vhodné

pro záchyt radionuklidů, či nikoli. Bylo zjištěno, že připravené materiály nevykazují očekávané vlastnosti. Konkrétní experimentální data nebyla poskytnuta.

3. 4. 2 Impregnace SiO₂

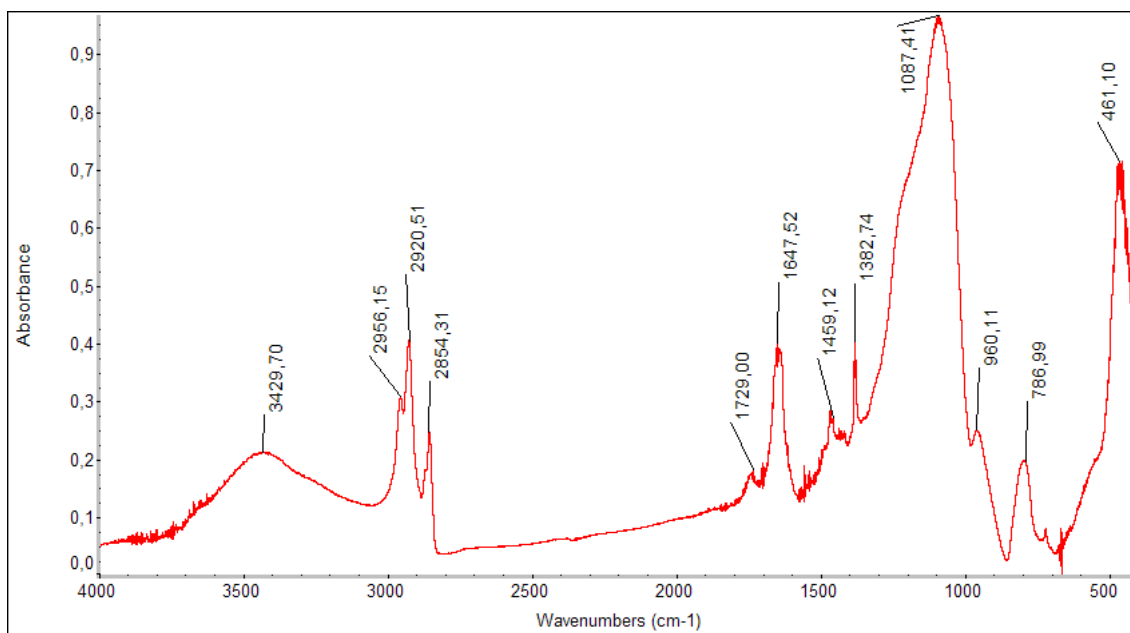
Po dokončení prvního kroku (reakce silikagelu se styrenem a divinylbenzenem) jsme pro kontrolu produktu provedli analýzu na infračerveném spektrometru. Ve sledované látce byly zjištěny pásy pro valenční vibrace OH skupiny (3435 cm⁻¹), valenční antisymetrické (2982 cm⁻¹) a symetrické (2915 cm⁻¹) vibrace CH₂ skupiny, vibrace C=C skupiny (1632 cm⁻¹), deformační vibrace CH₃ skupiny (1378 cm⁻¹), vibrace náležící původnímu silikagelu (1087, 965, 553 a 466 cm⁻¹) a vibrace benzylové skupiny (797 cm⁻¹). Spektrum je uvedeno na obrázku 12.



Obrázek 12: Infračervené spektrum meziproductu po prvním kroku

Obdobné měření jsme provedli i pro výsledný produkt **IV**. Získali jsme pásy valenčních vibrací OH skupiny (3430 cm⁻¹), valenčních antisymetrických (2956 a 2920 cm⁻¹) a symetrických (2854 cm⁻¹) vibrací pro CH₂ a CH₃ skupiny, vibrací pro karbonylovou (C=O) skupinu (1729 cm⁻¹), vibrací pro C=C skupinu (1648 cm⁻¹), deformačních vibrací pro CH₂ (1459 cm⁻¹) a CH₃ (1383 cm⁻¹) skupiny, vibrací pro silikagel (1087, 960, 487 a 461 cm⁻¹) a vibrací benzylové skupiny (780 cm⁻¹).

Z těchto výsledků je patrné, že ke všem skupinám uvedeným výše přibyla ještě karbonylová skupina C=O, která je typická pro přidávanou látku TODGA (obrázek 13).



Obrázek 13: Infračervené spektrum produktu IV

Průběžně byly též měřeny velikosti povrchů jednotlivých vzorků. Byla zjištěna velikost povrchu výchozího silikagelu a to 643,2 m²/g. Po druhém kroku (tj. po promytí) byl zjištěn povrch 304,7 m²/g. Výsledný vzorek IV vykazoval povrch o velikosti 2 m²/g.

