

**Univerzita Karlova v Praze  
Přírodovědecká fakulta**

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Učitelství chemie a biologie



**Bc. Anna Bajzík**

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

Diplomová práce

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

Praha, 2016

**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.

Veškerá obrazová dokumentace je dílem autora, není-li uvedeno jinak.

V Praze dne

Anna Bajzíková

## Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala svému vedoucímu práce, panu docentu Smrčkovi, že se ujal vedení mé práce, přestože jsem ji vypracovávala na jiném pracovišti. Dále bych ráda poděkovala svému konzultantu, panu doktoru Kozempelovi, za poskytnuté rady a vedení. Mé díky také patří doktoru Vlčkovi za cenné připomínky během příprav materiálů, doktoru Bártovi za pomoc při měření a vyhodnocování termogravimetrie a za provedení měření povrchů. Můj dík též patří mým kolegům a kolegyním za podnětné diskuze a asistenci při provádění experimentů. Rovněž děkuji své rodině a všem mým blízkým zejména ze psychickou podporu, bez které bych se neobešla.

## Abstrakt

<b>Název práce:</b>	<b>Příprava porézních materiálů pro záchyt radionuklidů</b>
<b>Autor:</b>	Bc. Anna Bajzíková
<b>Obor:</b>	Učitelství chemie a biologie
<b>Typ práce:</b>	Diplomová
<b>Ústav:</b>	Katedra učitelství a didaktiky chemie, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy v Praze
<b>Vypracováno:</b>	Katedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, České vysoké učení technické v Praze
<b>Vedoucí práce:</b>	Doc. Ing. Stanislav Smrček, CSc.
<b>Konzultant:</b>	RNDr. Ján Kozempel, Ph.D.

### Abstrakt:

Využití radionuklidů neustále stoupá a s ním stoupá i množství radioaktivního odpadu, který je nutné dále zpracovat. Práce je zaměřena na přípravu, charakterizaci a testování porézních materiálů, u kterých je pravděpodobné využití při zpracování tohoto odpadu. Byly připraveny a charakterizovány materiály na bázi silikagelu a zirkonia s upraveným povrchem. K úpravě jejich povrchů byl použit styren s divinylbenzenem, polyakrylonitril či diglykolamidy v různých vzájemných uspořádáních těchto látek. Dále byly testovány materiály vycházející z hydroxyapatitu a jeho modifikací. U připravených materiálů byla testována sorpce radionuklidů jak při průtoku kolonou, tak při statických experimentech – pro  $^{227}\text{Ac}$  a jeho dceřiné nuklidy přímo v naší laboratoři, pro  $^{87}\text{Sr}$ ,  $^{152}\text{Eu}$  a  $^{137}\text{Cs}$  v laboratořích Ústavu jaderného výzkumu v Řeži.

### Klíčová slova:

radionuklidy, porézní materiály, záchyt radionuklidů

## Abstract

<b>Title:</b>	<b>The Preparation of Porous Materials for Radionuclide Capture</b>
<b>Author:</b>	Bc. Anna Bajzíkuvá
<b>Curriculum:</b>	Teaching of Chemistry and Biology for Secondary Schools
<b>Type of thesis:</b>	Master's
<b>Department:</b>	Department of Teaching and Didactics of Chemistry, Faculty of Science, Charles University in Prague
<b>Elaborated:</b>	Department of Nuclear Chemistry, Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Czech Technical University in Prague
<b>Advisor:</b>	Doc. Ing. Stanislav Smrček, CSc.
<b>Consultant:</b>	RNDr. Ján Kozempel, Ph.D.

### Abstract:

The use of radionuclides is still increasing and with it also increases the amount of radioactive waste and this waste have to be processed. This thesis is focused on the preparation, characterization and testing of porous materials which could be used for the process of this waste. There were prepared and characterized materials based on silica and zirconia with a modified surface. For the modification were used styren with divinilbenzene, polyacrylonitrile and diglycolamides at different configurations of these materials. Furthermore, there were prepared materials based on hydroxyapatite and its modifications. Prepared sorbents were tested for radionuclide capture – flow through the column and also in the static experiments. The capture of  $^{227}\text{Ac}$  and its daughter's radionuclides were tested in our laboratory, the capture of  $^{87}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{152}\text{Eu}$  in laboratory of Ústav jaderného výzkumu in Řež.

### Key words

radionuclides, porous materials, radionuclide capture

## Seznam zkratek

<b>AEM</b>	$^{227}\text{Ac}$ v rovnováze s dceřinými produkty
<b>AIBN</b>	2,2'-azobis(2-methylpropionitril) = azobisisobutyronitril
<b>ATR</b>	metoda zeslabeného úplného odrazu (Attenuated Total Reflectance)
<b>BSE</b>	detektor odražených elektronů (Back-scatter Detector)
<b>DCM</b>	dichlormethan
<b>DGA</b>	diglykolamid
<b>DMF</b>	dimethylformamid
<b>DMSO</b>	dimethylsulfoxid
<b>dTG</b>	diferenciální termogravimetrie
<b>DVB</b>	divinylbenzen
<b>EC</b>	extrakční chromatografie
<b>EZ</b>	elektronový záchyt
<b>FT-IR</b>	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
<b>HAp</b>	hydroxyapatit
<b>HPLC</b>	vysokoučinná kapalinová chromatografie (High Performance Liquid Chromatography)
<b>LET</b>	lineární přenos energie (Linear Energy Transfer)
<b>IČ</b>	infračervená spektroskopie
<b>isoTODGA</b>	<i>N,N,N',N'</i> -tetraisooktyldiglykolamid
<b>MIR</b>	střední infračervená oblast (Middle Infrared Spectroscopy)
<b>PAN</b>	polyakrylonitril
<b>PEX</b>	pevné extrakční činidlo, pevný extrahent
<b>PVP</b>	polyvinylpyrrolidon
<b>PS</b>	polystyren
<b>RVO</b>	rotační vakuová odparka
<b>SBF</b>	syntetizované tělní tekutiny (Synthetic Body Fluids)

<b>SCE</b>	nasyčená kalomelová elektroda (Saturated Calomel Electrode)
<b>SE</b>	detektor sekundárních elektronů (Secondary Electron Detector)
<b>SEM</b>	skenovací (rastrovací) elektronový mikroskop (Scanning Electron Microscope)
<b>SXT</b>	rentgenové rozptylové metody (X-ray scattering)
<b>TEM</b>	transmisní elektronová mikroskopie
<b>TODGA</b>	<i>N,N,N',N'</i> -tetraoktyldiglykolamid
<b>RVP G</b>	Rámcový vzdělávací program pro gymnázia
<b>RVP ZV</b>	Rámcový vzdělávací program pro základní vzdělávání

## Obsah

1 Úvod .....	10
1.1 Cíle práce.....	11
2 Teoretická část .....	12
2.1 Záchyt radionuklidů .....	12
2.1.1 Metody záchytu .....	12
2.1.2 Kapalinová extrakce .....	12
2.1.3 Extrakční chromatografie .....	14
2.1.4 Příprava pevných extrakčních činidel .....	15
2.2 Porézní materiály .....	16
2.2.1 <i>N,N,N',N'</i> -tetraoktyldiglykolamid .....	18
2.2.2 Polyakrylonitril .....	19
2.2.3 SiO <sub>2</sub> s upraveným povrchem.....	21
2.2.4 ZrO <sub>2</sub> s upraveným povrchem .....	22
2.2.5 Hydroxyapatity.....	23
2.3 Vybrané radionuklidy.....	24
2.3.1 <sup>227</sup> Ac, <sup>227</sup> Th a <sup>223</sup> Ra .....	25
2.3.2 <sup>85</sup> Sr .....	26
2.3.3 <sup>152</sup> Eu .....	26
2.3.4 <sup>137</sup> Cs.....	27
2.3.5 Souhrn vlastností radionuklidů.....	27
3 Použité materiály a metody.....	29
3.1 Chemikálie.....	29



3.2 Použité přístroje.....	29
4 Praktická část .....	32
4.1 Příprava materiálů .....	32
4.1.1 SiO <sub>2</sub> s upraveným povrchem.....	32
4.1.2 ZrO <sub>2</sub> s upraveným povrchem .....	33
4.1.3 Hydroxyapatit a jeho modifikace.....	33
4.2 Charakterizace materiálů.....	34
4.2.1 Infračervená spektroskopie .....	34
4.2.2 Termická analýza .....	36
4.2.3 Velikost povrchů .....	40
4.2.4 Skenovací elektronový mikroskop .....	41
4.3 Sorpční vlastnosti.....	42
4.3.1 Průtokové experimenty .....	42
4.3.2 Statické experimenty .....	43
4.3.3 Separační testy pomocí HPLC .....	48
4.3.4 Separace radionuklidů pomocí papírové chromatografie .....	52
5 Diskuze .....	56
6 Závěr.....	58
Didaktické využití.....	60
Použité zdroje .....	62
Přílohy .....	I

## 1 Úvod

Využití radionuklidů v současné době představuje nenahraditelnou součást různých odvětví lidské činnosti. Své uplatnění našly nejen v zisku energie v jaderných elektrárnách, ale též v lékařství, kde na nich závisí obor nukleární medicíny a to jak po diagnostické stránce ( $^{99m}\text{Tc}$ ,  $^{18}\text{F}$ ,  $^{131}\text{I}$  a další), tak po té terapeutické ( $^{131}\text{I}$ ,  $^{90}\text{Y}$ ,  $^{89}\text{Sr}$ ) [1]. Nejen z těchto důvodů jsou radionuklidy nedílnou součástí výzkumu a vývoje v různých vědeckých odvětvích. Veškeré jejich využití je podřízeno atomovému zákonu a vyhláškám ve znění prováděcích předpisů a příslušných novel. Úřady jako Státní úřad pro jadernou bezpečnost (SÚJB), Státní úřad radiační ochrany (SÚRO), Státní ústav jaderné, chemické a biologické ochrany (SUJCHBO) či Státní úřad pro kontrolu léčiv (SÚKL), jejichž cílem je pomocí právních předpisů zamezit neoprávněnému užívání či dokonce zneužití radionuklidů a jejich uvolňování do životního prostředí, mají funkci dohledovou a kontrolní.

Všechny aplikace radionuklidů jsou však zatíženy produkcí radioaktivních odpadů a uvolňováním radionuklidů do životního prostředí. Tento odpad pochází zejména z palivového cyklu jaderných elektráren a zpracování jaderného paliva. Zanedbatelný není ani příspěvek uvolněných radionuklidů z klinik nukleární medicíny, kde využití radiofarmak neustále roste.

Tento odpad je dle platných předpisů, např. [2], ukládán na speciální skládky, kde geologické podloží zabraňuje úniku radionuklidů do okolního prostředí. Avšak dříve než je odpad uložen, musí dojít k zakoncentrování velkých objemů. Tato problematika je dlouhodobě předmětem výzkumu mnohých pracovišť, která se snaží vyvinout různé sorpční materiály a technologické postupy. V poslední době se jako nejvhodnější jeví záchyt radionuklidů z vodných roztoků na pevnou fázi. Jako adsorbent je využíván filtr z nerozpustného materiálu (porézní materiál, granulát či kompozitní materiál). Z těchto důvodů je testována celá řada sorpčních materiálů, které často vedle záchytu radionuklidů umožňují i jejich separaci, čehož lze využít například ke stanovení radionuklidové čistoty.

Sorpční materiály je nutné před jejich případným uvedením do praxe náležitě otestovat a charakterizovat. Mezi důležité vlastnosti patří vedle snadné a finančně nenáročné

přípravy také mechanická a radiační odolnost, záchyt požadovaných radionuklidů, chemická stálost či případná regenerace. Cílem je tedy vyvinout sorbent s ohledem na využitelnost, bezpečnostní rizika i ekonomický benefit.

### 1.1 Cíle práce

Diplomová práce navazuje svým tématem i obsahem na práci bakalářskou. Rozvíjí ji jak v oblasti teoretické, tak v oblasti praktické. Cíle, které byly stanoveny před samotným zahájením samotné práce lze shrnout do těchto několika bodů:

1. provést literární rešerši týkající se záchytu radionuklidů, k němu vhodných materiálů a radionuklidů využitých v praktické části;
2. připravit porézní materiály pro záchyt radionuklidů;
3. charakterizovat připravené materiály a otestovat jejich sorpční vlastnosti;
4. zhodnotit vhodnost připravených materiálů pro záchyt radionuklidů.

## 2 Teoretická část

### 2.1 Záchyt radionuklidů

Na možnosti záchytu radionuklidů je potřeba nahlížet z různých hledisek. Jedním z nich je, jakým chemickým způsobem dochází k tomuto záchytu. Toto je důležité nejen z hlediska záchytu různých typů nuklidů, ale též z hlediska jejich separace (zisk čistého radionuklidu – např. eluce čistého  $^{223}\text{Ra}$  z  $^{227}\text{Ac}/^{227}\text{Th}/^{223}\text{Ra}$  generátoru, viz dále). Druhým důležitým hlediskem pak je samotný mechanismus záchytu a jeho účinnost. Oběma hledisky se zabývají následující kapitoly.