Následně pak bylo provedeno měření záchytu ²²³Ra. Toto měření probíhalo na kolonce, kde byl vzorek IV použit jako sorbent. Na kolonku bylo nanášeno 200 μl aktivního roztoku. Následně probíhalo vymývání pomocí směsi 80 % methanolu a 20 % 0,7M kyseliny dusičné (v/v). Toto testování bylo prováděno při různém pH (pH 3 – 4, 7, 10 – 11). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 2 uvedené na následující straně.

Tabulka 2: Přehled výsledků měření záchytu ^{223}Ra na vzorku IV⁴

Měření	Aktivita [cps]		
	pH 3 - 4	pH 7	pH 10-11
Zásobní roztok	10327	6896	9183
Frakce 1	166	23	21
Frakce 2	668	76	20
Frakce 3	34	87	23
Frakce 4	70	877	496
Frakce 5	92	258	-
Frakce 6	218	283	-

Vzhledem k velmi zajímavým výsledkům z orientačního měření, bylo provedeno obdobné měření se směsí ^{226}Ra , Th a Ac. Měření bylo provedeno při pH 3 – 4. Na kolonku bylo nanášeno 100 μl aktivního roztoku. U jednotlivých frakcí proběhlo orientační měření aktivit na scintilačním detektoru. Výsledné hodnoty jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3: Přehled výsledků měření záchytu ^{226}Ra , Th, Ac na vzorku IV⁵

Měření	Aktivita [cps]
Zásobní roztok	13680
Frakce 1	3030
Frakce 2	288
Frakce 3	76
Frakce 4	92
Frakce 5	131
Frakce 6	126
Frakce 7	132
Frakce 8	119
Frakce 9	126
Frakce 10	169
Frakce 11	84
Frakce 12	80
Frakce 13	113
Frakce 14	1784

⁴ Objem zásobního roztoku byl 1,1 ml, první měření je po eluci aktivního roztoku, poslední patří kolonce, jednotlivé frakce odebírány po 1 ml. Není odečtena hodnota pozadí (ca 19 cps)

⁵ Objem zásobního roztoku byl 0,220 ml, první měření je po eluci aktivního roztoku, poslední patří kolonce, jednotlivé frakce odebírány po 0,5 ml. Není odečtena hodnota pozadí (ca 19 cps).

Diskuze

Jak již bylo dříve zmíněno, využití radionuklidů neustále roste a proto je potřeba zajistit, aby bylo možné i jejich bezpečné odstranění, eliminování či separace. Z tohoto důvodu a se záměrem připravit materiál vhodný k záchytu radionuklidů byly vyzkoušeny dvě metody, které mohly vést ke vzniku požadovaných materiálů.

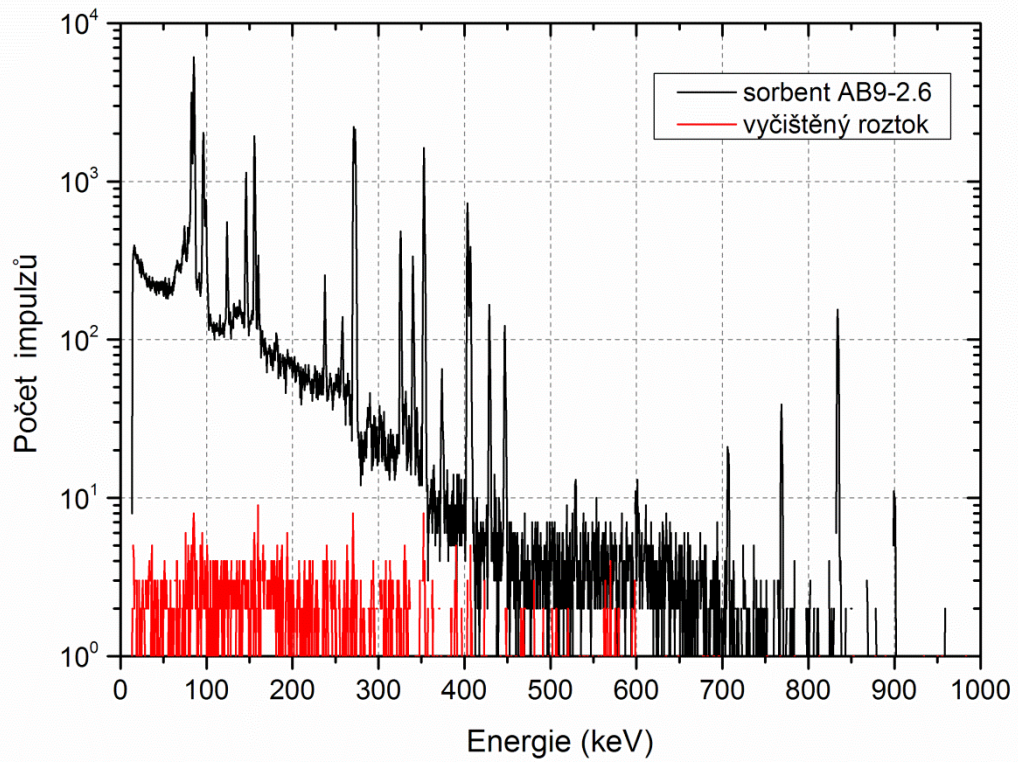
Hned první pokus, kdy jsme připravovali oxidy nanoporézního stříbra, nedopadl podle našich očekávání. Získané vzorky I, II a III jsou dle experimentů pro záchyt radionuklidů nevhodné. Tento neúspěch lze vysvětlit buďto nevhodnou volbou sorpčního materiálu z hlediska kovu nebo nevhodnými vlastnostmi z hlediska jeho formy.