#### 2.1.1 Metody záchytu

Dle [3] lze rozdělit metody záchytu radionuklidů do tří hlavních skupin. První z nich je spolusrážení – pokud je v roztoku přítomno dva a více typů iontů, mohou na základě vlastností výchozích látek vznikat nové nerozpustné sloučeniny. Tento postup lze využít například při přípravě hydroxyapatitu (HAp) značeného  $^{223}\text{Ra}$ . [4]

Druhým možným způsobem je tvorba komplexů s ligandy přítomnými v roztoku. Mezi tyto reakce patří zejména reakce hydrolytické, kdy dochází k interakci  $-\text{OH}$  skupiny ligandu a centrálního atomu, který je tvořen iontem radionuklidu. Tyto komplexy často vykazují vysokou míru stability.[3]

Třetím způsobem záchytu radionuklidů je iontová výměna. Při té dochází k výměně iontu radioaktivního prvku za jiný iont se stejným nábojem. Nejčastěji se radioaktivní ionty nachází ve vodném roztoku, který je v kontaktu s pevným sorbentem. Sorbent může být například organická látka (polymer, kopolymer), která není rozpustná ve vodě. Zároveň však sorbent musí obsahovat ionty (zejména kationty), které mohou být zaměněny za ionty z roztoku. [3, 5]

#### 2.1.2 Kapalinová extrakce

Podle [6, 7] patří kapalinová extrakce mezi nejčastěji využívané způsoby separace a koncentrování radioaktivních látek. Při extrakci dochází k rozdělení rozpuštěné látky

mezi dvě vzájemně nemísitelné kapaliny, které vytváří fázové rozhraní. Extrakce z kapaliny do kapaliny je tedy takový přechod rozpuštěné látky z jedné fáze do druhé, kdy je přechod dán různou rozpustností této látky v obou fázích. Jednou fází bývá zpravidla vodný roztok, druhou pak organické rozpouštědlo. [6]

Jestliže má rozpuštěná látka v obou fázích stejnou molekulovou hmotnost (látka je ve stejné formě v obou fázích), platí při ustavení rovnováhy Nernstův rozdělovací zákon – poměr koncentrací rozpuštěné látky v obou fázích je při dané teplotě konstantní. Tento zákon předpokládá dokonalou nemísitelnost kapalných fází a nulovou interakci rozpuštěné látky s prostředím. Pro rozpuštěnou látku B, která se rozděluje mezi vodnou (*aq*) a organickou (*org*) fází, tedy platí vztah (1):

$$(B)_{aq} \leftrightarrow (B)_{org} \quad K_D = \frac{[B]_{org}}{[B]_{aq}} \quad (1)$$

kde  $K_D$  značí Nernstův rozdělovací koeficient, který je nezávislý na celkové koncentraci rozpuštěné látky. [6]

Vzhledem k tomu, že v reálných podmínkách nemůže být zaručeno splnění výše uvedených předpokladů, byl zaveden rozdělovací poměr  $D$ , který lépe vyhovuje praktickému využití. Ten je definován (2) jako poměr celkové analytické koncentrace látky B v organické fázi ( $C_{B,org}$ ) k celkové analytické koncentraci látky B ve vodné fázi ( $C_{B,aq}$ ). [8]

$$D = \frac{C_{B,org}}{C_{B,aq}} \quad (2)$$

Stupeň (procento) extrakce  $E$ , tedy frakci vyextrahované látky, pak lze vyjádřit vztahem (3), který vyjadřuje účinnost separace a její selektivitu ( $V_{aq}$  – objem vodné fáze,  $V_{org}$  – objem organické fáze).

$$E = \frac{100 \cdot D}{D + \frac{V_{aq}}{V_{org}}} \quad (3)$$

### 2.1.3 Extrakční chromatografie

Dalším možným způsobem záchytu radionuklidů je podle [6] extrakční chromatografie (EC). Při chromatografii probíhá rozdělení směsi látek na základě postupného ustavování fázových rovnováh jednotlivých složek dělené směsi mezi dvě nemísitelné fáze, které jsou vůči sobě relativně v pohybu. Podle skupenství mobilní (pohyblivé) a stacionární (nepohyblivé) fáze můžeme chromatografii dělit na různé typy. U extrakční chromatografie slouží jako stacionární fáze organické činidlo zakotvené na pevném hydrofobním nosiči (pevné extrakční činidlo, pevný extrahent, PEX). Mobilní fází pak je vodný roztok elektrolytu. Toto uspořádání je výhodné, jelikož lze snadno měnit pH, koncentraci či složení elektrolytu. [9]

Experimentálně lze EC s pevnou stacionární fází uspořádat několika způsoby: na papíře, na tenké vrstvě či na koloně, což je asi nejrozšířenější způsob. Při posledním uvedeném uspořádání tvoří PEX se zabudovanou organickou aktivní složkou sloupec v koloně a vodný roztok s dělenou směsí protéká touto kolonou. Rychlost průtoku je ovlivněna velikostí částic, které tvoří kolonu. Je tedy nutné najít optimální velikost těchto částic. Předností EC je schopnost oddělit i velmi chemicky blízké prvky a to díky dynamickému a opakovanému ustavování rovnováh. Výhodou při práci s radioaktivními látkami je malá spotřeba činidel, jednoduchost aparatury a to, že není potřeba oddělovat dvě kapalně fáze jako v případě kapalinové extrakce. Omezením může být kapacita sorpčního materiálu a potřeba dostatečně rychlé kinetiky přechodu látky z jedné fáze do druhé, aby došlo k ustavení rovnováhy. [9, 10]

Ve statickém systému kapalina-kapalina lze z výsledků extrakce odhadnout hodnotu rozdělovacího poměru  $D$ , který je dán vztahem (4), kde  $V_{el}$  je eluční (retenční) objem,  $V_0$  objem mobilní fáze na koloně (volný objem kolony) a  $V_{org}$  je objem organické fáze v koloně. [7]

$$D = \frac{V_{el} - V_0}{V_{org}} \quad (4)$$

Pro EC s pevnou stacionární fází a alespoň jedním typem radionuklidu v rozdělované směsi (původně je tedy radionuklid přítomen pouze v kapalně fázi) se místo rozdělovacího poměru stanovuje hmotnostní rozdělovací koeficient  $D_g$  (5), v zahraniční literatuře značen  $D_w$ . [11]

$$D_g = \frac{A_0 - A}{A} \cdot \frac{V}{m} \text{ [ml/g]} \quad (5)$$

Tento koeficient se vypočítá z výsledků statického experimentu, kdy je PEX se zabudovaným organickým činidlem (hmotnost  $m$ , [ $m$ ] = g) dostatečně dlouhou dobu v kontaktu s kapalnou fází (objem  $V$ , [ $V$ ] = ml).  $A_0$  pak značí relativní aktivitu kapalně fáze na počátku experimentu,  $A$  relativní aktivitu kapalně fáze po kontaktu s pevnou fází, obě hodnoty jsou korigované na pozadí. [11]

#### 2.1.4 Příprava pevných extrakčních činidel

Nosiče stacionární fáze, mezi které patří jak organické tak anorganické látky, můžeme rozdělit na dvě velké skupiny. Do první skupiny patří sloučeniny s velkým počtem –OH skupin na svém povrchu (křemelina, silikagel, alumina, sklo či celulóza), díky čemuž jsou dobře smáčlivé vodou. Ke zvýšení schopnosti zachytu organické nepolární fáze se využívá úpravy povrchu hydrofobizací (např. dichlordimethylsilanem). Tím se jednak sníží počet –OH skupin na povrchu nosiče, ale též možnost nežádoucí iontové výměny mezi nosičem a mobilní fází. Nevýhodou může být zmenšení měrného povrchu nosiče. Druhou skupinou jsou pak látky hydrofobní, které není potřeba jakkoli upravovat (polyethylen, teflon, kopolymery polystyrenu a divinylbenzenu, etc.). [66] Kombinací těchto materiálů lze připravit nosiče, které budou mít vlastnosti obou skupin.

Podle [10] by měl ideální nosič splňovat následující kritéria:

1. dobrá smáčlivost stacionární fází, stacionární fáze nesmí být vymývána mobilní fází;
2. chemická inertnost vůči stacionární i mobilní fázi (nesmí docházet k interakci s dělenou směsí);

3. radiační odolnost, pokud je využíván v radiochemii;
4. zrnitost - jednotlivé částice by měly být ideálně kulového tvaru a co nejvíce identické, aby mohlo být reprodukováno plnění kolony;
5. dostatečná velikost měrného povrchu, velikost pórů by měla být v úzkém intervalu;
6. optimální velikost jednotlivých částic (zrnitost), aby nekladl příliš velký či příliš malý hydrodynamický odpor mobilní fázi;
7. dostatečně velká mechanická odolnost;
8. cenová dostupnost.

V dostupné literatuře [12] se setkáme se třemi možnými způsoby přípravy PEXů, v nichž je extrakční činidlo zachycováno odlišnými mechanismy. První způsob spočívá v impregnaci extrakčního činidla na povrch či do pórů inertního nosiče. Výhodou je snadnost a rychlost přípravy tohoto PEXu. [12]

Druhým způsobem vznikají PEXy nazývané Levextrel resin, které jsou připraveny smícháním extrakčního činidla s monomerem (např. styren) a jeho následnou polymerizací v přítomnosti síťovacího činidla (DVB). Při polymerizaci dochází k pevnému propojení nosiče a extrakčního činidla. [13, 14]

Třetí možností přípravy PEXu je pak rozpuštění polymeru, přimíchání extrakčního činidla a opětovná koagulace polymeru za vzniku granulí PEXu. Extrakční činidlo je tedy zachyceno při koagulaci v síti polymeru. Pojícím polymerem může být například polyakrylonitril (PAN). [15, 16]

## 2.2 Porézní materiály

Mezi porézní materiály patří látky s velkým povrchem, který je dán přítomností pórů ve struktuře těchto látek. Nejdůležitějším znakem je velikost a hustota pórů. Podle velikosti dělíme póry na mikropóry (menší než 2 nm [17, 18]), mesopóry (s šířkou 2 až 50 nm [18, 19]) a makropóry (více než 50 nm v průměru [18, 20]). Jako nanoporézní materiály pak označujeme látky, v nichž jsou póry s průměrem menším než 100 nm [18].



Dále můžeme dělit póry podle jejich tvaru (cylindrické, sférické a štěrbinové) či podle jejich vztahu k okolí materiálu (otevřené – spojené s okolím, uzavřené – od okolí izolované) [18].

Mezi základní charakteristiky každého porézního materiálu patří tvar a velikost pórů, jejich vzájemná propojenost a schopnost adsorpce. K určení tohoto je využívána řada metod jako je adsorpční porozimetrie, rentgenové zobrazovací metody (TXS) či transmisní elektronová mikroskopie (TEM). [21] Obecně platí, že čím větší je specifický povrch sorbentu, tím větší je schopnost adsorpce, což je vlastnost, která je u porézních materiálů vyžadována především.

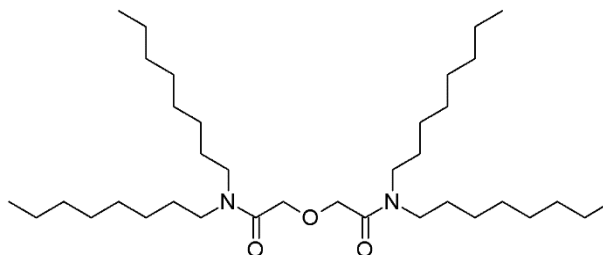
Adsorpční porozimetrie je založena na adsorpci inertního plynu ( $N_2$ , Ar) pomocí tenké vrstvy zkoumaného materiálu. Druhou možností je využití kapaliny (toluen, heptan) místo plynu. V obou případech je změřen objem činidla (plynu, kapaliny), který je zkoumaný materiál schopen zadržet. Tento objem je vztažen na hmotnost vzorku a následně porovnán se standardem. Nevýhodou této metody je, že plyn (kapalina) se dostane pouze k otevřeným pórům, ale už ne k uzavřeným. Není tedy využita plná kapacita porézního materiálu. Pomocí této metody též zjistíme pouze adsorpční povrch materiálu a ne velikost jednotlivých pórů. [21, 22]

TXS jsou vhodné pro zjištění průměrné velikosti pórů a jejich rozložení. Tato metoda je založena na interakci rentgenového záření s elektrony atomů ve struktuře zkoumané látky. Interferencí rentgenového záření vzniká difrakční obrazec, jehož studium vede ke zjištění krystalické struktury vzorku a jeho mikrostruktury ve 3D (např. tvar a rozložení pórů). Kvůli své nízké citlivosti není metoda využitelná pro tenké vrstvy materiálu. [21, 23]

Při elektronové transmisní mikroskopii dopadá na tenkou vrstvu zkoumaného vzorku nepohyblivý svazek elektronů. Následně dochází k detekci elektronů prošlých vzorkem. Tím je získán obraz, ze kterého lze určit přibližnou velikost pórů a jejich rozložení. Hodnoty však nelze pokládat za přesné, pokud nejsou podloženy jinou metodou (např. TXF). [21, 24]

### 2.2.1 *N,N,N',N'*-tetraoktyldiglykolamid

*N,N,N',N'*-tetraoktyl-3-oxapentan-1,5-diglykolamid (TODGA, **Obr. 1**) patří mezi diamidy schopné vytvářet tři vazby. Tato vlastnost je dána přítomností tří atomů kyslíku mezi dvěma atomy dusíku.



**Obr. 1:** Struktura *N,N,N',N'*-tetraoktyldiglykolamidu

Vazby vznikají mezi atomy kyslíku a příslušným trojvazným kovem. Díky tomuto TODGA vytváří koordinační struktury podobné makrocyclickým ligandům [25]. Délka uhlíkových řetězců vázaných na atomy dusíku zapříčiňuje hydrofobní povahu tohoto diglykolamidu (DGA). Obě z těchto vlastností vykazuje širší spektrum DGA, avšak právě TODGA má dostatečně lipofilní povahu, což ji činí slibným extrakčním činidlem lanthanoidů a aktinoidů [26, 27]. Ty se na TODGA váží právě díky své trojvazné povaze [28]. V přítomnosti  $\text{NO}_3^-$  iontů probíhá adsorpční reakce mezi TODGA a trojvazným kovem ( $M$ ) podle reakce (6) [29]:



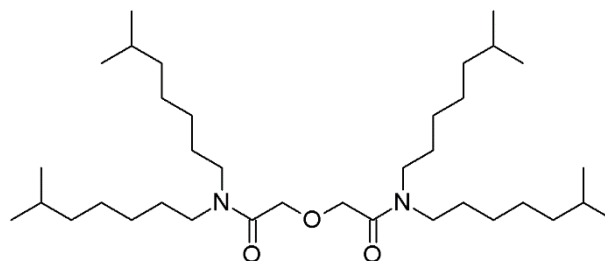
Dle dostupné literatury jsou DGA rozpustné v alifatických rozpouštědlech (*n*-hexan, pentan, petrolether [30], *n*-dodekan [31, 32]) či ve směsích těchto uhlovodíků (např.  $\text{C}_{10} : \text{C}_{11} : \text{C}_{12} : \text{C}_{13} = 18 : 33 : 28 : 19$ ) [30, 33].

Obou výše popsaných vlastností DGA využívá papírová chromatografie. Příprava pevné fáze pro může probíhat následovně: nejprve se připraví impregnační roztok TODGA (rozpuštědlo např. *n*-hexan, koncentrace v rozmezí 0,1 – 10 % w/w), ten je nanesen na chromatografický papír Whatman-1, následně se nechá odpařit rozpouštědlo

za laboratorní či zvýšené teploty (například 50 °C) [30, 34]. Směs  $^{227}\text{Ac}/^{227}\text{Th}/^{223}\text{Ra}/^{211}\text{Pb}$  v  $\text{HNO}_3$  se při využití této pevné fáze dělí tak, že thorium zůstává na startu, aktinium má retenční faktor cca 0,2, olovo cca 0,7 a radium cca 0,9. Dělení této směsi má význam při kontrole čistoty eluátů  $^{223}\text{Ra}$  [30, 34].

Využití nachází TODGA též při separaci radionuklidů na koloně, kde je TODGA součástí sorbentu. Jedna z možností přípravy sorbentu je tato: zředěný roztok TODGA a acetonu v poměru 1:1 je nanesen na ekvivalentní množství Chromosorbu® W či Amberchromu® CG161 (obě látky jsou na bázi silikagelu), po odpaření rozpouštědla je sorbent připraven [26–28]. Tato pevná fáze je využívána pro záchyt lanthanoidů i aktinoidů a jejich dceřiných nuklidů [26–28]. Další metodou přípravy sorbentu pro separaci s využitím TODGA se zabývá kapitola 2.2.3.

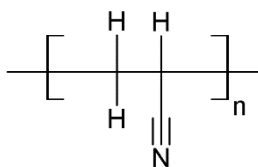
*N,N,N',N'*-tetra(isooktyl)diglykolamid (isoTODGA, Obr. 2) je DGA s rozvětvenými uhlovodíkovými řetězci. Jeho vlastnosti jsou velmi podobné TODGA.



Obr. 2: Struktura *N,N,N',N'*-tetra(isooktyl)diglykolamidu

### 2.2.2 Polyakrylonitril

Polyakrylonitril (PAN) je polymer tvořený monomerními jednotkami znázorněnými na Obr. 3. Mezi jeho důležité vlastnosti patří relativní pevnost a termostabilita vláken, stejně jako rezistence vůči mnohým rozpouštědlům a mikroorganismům. Vláknina PANu jsou v poslední době využívána jako prekurzory pro výrobu uhlíkových vláken. [35, 36]



Obr. 3: Polyakrylonitril

PAN je rozpustný v polárních rozpouštědlech jako jsou dimethylsulfoxid (DMSO) či dimethylformamid (DMF). Dále je tento polymer rozpustný v koncentrované kyselině sírové či kyselině dusičné a v koncentrovaných roztocích anorganických solí (ZnCl<sub>2</sub>, NaSCN, LiBr). Pro chemickou praxi jsou vedle homopolymeru využívány též jeho kopolymery. [19, 20]

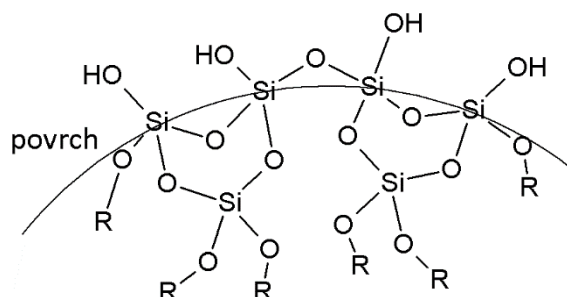
Hlavní nevýhodou použití aktivních složek spočívá v tom, že povrch sorbentu je vzhledem k jeho hmotě poměrně malý a mechanická stabilita neodpovídá potřebám pro využití v kolonách. Proto je výhodnější využívat PAN nebo některý z jeho kopolymerů jako matrici, v níž je aktivní látka jemně rozptýlena, čímž se zvětší její povrch a zlepší mechanické vlastnosti. Matrice musí být propustná pro sorbované látky. PAN je jako matrice výhodný především díky snadné manipulaci, univerzálnosti a nízké ceně používaných surovin. Sráží se ve vodném prostředí, velikost pórů a rychlost srážení lze řídit teplotou srážecí lázně (pod 70°C), koncentrací PANu v rozpouštědle (min. 40 %, výhodně 85 %) či koncentrací rozpouštědla ve srážecí lázni. Matrice z PANu a jeho kopolymerů jsou nehydrofilní, jsou propustné pro vodné roztoky a své vlastnosti neztrácí ani po vysušení. [37]

Matrice tvořená PANem či jeho kopolymery je výhodná pro svou chemickou i radiační stálost. Při adsorbované dávce 100 kGy nedošlo k mechanickému poškození vláken PANu. V roztoku o kyselém pH není pozorován vliv ionizujícího záření. V zásaditém roztoku sice dochází k hydrolýze PANu, ta je však menší než u stejného neozařovaného vzorku. Pro ozařování částicemi s vysokým lineárním přenosem energie (LET, např. α-částice) mohou být důsledky jiné. [37, 38]

### 2.2.3 SiO<sub>2</sub> s upraveným povrchem

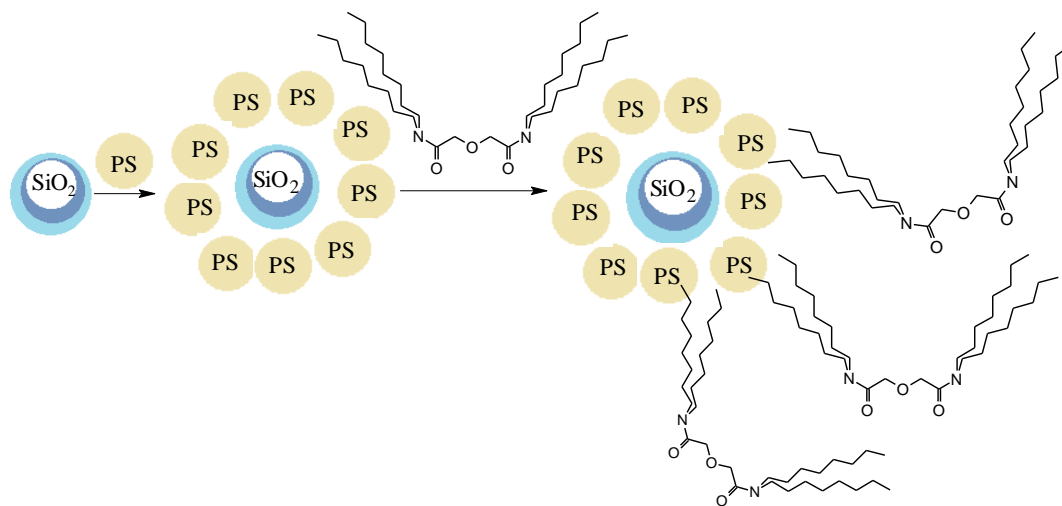
Porézní materiály na bázi oxidu křemičitého vykazují rychlou sorpci, eluční kinetiku či mechanickou pevnost. Též jsou odolné vůči změnám teploty a  $\gamma$ -záření. To je činí slibným základem sorpčních materiálů. [39]

Silikagel patří mezi anorganické polymery, které neobsahují ve svém řetězci atomy uhlíku [17]. Na **Obr. 4** je schematicky znázorněna jeho struktura s vyznačeným povrchem. Hydroxyskupiny na povrchu umožňují vznik vazeb s různými reakčními činidly [40].



**Obr. 4:** Schéma struktury silikagelu

Jednou z možných úprav povrchu silikagelu je úprava pomocí polystyrenu a divinylbenzenu (DVB) s následnou impregnací TODGA [39, 41]. Reakční schéma je znázorněno na **Obr. 5**, kde PS značí polystyren.



**Obr. 5:** Reakční schéma přípravy SiO<sub>2</sub>-PS-TODGA

Během sorpce se ze za normálních podmínek kapalné TODGy a práškového silikagelu bílé barvy stává lehce nažloutlý jemný prášek. Tento porézní materiál vykazuje schopnost vázat na sebe celou řadu trojvazných iontů ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ), což je dáno vlastnostmi TODGy, která je na jeho povrchu. [39, 41]

#### 2.2.4 $\text{ZrO}_2$ s upraveným povrchem

Oxid zirkoničitý ( $\text{ZrO}_2$ ) patří mezi mezoporézní materiály s velkým povrchem. Tento bílý, amorfni prášek je nerozpustný ve vodě a málo rozpustný v kyselinách. [42] Literatura [43] uvádí dva možné způsoby jeho přípravy. Při prvním z nich se k roztoku zirkoničitých kationtů a alkyltrimethylammonium halogenidu (alkylem může být  $\text{C}_8$ ,  $\text{C}_{10}$ ,  $\text{C}_{12}$ ,  $\text{C}_{14}$ ,  $\text{C}_{16}$  či  $\text{C}_{18}$ , halogenidem pak  $\text{Cl}^-$  či  $\text{Br}^-$ ) přidává vodný roztok amoniaku. Při využití druhé metody přípravy je vodný roztok amoniaku nahrazen alkyltrimethylammonium hydroxidem (možné alkylové skupiny viz výše). V obou případech je zdrojem  $\text{Zr}^{\text{IV}}$  zirkonylchlorid oktahydrát  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Reakcemi vzniká vodný roztok oxidu zirkoničitého, který v zásaditém prostředí (pH 11,48) přechází do pevné fáze.

Dle [44, 45] lze  $\text{ZrO}_2$  připravit vypálením komerčně dostupného  $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  při teplotě  $400\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu tří hodin.

Oxid zirkoničitý je často využívaným materiálem zejména díky své tepelné stabilitě ( $T_t = 2710\text{ }^\circ\text{C}$  [50]) či optické aktivitě (nízká absorpce, vysoký index lomu [46]). Při přípravě povrchově upravených částic, kdy dochází ke zvětšení povrchu, kde se stýká  $\text{ZrO}_2$  s okolím, se využívá polystyren. [46, 47] K přípravě takového materiálu lze využít  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 2,2'-azobis(2-methylpropinitril) (AIBN) a styren [46, 47]. V závislosti na reakčních podmínkách (rozdílné teploty při reakci, odlišná doba, po kterou reakce probíhala, přísady močoviny a formamidu k reakční směsi) dochází ke vzniku rozdílných materiálů. [47] Pro přípravu čistého  $\text{ZrO}_2$ -PS, je vhodné zabránit hydrolyze oxidu zirkoničitého pomocí polyvinylpyrrolidonu (PVP) [46].

Reakcí  $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  s vodným roztokem  $\text{H}_3\text{PO}_4$  lze připravit materiál  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{ZrO}_2$ , který vykazuje vlastnosti Lewisovské kyseliny (stejně vlastnosti vykazuje i  $\text{ZrO}_2$ ). Postup přípravy je následující: impregnace  $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  vodným roztokem  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , odstranění vody zahřátím

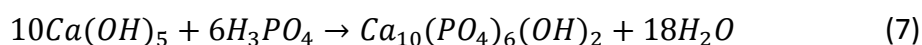
na 100 °C po dobu deseti hodin, následné sušení při teplotách 300 – 650 °C. [45] Druhým možným postupem se stejným výsledkem je impregnace přímo ZrO<sub>2</sub> vodným roztokem H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> s následným vysušením při teplotách 110 °C a 400 °C vždy po dobu tří hodin. [45] Ideální složení odpovídá molárnímu poměru H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> = 0,025-0,1. Pokud je tento poměr roven 0,05 vykazuje materiál vlastnosti slabé Brønstedovy kyseliny (dáno interakcí mezi Zr a P). [44]

### 2.2.5 Hydroxyapatity

Pojmenování apatit zahrnuje celou řadu nerostů, které jsou předmětem výzkumu využití jednak v medicíně, ale i v mineralogii či při vývoji biomateriálů. Stechiometrický vzorec hydroxyapatitu (HAp) je Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH), častěji je však využíván vzorec Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>, který odpovídá vnitřnímu uspořádání krystalu. Hydroxylová skupina může být v HAp nahrazena F<sup>-</sup> (fluorapatit) či Cl<sup>-</sup> (chlorapatit) skupinou. [48] Díky podobnosti Ca s Ra se HAp jeví jako vhodný materiál pro záchyt radionuklidů. Této podobnosti využívá i nukleární medicína k cílené terapii kostních metastáz.

Literatura [49] popisuje několik možností přípravy HAp: mokrá chemická, biomimetická, sol-gelová či galvanická metoda.