Naopak vzorek IV, TODGA modifikovaný silikagel, při orientačních měřeních na scintilačním detektoru vykazoval schopnost záchytu radionuklidů a naznačil možnost jejich separace. Vzhledem k tomu, že v některých případech hodnoty aktivit v eluátu přesahují hodnotu aktivity pozadí (kolem 19 cps) nelze tvrdit, že by docházelo ke kompletní sorpci, nicméně průnikový profil naznačuje, že při optimalizované volbě podmínek by bylo možné dosáhnout vysoké míry záchytu. Výsledky podrobnějšího měření (tabulka 3) rovněž ukazují, že materiál IV vykazuje i určitou schopnost separace jednotlivých radionuklidů. Tato vlastnost, stejně jako optimalizace záchytových experimentů je však stále předmětem probíhajících experimentů.

Záchytové experimenty byly prováděny při různých hodnotách pH. Je nutné podotknout, že při měření v alkalické oblasti byl použit vodný roztok, který protékal kolonou velmi pomalu. Měření při kyselém a neutrálním pH a následné podrobnější měření probíhalo pro směs tvořenou kyselinou dusičnou a methanolem. Už vzhledem k rozdílnosti průtokových rychlostí nelze tyto experimenty mezi sebou plně srovnávat. Rozdíl je zjevně i ve speciaci sorbovaných radionuklidů a proto tyto experimenty lze hodnotit hlavně jednotlivě. Je zřejmé, že ve všech případech, byť rozdílnou rychlostí dochází k vychytání větší části radionuklidu z roztoku. Tento je potom ze sorbentu vymýván dalšími dávkami mobilní fáze.

V současné době probíhají následné, přesnější experimenty, které dovolí jednoznačně posoudit schopnosti záchytu a možnosti separace radionuklidů na připraveném materiálu. Vzorky jsou vyhodnocovány pomocí gamma spektroskopie, která poskytuje přesnější informace nejen o aktivitě ale i o radionuklidovém složení

měřených vzorků. Na obrázku 14 tak můžeme vidět rozdíl mezi aktivitou vyčištěného roztoku a aktivitou sorbentu. Vzhledem k aktivitě původního roztoku poklesla aktivita vyčištěného roztoku o tři řády.



Obrázek 14: Porovnání aktivity sorbentu a získaného eluátu

Závěr

Na základě literárních dat byly získány informace o možnostech separace radionuklidů z environmentálních a technologických vzorků. Hlavní metodou se v současné době zdá být možnost zachytu radionuklidů na různých jednodruhových i kompozitních materiálech. Nadějnými se ukazují pro tento účel i moderní nanomateriály.

Pro látky, u kterých se předpokládaly výhodné vlastnosti, byly studovány možnosti jejich přípravy a navržena experimentální uspořádání pro jejich přípravu. Připraveny a testovány byly dva základní materiály, nanoporézní stříbro a kompozitní materiál oxid křemičitý-kopolymer-TODGA.

Přestože sorbent na bázi nanoporézního stříbra byl připraven třemi metodami k získání odlišných vlastností, nebyly zachytové experimenty úspěšné. Připravený kompozitní materiál naopak dokázal zachytit studované radionuklidy a experimenty prokázaly možnosti jejich následného uvolnění z materiálu. Výsledky rovněž naznačily, že připravený materiál po určité optimalizaci zachytového/elučního procesu nabídne i možnost separace zachycených radionuklidů

Nezbytnou součástí výzkumu separace radionuklidů je co možná nejkomplexnější charakterizace sorpčních materiálů. Získané produkty byly charakterizovány infračervenou spektroskopií, u vzorku **IV** byla stanovena i velikost povrchu. Ke kompletní charakterizaci je však třeba doplnit řadu měření, například zjistit rozdělovací koeficient pro získaný sorbent/radionuklid, pomocí kterého bude moci být posouzena účinnost, s jakou tento materiál jednotlivé radionuklidy absorbuje a jaké jsou možnosti jejich separace a zpětného vymytí.