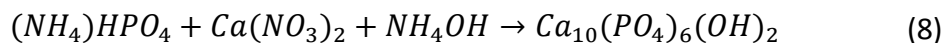
První možný způsob (mokrá chemická metoda) vystihuje rovnice (7) [50]:



U této metody má velký vliv na modifikaci vzniklého HAp teplota v průběhu reakce. Je-li teplota nižší než 60 °C, vzniká monokrystalická struktura. Při teplotě vyšší než 60 °C vzniká struktura polykrystalická. [49] Další literatura [50] uvádí vznik nanokrystalů při teplotě nižší než 45 °C.

Další možností spadající do skupiny chemických mokrých metod přípravy HAp je postupné přikapávání vodného roztoku (NH<sub>4</sub>)HPO<sub>4</sub> do roztoku Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> za stálého míchání. Reakce probíhá za laboratorní teploty. Rozmezí pH je nutné po celou dobu reakce

udržovat pomocí vodného roztoku  $\text{NH}_4\text{OH}$  v rozmezí 10 – 12. [51] HAp vzniká dle reakčního schématu (8):



Druhým způsobem je biomimetická cesta. Při ní vzniká HAp podobný tomu v kostech člověka – stabilní při fyziologickém pH (7,4) a teplotě (37 °C). Příprava probíhá v synteticky připravených tělních tekutinách (SBF). [52] Pro svou náročnost a nákladnost není využívána pro přípravu materiálů pro záchyt radionuklidů. Využití naopak nachází v medicíně.

Sol-gelovou cestu popisuje literatura [53, 54]. Jako zdroj Ca se využívá kalcium acetát, jako zdroj P pak triethylfosfonát. Příprava roztoků probíhá za nepřístupu vzdušné vlhkosti. Směs těchto roztoků následně reaguje 24 hodin v dusíkové atmosféře za stálého míchání. Následně je vzniklý gel sušen 16 hodin při 120 °C. Takto upravený produkt projde teplotou 900 °C, promytím 0,01 M HCl, filtrací a následným dosušením při 120 °C.

Při elektrolytické metodě se v deionizované vodě rozpustí  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  a  $\text{NaNO}_3$  (zlepšuje elektrickou vodivost roztoku). Množství zdroje Ca a P závisí na pH, při kterém ke vzniku HAp dochází. Jako elektrody slouží nasycená kalomelová elektroda (SCE) a čisté titanové pláty v HF jako katoda. Při průběhu reakce je potenciál na katodě roven – 1400 mV (proti SCE). [55]

Na základě chemické podobnosti kationtů i aniontů je možné v přírodě (a to i v lidském těle) najít různé modifikace apatitu. Toto je dáno možnou záměnou  $\text{Ca}^{2+}$  či  $\text{OH}^-$  za  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{P}_3\text{O}_7^{3-}$  a další. [56]

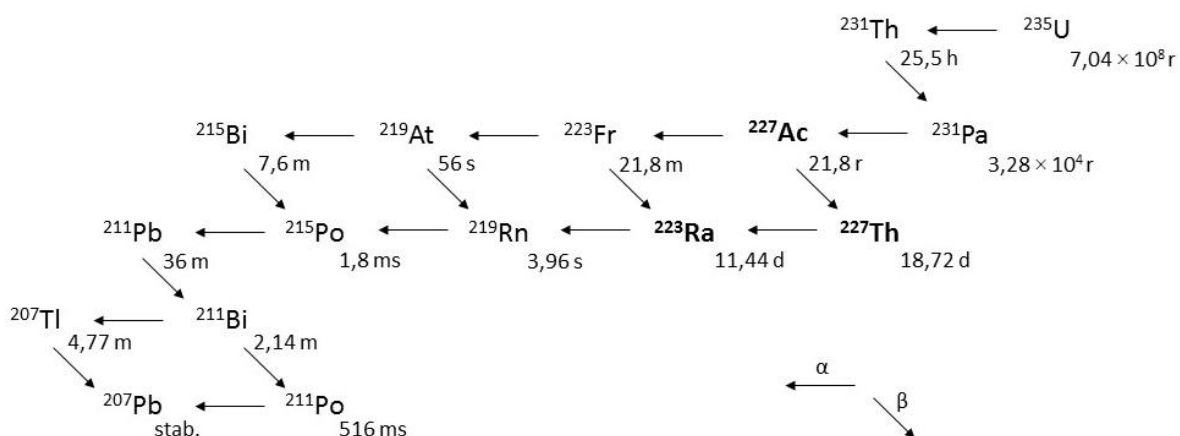
### 2.3 Vybrané radionuklidy

Pro testování vhodnosti připravených materiálů k záchytu radionuklidů byly použity nuklidy  $^{227}\text{Ac}$ ,  $^{227}\text{Th}$ ,  $^{223}\text{Ra}$ ,  $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{152}\text{Eu}$  a  $^{137}\text{Cs}$ . Jejich stručná charakteristika je uvedena dále, přehledová tabulka (**Tab. 1**) následuje za kapitolami věnovanými jednotlivým nuklidům.



### 2.3.1 $^{227}\text{Ac}$ , $^{227}\text{Th}$ a $^{223}\text{Ra}$

Poločas rozpadu  $^{223}\text{Ra}$  je 11,4 dne [57]. Vzniká alfa rozpadem  $^{227}\text{Th}$  ( $T_{1/2} = 18,7$  dne [58]). Rozpadová řada  $^{235}\text{U}$ , jíž jsou  $^{227}\text{Ac}$ ,  $^{227}\text{Th}$  i  $^{223}\text{Ra}$  členy, je uvedena na **Obr. 6**. Dceřiné nuklidy  $^{223}\text{Ra}$  mají krátký poločas rozpadu, nejdelší je 36,3 min u  $^{211}\text{Pb}$  [59]. Samotné  $^{223}\text{Ra}$  emituje 95,3 % energie ve formě alfa částic (energetické rozmezí 5,0 – 7,5 MeV), 3,6 % jako beta částice (průměrné energie jsou 0,445 MeV a 0,492 MeV). [60]  $^{223}\text{Ra}$  je v klinické praxi nukleární medicíny využíváno jako alfa emitor pro paliativní léčbu kostních metastáz ve formě  $^{223}\text{RaCl}_2$  (komerční název léčebného přípravku Xofigo<sup>®</sup>) [60 - 63].

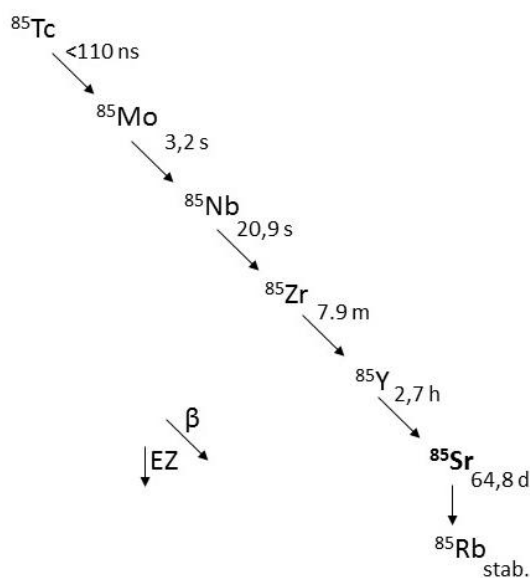


**Obr. 6:** Rozpadová řada  $^{235}\text{U}$ .

Zisk  $^{223}\text{Ra}$  je možný z generátoru  $^{227}\text{Ac}/^{227}\text{Th}/^{223}\text{Ra}$ , kde je poločas mateřského nuklidu  $^{227}\text{Ac}$  21,8 let [64]. Díky tomu je  $^{227}\text{Ac}$  vhodné jako dlouhodobý zdroj  $^{223}\text{Ra}$ . K tomuto způsobu se využívá  $^{227}\text{Ac}$  v rovnováze se svými rozpadovými produkty (AEM), které je sorbováno na iontoměnič DOWEX-1x8. Postup může být následující: vymytí vialky s AEM 600  $\mu\text{l}$  1M  $\text{HNO}_3$ , přidání 3,4 ml methanolu, naplnění skleněné kolonky (0,5 x10 cm) 2 g iontoměniče. Následuje eluce směsí 7 ml  $\text{HNO}_3$  a 80% methanolu. Čistota jednotlivých frakcí je posuzována pomocí gama spektrometru. Frakce, které obsahují pouze  $^{223}\text{Ra}$  jsou následně spojeny a odpařeny na rotační vakuové odparce (RVO). Tím je  $^{223}\text{Ra}$  připraveno k dalšímu použití. Tento způsob přípravy popisuje literatura [61, 65, 66] a je též využíván na KJCh ČVUT v Praze.

### 2.3.2 $^{85}\text{Sr}$

Nuklid  $^{85}\text{Sr}$  má poločas rozpadu 64,8 dne [67]. Jeho přeměna probíhá elektronovým záchytem (EZ). Energie emitovaných gama částic je 0,51 MeV. [68] Rozpadová řada, jíž je  $^{85}\text{Sr}$  členem, je znázorněna na **Obr. 7**. Díky svým vlastnostem je  $^{85}\text{Sr}$  využíváno v medicíně a to k léčbě závažné osteoporózy u žen po menopauze a u dospělých mužů. [69]



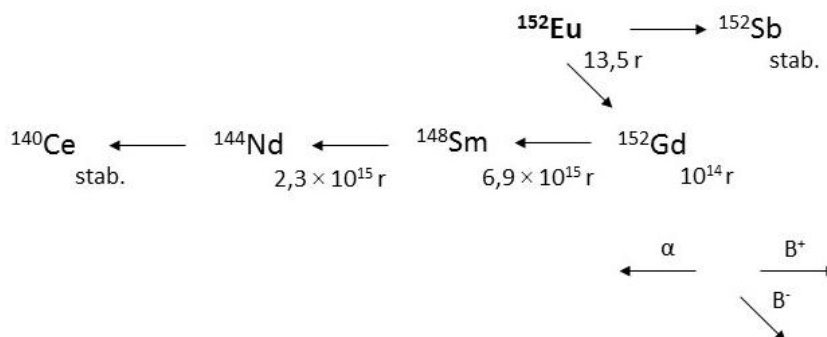
**Obr. 7:** Rozpadová řada  $^{85}\text{Rb}$

Příprava  $^{85}\text{Sr}$  je možná ozařováním  $^{85}\text{RbCl}$  deuterony. Takto ozářený terč je rozpuštěn v horké vodě a nanesen na kolonu s iontoměničem Dowex-50. K vymytí rubidia slouží 0,8M HCl.  $^{85}\text{Sr}$  je eluováno 4M HCl. Po eluci je rozpouštědlo odpařeno na RVO. [70]

### 2.3.3 $^{152}\text{Eu}$

Poločas rozpadu  $^{152}\text{Eu}$  je 13,5 let [71]. Nejvýznamnější podíl energií částic pro  $\beta^-$  jsou při 40,1 keV (38,3 %) a 39,5 keV (21,1 %). Nejčastější energie gama záření pak jsou 121,8 keV (28,6 %), 344,3 keV (26,5 %) a 1408,0 keV (21,0 %). [71]  $^{152}\text{Eu}$  vzniká ozařováním  $^{151}\text{Eu}$  pomalými neutrony v jaderném reaktoru. [1] Následně se  $^{152}\text{Eu}$  ze 72,1 % rozpadá

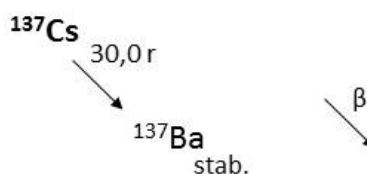
přeměnou  $\beta^+$  na  $^{152}\text{Sb}$  a z 27,8 % přeměnou  $\beta^-$  na  $^{152}\text{Gd}$ . [72] Rozpadová řada je znázorněna na **Obr. 8**.  $^{152}\text{Eu}$  se využívá jako kalibrační etalon v gama spektrometrii. [1]



**Obr. 8:** Rozpadová řada  $^{152}\text{Eu}$

### 2.3.4 $^{137}\text{Cs}$

Dalším  $\beta^-$  a gama zářičem s poločasem rozpadu 30,0 let je  $^{137}\text{Cs}$  [73]. Významné hladiny energie jsou 513,9 keV (94,4 %) pro  $\beta^-$  a 661,7 keV (85,1 %) pro gama záření. [73]  $^{137}\text{Cs}$  vzniká při neutronovém štěpení  $^{235}\text{U}$  v reaktoru.  $^{137}\text{Cs}$  se rozpadá jednou  $\beta^-$  přeměnou na stabilní  $^{137}\text{Ba}$ . [1] Rozpad je znázorněn na **Obr. 9**.  $^{137}\text{Cs}$  se využívá jako etalon pro gama spektrometrii či k ozařování v radioterapii. [1]



**Obr. 9:** Rozpad  $^{137}\text{Cs}$

### 2.3.5 Souhrn vlastností radionuklidů

V **Tab. 1** je uveden přehled vlastností radionuklidů sledovaných při jednotlivých experimentech vedoucích k charakterizaci připravených sorbentů.

Tab. 1: Základní charakteristiky použitých radionuklidů [57, 58, 64, 67, 71, 73]

Radionuklid	Poločas přeměny	Převládající typ záření	Energie daného typu záření [MeV]
<sup>227</sup> Ac	21,8 let	β <sup>-</sup>	0,04
<sup>227</sup> Th	18,7 dne	A	6,15
<sup>223</sup> Ra	11,4 dne	A	5,0 – 7,5
<sup>85</sup> Sr	64,8 dne	EZ	0,51
<sup>152</sup> Eu	13,5 let	β <sup>-</sup>	0,04
<sup>137</sup> Cs	30,0 let	β <sup>-</sup>	0,51

## 3 Použité materiály a metody

### 3.1 Chemikálie

Pro přípravu hydroxyapatitů byly použity následující chemikálie od firmy LACHEMA, o. p.: hydrogenfosforečnan amonný p.a., dusičnan vápenatý p.a., dusičnan stříbrný p.a. a dusičnan barnatý p.a. Dále byl využit 99,8% methanol, 65% kyselina dusičná (HNO<sub>3</sub>), p.a., 25% vodný roztok amoniaku, p.a. a aceton od firmy Lach-ner, s.r.o.

Pro modifikaci povrchu silikagelu a oxidu zirkoničitého byl použit přečištěný styren a divinylbenzen, azobisisobutyronitril (AIBN) p.a., ZrO<sub>2</sub> (velikost částic 5 μm) a SiO<sub>2</sub> (velikost částic 70-250 μm či 5 μm) – vše Sigma-Aldrich®, toluen p.a. a dichlormethan p.a. (DCM) od firmy Lach-ner, s.r.o., dále pak 80% methanol od Fisher scientific, s.r.o. a TODGA / isoTODGA připravena v laboratoři.

Pro všechny experimenty byl využit ethanol rektifikovaný s aktivním uhlím, <sup>223</sup>Ra ve formě dusičnanu připravené RNDr. Jánem Kozempem, Ph.D za užití <sup>227</sup>Ac/<sup>227</sup>Th/<sup>223</sup>Ra generátoru. Experimenty s nuklidy <sup>85</sup>Sr, <sup>152</sup>Eu a <sup>137</sup>Cs, opět ve formě dusičnanů, byly provedeny pracovníky UJV Řež, a.s.

### 3.2 Použité přístroje

Ultračistá voda byla získána ze stanice Millipore Direct Q3 (Merck). Na odpařování rozpouštědel a koncentrace vzorků byla používána rotační vakuová odparka Büchi Rotavapor R-200. Ohřev a míchání reakčních směsí byla využita magnetická míchačka IKA C MAG HS7. K dispergaci byla použita ultrazvuková lázeň Elma o výkonu 400 W. Homogenizace suspenzí probíhala na ponorném ultrazvukovém generátoru BRANDSON Digital Sonifier® (400 W). Separace materiálů z reakčních směsí byla prováděna na centrifuze MPW-350 High Speed Brushless Centrifuge. Granulace byla provedena dle postupu uvedeného v [74].

Měření velikosti povrchů bylo prováděno na přístroji Geotest (n.p. Brno, úsek Uhřinov). Jako standard byl používán oxid titaničitý s povrchem 48,88 m<sup>2</sup>/g.

K měření infračervených spekter byl použit FT-IR (infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací) spektrometr NICOLET iS50, který má rozsah ve střední infračervené oblasti (MIR) 400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$  s rozlišením 2  $\text{cm}^{-1}$ , technika ATR (zeslabený úplný odraz) na diamantovém krystalu. Data byla zpracována v programu OMNIC 9.

Hmotnostní poměr organické a anorganické složky připravených materiálů byl stanoven pomocí diferenciální termogravimetrie. Měření probíhala na termoanalyzátoru Labsys Evo s rozsahem teplot do 1600 °C, ovládací program Data Acquisition.

Generátor  $^{227}\text{Ac}/^{227}\text{Th}/^{223}\text{Ra}$  byl využit k získání  $^{223}\text{Ra}$ . Roztok radionuklidu  $^{227}\text{Ac}$  (ve formě dusičnanu) byl sorbován na iontoměnič Dowex-1 s 0,7 M  $\text{HNO}_3$  v 80% methanolu podle Gusevy a kol. [65]. Získané frakce byly analyzovány pomocí papírové chromatografie, alfa a gama spektrometrie.

Aktivita jednotlivých frakcí byla měřena na scintilačním detektoru CII CRC-55tW se studnovým krystalem (NaI)Tl.

Gama spektra byla měřena na mnohokanálovém analyzátoru (Ortec 919 Spectrum Master propojeným s řídicím programem Maestro v PC) a koaxiálním polovodičovým detektorem HPGe (Princeton Gamma Technologies) v rozmezí energií fotonů 0-2000 keV. Jednotlivé vzorky nebyly před měřením nijak upravovány.

K měření alfa spekter byl využit alfa-spektrometrický systém Octete (Ortec, USA). Před samotným měřením byly vzorky nanесeny odpařením příslušného alikvotu (10  $\mu\text{l}$ ) na kovovou podložku.

Analýza chromatogramů probíhala na plynovém proporcionálním detektoru AR-2000 (Bioscan) s čítacím plynem P10 (argon-methanová směs, Linde), propojeným přes sériové rozhraní s PC a SW WinScan.

Snímky ze SEM byly pořízeny na Akademii věd České republiky skenovacím (rastrovacím) elektronovým mikroskopu TESCAN Vega3XMU v režimu nízkého (UniVac) i vysokého vakua, v módu sekundárních elektronů (LVSTD, SE) a/nebo v módu zpětně odražených elektronů (BSE). Analýzy byly provedeny systémem EDS Bruker Quantax (Energy-dispersive X-ray Spectroscopy).

HPLC systém se skládal z: čerpadel SDS20 a SDS30, automatického dávkovače vzorků AS100 s nástřikovým ventilem Rheodyne, analytické kolony a radiometrického detektoru Ramona Star Beta s výměnnými detekčními celami (použita Solid State cela) a dávkováním scintilačního koktejlu, propojenými přes rozhraní PCIE s pracovní stanicí s SW Clarity s automatickým řízením gradientu.

## 4 Praktická část

Vzhledem k tomu, že je vhodné porovnávat sorpční vlastnosti připravených materiálů mezi sebou navzájem, je tato část uspořádána podle jednotlivých metod charakterizace a způsobů uspořádání experimentů. Některé dále uvedené postupy přípravy porézních materiálů a výsledky testů zachytu radionuklidů byly již publikovány – viz příloha **Přehled publikačních výstupů**.

### 4.1 Příprava materiálů

Na základě předchozí rešerše byly připraveny následující materiály. U těchto materiálů jsou předpokládány dobré sorpční vlastnosti a využití pro zachyt radionuklidů.

#### 4.1.1 SiO<sub>2</sub> s upraveným povrchem

Příprava silikagelu s upraveným povrchem byla podrobně popsána již v bakalářské práci [75]. V literatuře se s obdobným postupem setkáváme též [76, 77].

Silikagel (82 g, 1,37 mol, velikost částic 70-250 μm) byl suspendován v 350 ml toluenu. K této suspenzi byla za stálého míchání po kapkách přidávána směs styrenu (15 g, 0,14 mol) a DVB (3,5 g a 0,03 mol). Následně bylo přidáno malé množství AIBN (0,26 g, 0,001 mol). Reakce probíhala při 90 °C po dobu 20 hodin. Tento krok byl ukončen odpařením rozpouštědla a dosušením na vakuové lince (24 hodin). Takto připravený meziprodukt byl dvakrát přečištěn – suspendován v methanolu (10 g ve 100 ml, 0,03 mol), 30 minut míchán a zbaven rozpouštědla. V posledním kroku byla k meziproduktu (10 g, 0,03 mol) přidána TODGA (5 g, 0,009 mol) rozpuštěná ve 100 ml dichlormethanu. Po hodinu trvající reakci probíhající za stálého míchání při 50 °C bylo odpařeno přebytečné rozpouštědlo. Výsledný produkt značený **SiO<sub>2</sub>-P-TODGA** byl dosušen v exsikátoru.

Druhou možností silikagelu s upraveným povrchem je užití isoTODGy. Postup přípravy je shodný (včetně navážek, objemů i koncentrací) s přípravou **SiO<sub>2</sub>-P-TODGA**, jen v posledním kroku je TODGA nahrazena isoTODGou. Výsledný produkt je značen **SiO<sub>2</sub>-P-isoTODGA**.



Pro potřeby projektu Vývoj a testování sorbentů pro chromatografii v rámci Inovačních Voucherů v Praze 2015 byly připraveny sorbenty **SiO<sub>2</sub>-P-TODGA(5μm)** a **SiO<sub>2</sub>-P-isoTODGA(5μm)** dle stejného postupu jako vzorky **SiO<sub>2</sub>-P-TODGA** a **SiO<sub>2</sub>-P-isoTODGA**. Výchozím materiálem byl silikagel o velikosti částic 5 μm a navážce 21 g. Hmotností i molární poměry jednotlivých složek byly zachovány.

#### 4.1.2 ZrO<sub>2</sub> s upraveným povrchem

Oxid zirkoničitý (82,6 g, 0,67 mol) byl suspendován v 350 ml toluenu. K této suspenzi byla za stálého míchání po kapkách přidávána směs styrenu (15,5 g, 0,15 mol) a DVB (3,5 g a 0,03 mol). Následně bylo přidáno malé množství AIBN (0,3 g, 0,002 mol). Reakce vzniklé směsi probíhala při 90 °C po dobu 20 hodin. Tento krok byl ukončen odpařením rozpouštědla a dosušením na vakuové lince (24 hodin). Takto připravený meziprodukt byl dvakrát přečištěn – suspendován v methanolu (500 ml), 30 minut míchán, zbaven rozpouštědla a dosušen v exsikátoru. Tento produkt je dále značen jako **ZrO<sub>2</sub>-P**.

Dále byla k 39,9 g **ZrO<sub>2</sub>-P** (0,117 mol) přidána TODGA (19,9 g, 0,036 mol) rozpuštěná ve 400 ml DCM. Po hodinu trvající reakci probíhající za stálého míchání při 50 °C bylo odpařeno přebytečné rozpouštědlo. Výsledný produkt značený **ZrO<sub>2</sub>-P-TODGA** byl dosušen v exsikátoru.

Do kádinky bylo naváženo 0,2 g **ZrO<sub>2</sub>-P** (0,8 mmol). Navážka byla doplněna do hmotnosti 10 g 10% roztokem PANu v DMSO. Vznik suspenze byl podpořen využitím ultrazvuku (20 min, max 50 °C, 15 %). Následně byla provedena granulace. Vzniklý produkt **ZrO<sub>2</sub>-P-PAN** byl zfiltrován, promyt vodou a dosušen na vzduchu.

#### 4.1.3 Hydroxyapatit a jeho modifikace

K roztoku 0,8M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (8 ml, 6,4 mmol) byly po kapkách přidány 2 ml 25% vodného roztoku amoniaku a 8 ml 1,2M roztoku Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (9,6 mmol). Po celou dobu reakce (24 hodin) bylo sledováno pH a jeho hodnota byla pomocí 25% vodného roztoku amoniaku udržována na pH 11. Vzniklá sraženina byla odfiltrována za sníženého tlaku, 2x promyta

destilovanou vodou, 1x ethanolem a 1x methanolem. K dosušení byla použita vakuová linka (24 h). [4] Takto získaný produkt je značen **HAp**.

Pomocí UV záření byl připraven roztok koloidního stříbra z 0,808 g  $\text{AgNO}_3$  ve směsi složené z 150 ml propan-2-olu, 15 ml acetonu doplněných na objem 1,5 l destilovanou vodou. Ozařování probíhalo po dobu 10 minut třemi 25W UV-výbojkami [78]. V 960 ml roztoku koloidního stříbra, kde bylo pomocí 25% vodného roztoku amoniaku upravené pH roztoku na pH 11, bylo rozpuštěno 8,5 g  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (64,4 mmol). K tomuto roztoku byl přikapáván roztok dusičnanu. Reakce probíhala po dobu 24 h v dusíkové atmosféře. V průběhu reakce bylo udržováno pH 11. Vzniklá sraženina byla zfiltrována za pomoci přetlaku, promyta 2x destilovanou vodou a dosušena v exsikátoru. Produkt je dále značen **HAp(Ag)**.

Další produkt, **HAp-PAN**, byl připraven z **HAp** (124 mg) a PANu (1 g) rozpuštěného v DMSO (15 g). K získání homogenní směsi byl použit ultrazvuk (10 %, 50 °C, 8 bar). Následně proběhla granulace, filtrace, promytí vodou a sušení na vzduchu.

## 4.2 Charakterizace materiálů

Následující kapitoly přináší přehled výsledků vedoucí k charakterizaci jednotlivých produktů. Vzhledem k tomu, že je vhodné porovnávat jednotlivé sorbenty mezi sebou navzájem, jsou výsledky uspořádány podle typů analýz a měření.

### 4.2.1 Infračervená spektroskopie

Všechny připravené produkty byly charakterizovány pomocí infračervené spektroskopie (IČ) za stejných podmínek (FT-IR, ATR, 400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ , krok 2  $\text{cm}^{-1}$ ). Z výsledků jsou patrné změny vlivem úprav povrchu výchozích materiálů ( $\text{HAp}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) a zároveň podobnost materiálů, kde byly použity stejné látky pro tyto úpravy (PAN, TODGA, PS). Pro úplnost je zde uvedené i spektrum vzorku **SiO<sub>2</sub>-P-TODGA** [75].