Připravené materiály a o nich získané experimentální informace jsou velmi dobrým podkladem k dalšímu studiu jejich vlastností a využitelnosti. Získané výsledky přispějí ke studiu vztahu mezi typem sorbentu a jeho účinností při zachytu radionuklidů, připravený kompozit **IV** může být v budoucnu rovněž základem pro technologický proces, ať již v popisovaném stavu či po nějaké strukturní modifikaci.

Citace

1. BARRETT E., JOYNER L., HALENDA P.: The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances: Computations from Nitrogen Isotherms. *The Volume and Area Distributions in Porous Substances*. 1951, č. 73, s. 373 - 380.
2. BÁRTA J.: *Radiační a fotochemická tvorba kovů a kovových oxidů*. Praha, 2010. Bakalářská práce. České vysoké učení technické. Vedoucí práce prof. Ing. Milan Pospíšil, DrSc..
3. FRANCIS A. J.: Microbial transformations of radioactive wastes and environmental restoration through bioremediation. *Journal of Alloys and Compounds*. 1994, č. 213/214, s. 226 – 231.
4. FRYXELL G., CAO G.: *Environmental Applications of Nanomaterials: Synthesis, Sorbents and Sensors*. Imperial College Press, London 2007. ISBN -13 978-1-86094-662-2.
5. OH G. H., PARK C. R.: Preparation and characteristics of rice-straw-based porous carbons with high adsorption capacity. *Fuel* 2001, č. 81, s. 327-336.
6. KAPOOR M., MUKHERJEE T.: Photochemical formation of copper nanoparticles in poly(N-vinylpyrrolidone). *Chemical Physics Letters*. 2003, č. 370, s. 83-87.
7. KVÍČALA J.: *Laboratorní technika organické chemie*. 1. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT Praha, Praha 2007. ISBN 978-80-7080-322-3.
8. LEŠETICKÝ L.: *Struktura látek: Atomové jádro*. 1. vyd., Karolinum, Praha 1992. ISBN 80-7066-569-6.
9. LON M.: Monomer Purification. In: *Macrogalleria* [online]. 2005 [cit. 2014-05-14]. Dostupné z: <http://pslc.ws/macrog/labnotes/monfilt.htm>.
10. LU G. Q., ZHAO X. S.: *Nanoporous materials: science and engineering*. United Kingdom: Imperial College Press, London 2004. ISBN 978-18-6094-210-5.
11. MALLICK W. S., WITCOMB M. J., SCURRELL M. S.: Polymer stabilized silver nanoparticles: A photochemical synthesis route. *Journal of materials science*. 2004, č. 39, s. 4459-4463.
12. MARHOL M.: *Měniče iontů: v chemii a radiochemii*. 1. vyd., Československá akademie věd, Brno 1976. ISBN 509-21-857.

13. MATĚJKA D.: Apatit, In: *Mineralogie pro školy: Apatit* [online]. Praha: Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy v Praze, 2003 [cit. 2014-04-28]. Dostupné z: <http://web.natur.cuni.cz/ugmnz/mineral/mineral/apatit.html>.
14. McMURRY J.: *Organická chemie*. 1. vyd., VUTIUM, Brno 2007. ISBN 978-80-7080-637-1.
15. ONISHI Y. a kol.: *Critical review: Radionuclide Transport, Sediment Transport, and Water Quality, Mathematical Modeling; and Radionuclide Adsorption/Desorption Mechanism*. National Technical information Service, Richland WA 1981.
16. OPEKAR F. a kol.: *Základní analytická chemie: pro studenty, pro něž analytická chemie není hlavním studijním oborem*. Karolinum, Praha 2003. ISBN 80-246-0553-8.
17. VESSMAN J. a kol.: Selectivity in analytical chemistry. *IUPAC*. 2001, roč. 73, č. 8, s. 1381–1386.
18. WANG Y. a kol.: Development of a New Generation of Waste Form for Entrapment and Immobilization of Highly Volatile and Soluble Radionuclides. *SANDIA REPORT*. 2010, č. 5910, s. 3-35
19. WREN J. C. a spol.: The Chemistry of Iodine in Containment. *Nuclear Technology*. 2000, č. 129, s. 297-325.
20. ZHANG A., KURAOKA E., KUMAGAI M.: Impregnation synthesis of a novel macroporous silica-based TODGA polymeric composite and its application in the adsorption of rare earths in nitric acid solution containing diethylenetriaminepentaacetic acid. *European Polymer Journal*. 2006, č. 43, s. 529 - 539.
21. ZHANG A. a spol.: Preparation of a Novel Macroporous Silica-based Diglycolamide Derivative-impregnated Polymeric Composite and its Adsorption Mechanism for Rare Earth Metal Ions. *Adsorption Science & Technology*. 2007, roč. 25, č. 5, s. 257-272.