Přehled IČ pásů jednotlivých materiálů:

**SiO<sub>2</sub>-P-TODGA**: 2957, 2925, 2855, 1638, 1467, 1376, 1047, 959, 793 a 443  $\text{cm}^{-1}$  (**Obr. 10**)

**SiO<sub>2</sub>-P-isoTODGA:** 2959, 2933, 2872, 1735, 1602, 1458, 1379, 1051, 956, 790 a 447 cm<sup>-1</sup> (**Obr. 10**)

**ZrO<sub>2</sub>-P:** 723, 665, 567, 478 a 449 cm<sup>-1</sup> (**Obr. 11**)

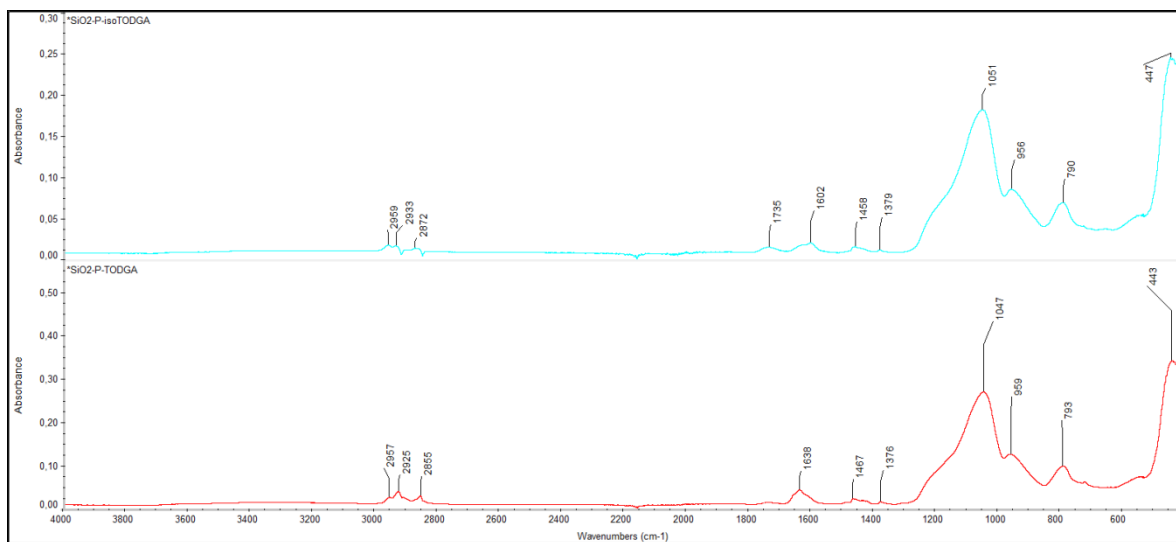
**ZrO<sub>2</sub>-P-PAN:** 2940, 2909, 2242, 1731, 1623, 1451, 1356, 1202, 1171, 1069, 1040, 746, 515 a 421 cm<sup>-1</sup> (**Obr. 11**)

**ZrO<sub>2</sub>-P-TODGA:** 3403, 2955, 2922, 2852, 2012, 1708, 1625, 1456, 1431, 1376, 1255, 1150, 1134, 1061, 917, 723, 572 a 484 cm<sup>-1</sup> (**Obr. 11**)

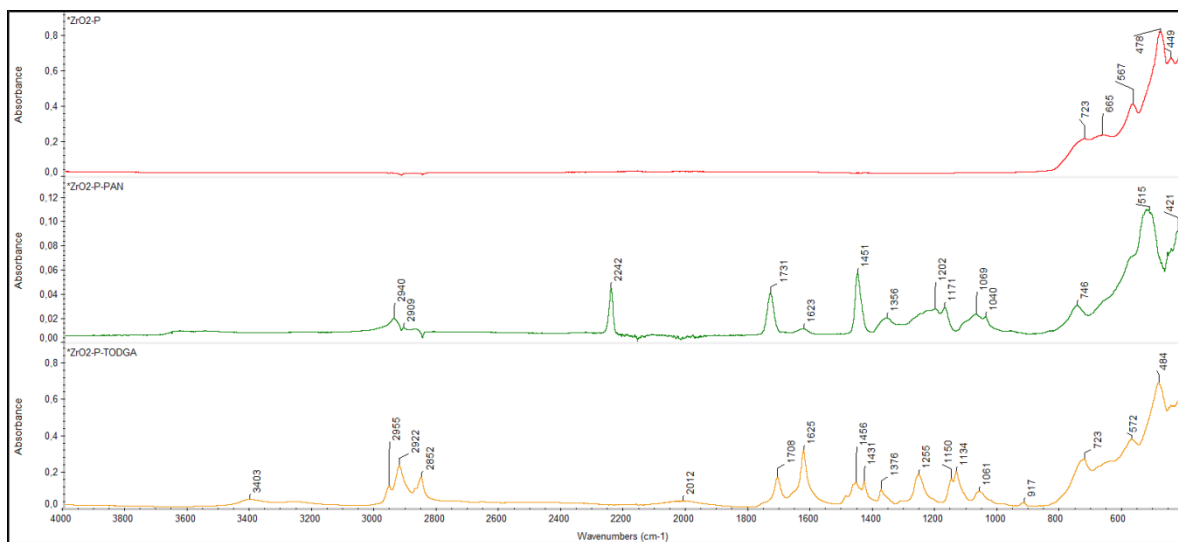
**HAp:** 3361, 1637, 1411, 1020, 962, 874, 598 a 559 cm<sup>-1</sup> (**Obr. 12**)

**HAp(Ag):** 1455, 1421, 1088, 1023, 961, 874, 600, 560 a 471 cm<sup>-1</sup> (**Obr. 12**)

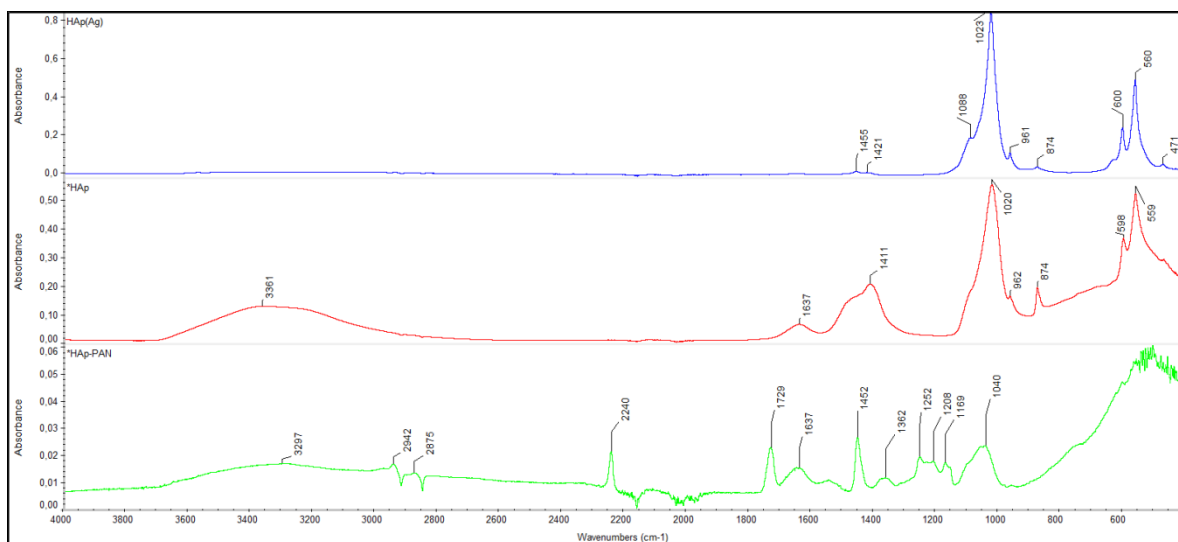
**HAp-PAN:** 3297, 2942, 2875, 2240, 1729, 1637, 1452, 1362, 1252, 1208, 1169 a 1040 cm<sup>-1</sup> (**Obr. 12**)



**Obr. 10:** IČ spektra produktů SiO<sub>2</sub>-P-TODGA a SiO<sub>2</sub>-P-isoTODGA



Obr. 11: IČ spektra produktů ZrO<sub>2</sub>-P, ZrO<sub>2</sub>-P-PAN a ZrO<sub>2</sub>-P-TODGA



Obr. 12: IČ spektra produktů HAp, HAp(Ag) a HAp-PAN

#### 4.2.2 Termická analýza

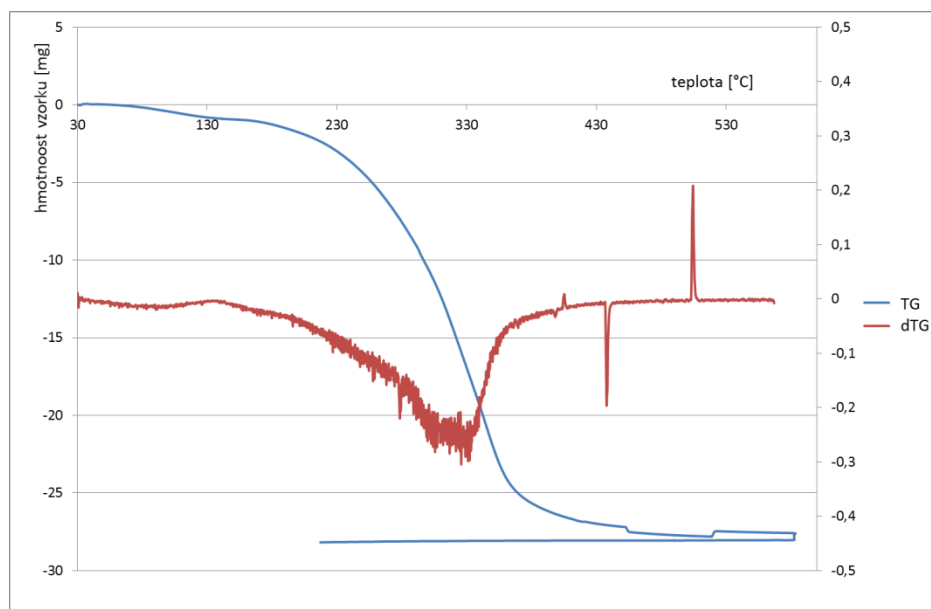
Vzorky SiO<sub>2</sub>-P-TODGA, SiO<sub>2</sub>-P-isoTODGA, ZrO<sub>2</sub>-P a ZrO<sub>2</sub>-P-PAN byly podrobeny termické analýze za stálého přístupu vzduchu. Schéma experimentu bylo následující: navážka byla v pídce zahřívána až na 600 °C při kroku 10 °C za minutu, při teplotě 600 °C byl vzorek udržován podobu jedné hodiny. Tímto došlo ke spálení veškeré organické části.

Hmotnostní poměry anorganické a organické složky pro jednotlivé sorbenty jsou uvedeny v **Tab. 2**, průběhy jednotlivých experimentů pak na **Obr. 13 - 16**.

**Tab. 2:** Hmotnostní poměr anorganické a organické složky u vybraných sorbentů

Vzorek	Anorganická složka [%]	Organická složka [%]
<b>SiO<sub>2</sub>-P-TODGA</b>	61,5	38,5
<b>SiO<sub>2</sub>-P-isoTODGA</b>	63,3	36,7
<b>ZrO<sub>2</sub>-P</b>	100	0
<b>ZrO<sub>2</sub>-P-PAN</b>	37,1	62,9

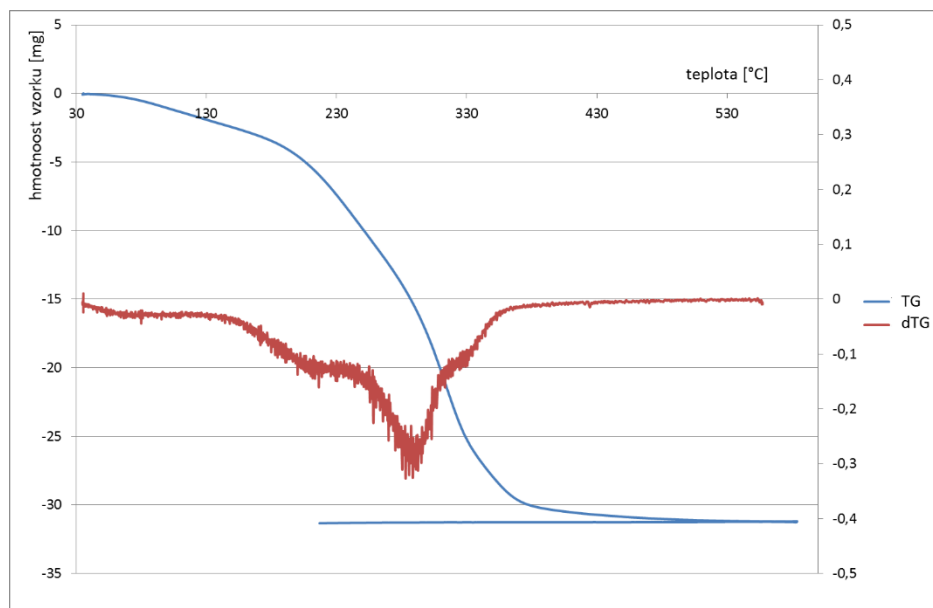
U vzorků **SiO<sub>2</sub>-P-TODGA** a **SiO<sub>2</sub>-P-isoTODGA** vidíme, že jsou hmotnostní poměry téměř shodné. To dopovídá shodné přípravě i podobnosti jednotlivých složek sorbentu. U vzorku **ZrO<sub>2</sub>-P** je hmotnost organické složky pod hranicí detekce. Naopak u vzorku **ZrO<sub>2</sub>-P-PAN** organická složka převládá, což je v souladu s tím, že PAN zde slouží jako matrice pro samotný iontoměnič.



**Obr. 13:** Vztah závislosti hmotnosti na teplotě pro SiO<sub>2</sub>-P-TODGA

TG – závislost hmotnosti na teplotě, dTG – diferenciální termogravimetrie

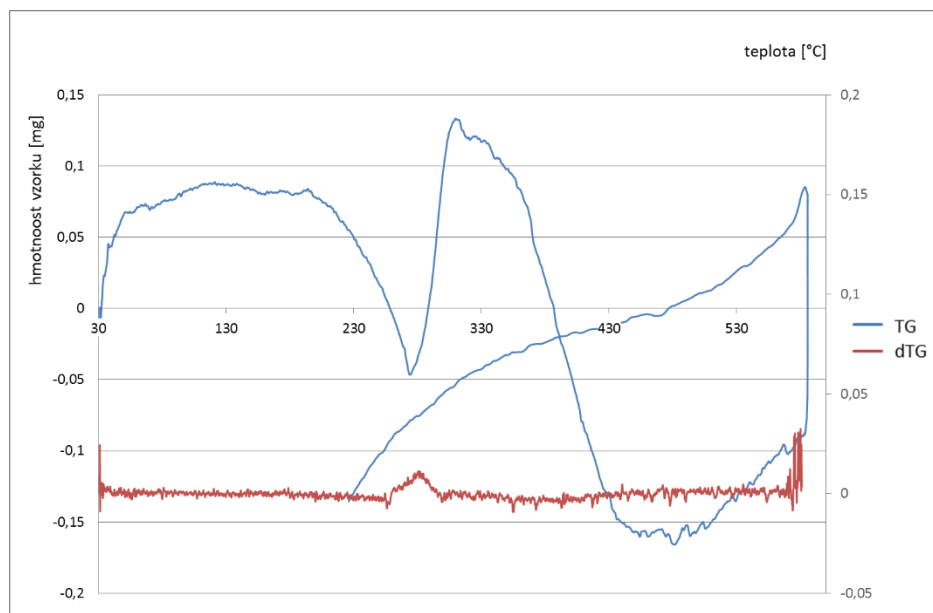
Pro **SiO<sub>2</sub>-P-TODGA** platí, že k nejvýraznějšímu poklesu teploty dochází okolo 300 °C. Pokles v okolí 130 °C je dán odpařením vody přítomné ve vzorku. Dále je z **Obr. 13** patrné, že hmotnost po dosažení teploty kole 530 °C výrazně neklesá. Můžeme tedy říct, že v průběhu analýzy došlo k rozložení veškeré organické složky. Výrazné píky v křivce pro dTG jsou způsobeny pohybem v okolí přístroje.



**Obr. 14: Vztah závislosti hmotnosti na teplotě pro SiO<sub>2</sub>-P-isoTODGA**

TG – závislost hmotnosti na teplotě, dTG – diferenciální termogravimetrie

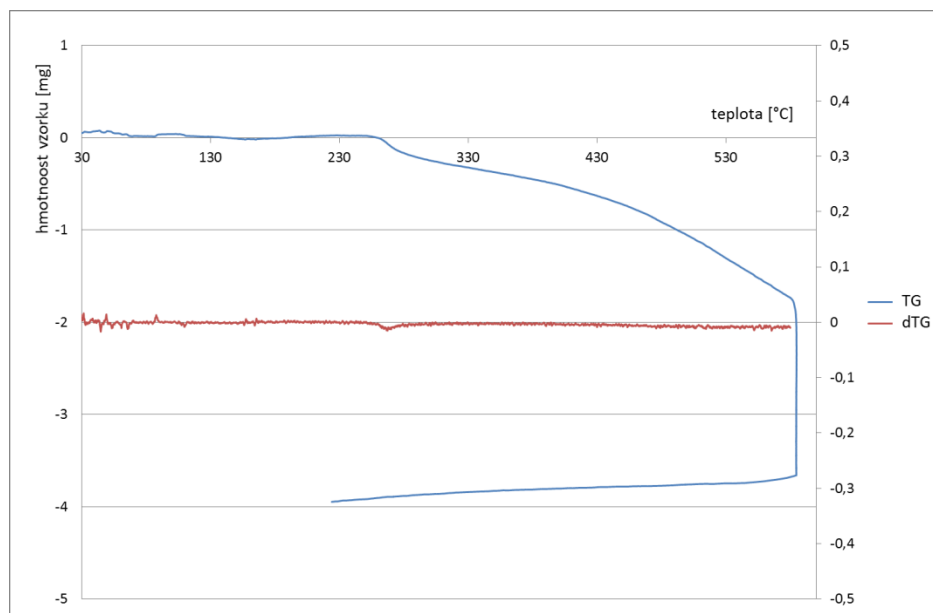
Z průběhu závislosti hmotnosti vzorku na jeho teplotě (**Obr. 14**) vidíme, že nejprve dochází k odpaření vody přítomné ve vzorku (okolo 130°C) a že nejprudší pokles hmotnosti nastává v rozmezí 250 – 300 °C. Po dosažení teploty kolem 530 °C se hmotnost nemění. Můžeme tedy konstatovat, že došlo k rozkladu veškeré organické složky.



**Obr. 15:** Vztah závislosti hmotnosti na teplotě pro  $ZrO_2\text{-P}$

TG – závislost hmotnosti na teplotě, dTG – diferenciální termogravimetrie

**Obr. 15** potvrzuje, že u  $ZrO_2\text{-P}$  nedošlo k detekovatelné změně hmotnosti vzorku. Ačkoli se může zdát, že ke změnám dochází takřka po celou dobu trvání měření, není tomu tak. To dokazuje fakt, že křivka dTG, která zachycuje, kdy ke změnám hmotnosti docházelo především, po celou dobu experimentu téměř nezměnila svou hodnotu.



**Obr. 16:** Vztah závislosti hmotnosti na teplotě pro  $\text{ZrO}_2\text{-P-PAN}$

TG – závislost hmotnosti na teplotě, dTG – diferenciální termogravimetrie

**Obr. 16** ukazuje, že dochází k neustálému poklesu hmotnosti vzorku a to i po hodinu trvajícím vystavení teplotě okolo  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Nelze tedy říci, že došlo ke spálení veškeré organické složky.

#### 4.2.3 Velikost povrchů

Pro vybrané připravené materiály byly stanoveny velikosti povrchů. Hodnota poměru plochy vzorku k navážce ( $S/m$ ,  $S$  – plocha,  $m$  – hmotnost navážky) je u **HAp** na spodní hranici měřitelnosti. Největší povrch byl naměřen u **HAp(Ag)**. Přehled je uveden v **Tab. 3**. Pro úplnost uvádím i hodnotu pro **SiO<sub>2</sub>-P-TODGA** uvedené již v [74], která je též na spodní hranici měřitelnosti.

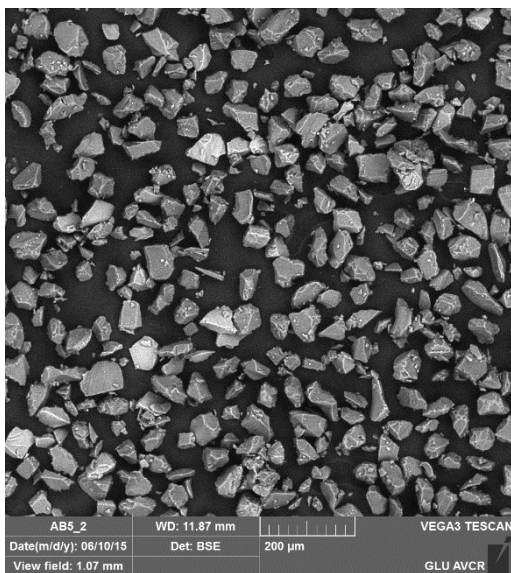


Tab. 3: Přehled velikostí povrchů

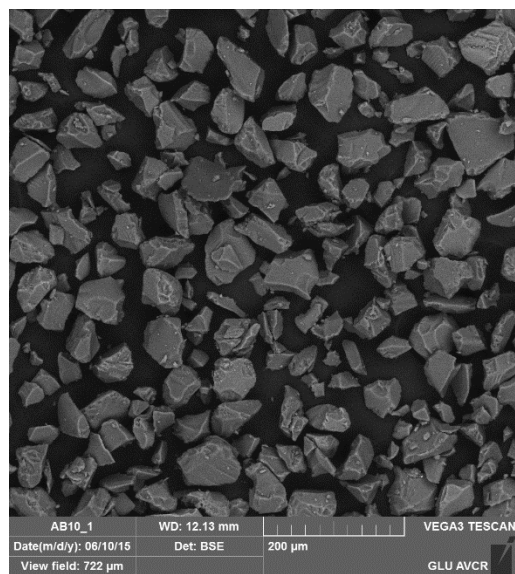
Vzorek	S/m [m <sup>2</sup> /g]	m [g]	S [m <sup>2</sup> ]	Průměr signál-plocha
Standard	48,88	1,000	7,888	360 475
SiO <sub>2</sub> -P-TODGA	2,0	0,236	0,5	34 994
HAp	2,0	0,108	0,2	15 682
HAp(Ag)	174	0,104	18,0	39 301

#### 4.2.4 Skenovací elektronový mikroskop

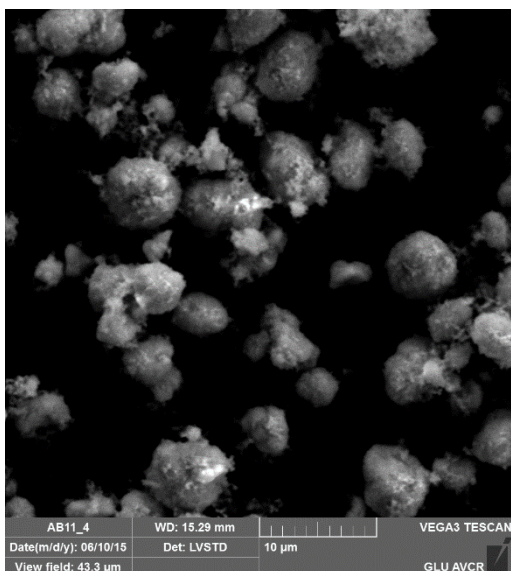
Materiály SiO<sub>2</sub>-P-TODGA, SiO<sub>2</sub>-P-isoTODGA, ZrO<sub>2</sub>-P a ZrO<sub>2</sub>-P-PAN byly analyzovány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu. Bylo zjištěno, že přibližná velikost částic SiO<sub>2</sub>-P-TODGA je 50 – 100 μm (Obr. 17) a SiO<sub>2</sub>-P-isoTODGA pak 100 – 200 μm (Obr. 18). Struktura těchto produktů je však velmi podobná. Velikost částic ZrO<sub>2</sub>-P pohybuje okolo 5 μm a jeho struktura je od předchozích vzorků výrazně odlišná (Obr. 19). Velikost jedné granule ZrO<sub>2</sub>-P-PAN je odhadována na 1 mm. Na Obr. 20 je vidět pravidelné rozvrstvení ZrO<sub>2</sub>-P („svítící body“) v matici tvořené PANem. Viditelné jsou též póry v této matici.



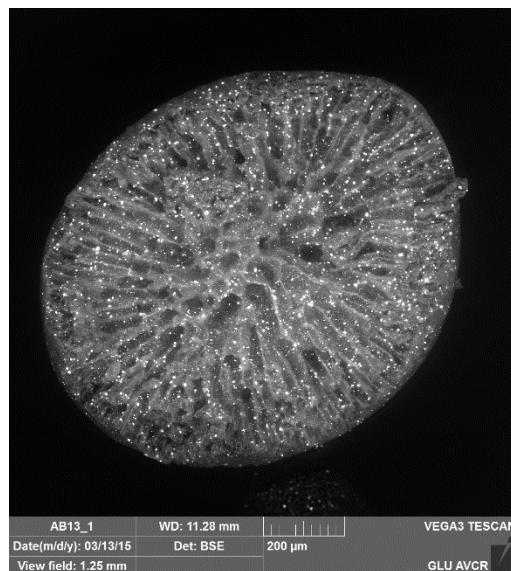
Obr. 17: SEM snímek SiO<sub>2</sub>-P-TODGA



Obr. 18: SEM snímek SiO<sub>2</sub>-P-isoTODGA



Obr. 19: SEM snímek  $ZrO_2$ -P



Obr. 20: SEM snímek  $ZrO_2$ -P-PAN

### 4.3 Sorpční vlastnosti

Schopnost záchytu radionuklidů či jejich separace byla pro připravené materiály testována při různých uspořádání experimentu. Tyto testy jsou seřazeny podle toho, zda se jedná o testy probíhající na koloně, statické experimenty či papírovou chromatografii.

#### 4.3.1 Průtokové experimenty

Pro vzorky **HAp**, **HAp(Ag)**, **HAp-PAN** a **SiO<sub>2</sub>-P-TODGA** bylo provedeno měření záchytu <sup>223</sup>Ra při různých hodnotách pH. Uspořádání experimentů bylo následující: na kolonu tvořenou vybraným sorbentem (navážka sorbentu vždy přibližně 100 mg) bylo nanášeno 200 µl zásobního roztoku <sup>223</sup>Ra, kolona byla následně promývána destilovanou vodou. Aktivity frakcí jímaných po 1 ml byly měřeny na scintilačním detektoru. pH zásobního roztoku bylo dle potřeby upravováno kyselinou dusičnou či vodným roztokem amoniaku. Výsledky měření jsou uvedeny v **Tab. 4**.

Tab. 4: Výsledky měření záchytu <sup>223</sup>Ra vybranými sorbenty při různých hodnotách pH

Vzorek	Aktivita [cps]									
	SiO <sub>2</sub> -P-TODGA			HAp			HAp(Ag)			HAp-PAN
Prostředí	pH 10-11	pH 7	pH 4	pH 10-11	pH 7	pH 4	pH 10-11	pH 7	pH 4	pH 7
Naneseno	2 062	1 856	1 379	2 062	1 856	1 379	2 062	1 856	1 379	1 704
Frakce 1	21	23	116	36	33	28	20	21	18	543
Frakce 2	20	76	668	24	25	24	20	18	19	152
Frakce 3	23	87	34	21	25	19	20	18	19	93
Frakce 4	496	877	70	21	24	20	21	21	20	67
Kolonka	1 458	283	218	1 564	1472	1 107	852	894	748	799

Naneseno – vstupní aktivita zásobního roztoku přepočtena na nanášený objem. Kolonka – vzorek obsahující testovaný sorbent. Hodnota pozadí – 19 cps, uvedené hodnoty nejsou korigovány na hodnotu pozadí

Z uvedeného je patrné, že hodnoty jednotlivých frakcí u **HAp** a **HAp(Ag)** o mnoho nepřesahují hodnoty pozadí (19 cps) a na kolonce zůstává většina nanesené aktivity. Proto můžeme říct, že tyto sorbenty zachytávají <sup>223</sup>Ra velmi dobře. Naproti tomu u materiálů **SiO<sub>2</sub>-P-TODGA** a **HAp-PAN** dochází k eluci <sup>223</sup>Ra. **HAp-PAN** propouští radionuklid již od první frakce, **SiO<sub>2</sub>-P-TODGA** až v průběhu eluce.

#### 4.3.2 Statické experimenty

Vzorky **HAp**, **HAp(Ag)**, **HAp-PAN** a **SiO<sub>2</sub>-P-TODGA** byly testovány v Ústavu jaderného výzkumu v Řeži, a.s. na záchyt <sup>137</sup>Cs, <sup>85</sup>Sr a <sup>152</sup>Eu. Experimenty probíhaly při poměru fází 150 ml/g, objemu vodné fáze 3 ml a doba třepání byla 24 hodin. Výsledky jsou uvedeny v **Tab. 5**.

Tab. 5: Výsledky sorpčních vlastností pro  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{85}\text{Sr}$  a  $^{152}\text{Eu}$

Radionuklid	$^{137}\text{Cs}$		$^{85}\text{Sr}$		$^{152}\text{Eu}$	
	Sorpce [%]	pH	Sorpce [%]	pH	Sorpce [%]	pH
<b>SiO<sub>2</sub>-P-TODGA</b>	<b>30,1</b>	8,0	<b>22,0</b>	8,0	<b>91,7</b>	7,7
<b>HAp</b>	<b>0,0</b>	8,9	<b>83,2</b>	8,6	<b>67,4</b>	8,7
<b>HAp(Ag)</b>	<b>0,0</b>	6,8	<b>96,1</b>	6,9	<b>74,3</b>	7,1
<b>HAp-PAN</b>	<b>7,3</b>	-	<b>94,0</b>	19,7	-	-

Výsledky ukazují, že vzorky založené na HAp vykazují vysokou sorpční schopnost pro  $^{85}\text{Sr}$  (83,2 – 96,1 % v závislosti na typu sorbentu). Je to dáno tím, že  $\text{Sr}^{2+}$  jsou analogy  $\text{Ca}^{2+}$ . Pro  $^{137}\text{Cs}$  vykazuje nejvyšší schopnost sorpce makroporézní materiál **SiO<sub>2</sub>-P-TODGA** (30,1 %). Pro  $^{152}\text{Eu}$  vykazují poměrně vysoké sorpční vlastnosti všechny testované materiály (**HAp-PAN** nebyl testován).

Dále bylo naváženo vždy přibližně 50 mg sorbentů **HAp**, **HAp(Ag)** a **SiO<sub>2</sub>-P-TODGA**. K navážkám bylo přidáno 300  $\mu\text{l}$  aktivního roztoku  $^{223}\text{Ra}$ . Tato směs byla třepána po dobu jedné hodiny, následně byla provedena centrifugace a rozdělena na eluát a sorbent. Experiment byl proveden při pH 3 a 7. Výsledky jsou uvedeny v **Tab. 6**.

Tab. 6: Výsledky sorpčních vlastností pro  $^{223}\text{Ra}$

Vzorek	Sorpce [%]	pH
<b>SiO<sub>2</sub>-P-TODGA</b>	38,9	7
	34,7	3
<b>HAp</b>	80,2	7
<b>HAp(Ag)</b>	98,8	7

Výsledky ukazují, že **HAp(Ag)** má nejvyšší sorpční vlastnosti pro  $^{223}\text{Ra}$  při pH 7 (98,8 %), **HAp** pak 80,2 %. **SiO<sub>2</sub>-P-TODGA** vykazuje sorpční vlastnosti při pH 7 (38,9 %). Výhodou tohoto materiálu je stálost v kyselém prostředí (pH 3), kde vykazuje sorpci 34,7 %.

Výsledky pro **HAp** a **HAp(Ag)** při pH 3 nejsou uvedeny, jelikož se tyto sorbenty v kyselém pH rozpouští.

Další měření probíhalo takto: k jednotlivým navážkám sorbentu **ZrO<sub>2</sub>-P** (ca 50 mg) či **ZrO<sub>2</sub>-P-PAN** (ca 33 mg) bylo přidáno 1,5 ml HNO<sub>3</sub> o známé koncentraci (1, 3, 5 nebo 8 M) a 10 µl směsi AEM. Tato směs byla třepána po dobu 24 hodin a následně rozdělena na alikvot roztoku (1 ml), zbytek roztoku a sorbent. Z hodnot získaných pomocí scintilačního detektoru (**Tab. 7**) a gama spektrometru (**Tab. 8**) byly stanoveny hmotnostní rozdělovací koeficienty  $D_g$  podle vzorce (9), kde  $A_r$  značí aktivitu roztoku,  $A_s$  aktivitu sorbentu,  $V$  celkový objem roztoku a  $m$  hmotnost sorbentu.

$$D_g = \frac{A_r}{A_s} \cdot \frac{V}{m} \quad [\text{ml/g}] \quad (8)$$

**Tab. 7:** Sorpční vlastnosti ZrO<sub>2</sub>-P a ZrO<sub>2</sub>-P-PAN dle scintilačního detektoru

Vzorek ↓	D <sub>g</sub> [ml/g]			
c [M] →	1	3	5	8
ZrO <sub>2</sub> -P	0	0	0	0
ZrO <sub>2</sub> -P-PAN	5	1	1	0

c [M] – koncentrace použité HNO<sub>3</sub> v mol/dm<sup>3</sup>

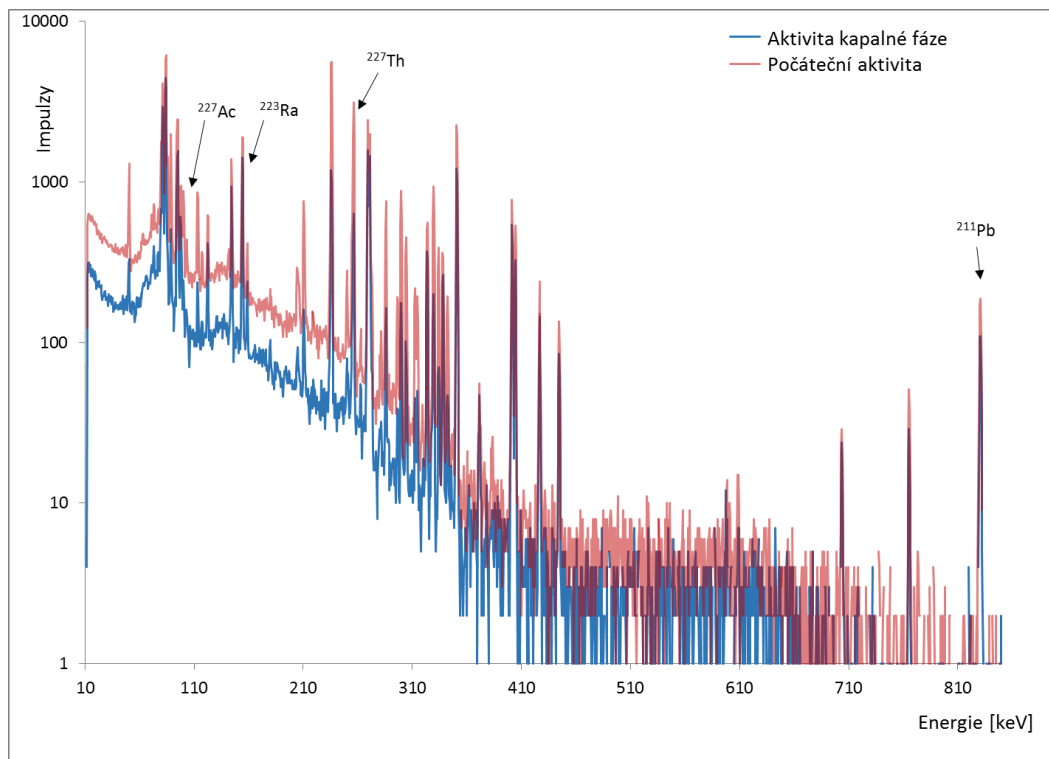
Vzorek **ZrO<sub>2</sub>-P** nevykazuje sorpční vlastnosti ani v jednom z testovaných prostředí. Oproti tomu vzorek **ZrO<sub>2</sub>-P-PAN** prokazuje sorpční vlastnosti jak v prostředí 5M kyseliny dusičné, tak v prostředí 3M HNO<sub>3</sub>. Nejvyšší sorpci pak vykazuje v prostředí 1M HNO<sub>3</sub> (5 %). Lze tedy předpokládat, že prostředí má vliv na sorpční vlastnosti získaných materiálů.

Tab. 8: Sorpční vlastnosti ZrO<sub>2</sub>-P a ZrO<sub>2</sub>-P-PAN pro jednotlivé radionuklidy

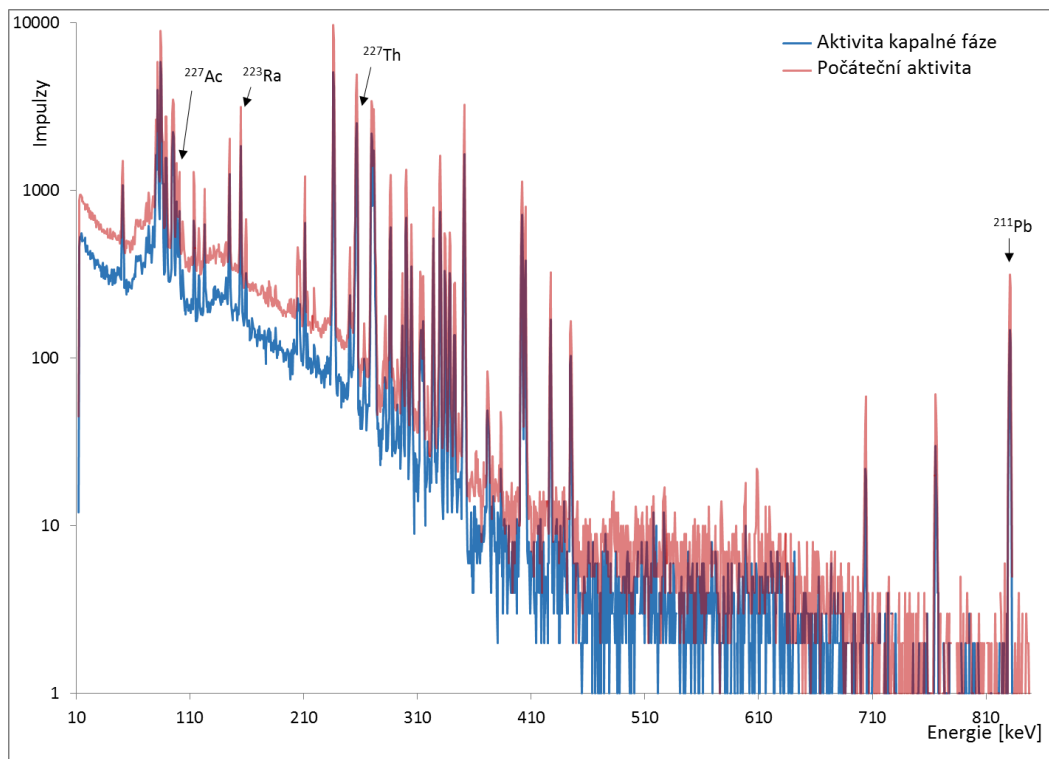
Vzorek	Nuklid ↓	D <sub>g</sub> [ml/g]			
	c [M] →	1	3	5	8
ZrO <sub>2</sub> -P	<sup>227</sup> Ac	0	0	0	0
	<sup>227</sup> Th	0	0	0	0
	<sup>223</sup> Ra	0	0	0	0
	<sup>221</sup> Pb	0	0	0	0
ZrO <sub>2</sub> -P-PAN	<sup>227</sup> Ac	20	29	5	1
	<sup>227</sup> Th	18	9	9	1
	<sup>223</sup> Ra	1	1	1	1
	<sup>221</sup> Pb	1	1	1	1

c [M] – koncentrace použité HNO<sub>3</sub> v mol/dm<sup>3</sup>

Z uvedených výsledků je zřejmé, že **ZrO<sub>2</sub>-P** v tomto uspořádání nevykazuje sorpční vlastnosti vůči žádnému ze čtyř radionuklidů. Vedle toho **ZrO<sub>2</sub>-P-PAN** vykazuje značné sorpční vlastnosti vůči <sup>227</sup>Ac a <sup>227</sup>Th zejména při nižších koncentracích HNO<sub>3</sub> (20 % pro <sup>227</sup>Ac a 18 % pro <sup>227</sup>Th při použití 1M HNO<sub>3</sub>; 29 % pro <sup>227</sup>Ac při použití 3M HNO<sub>3</sub>). Pokles aktivity roztoku je patrný i z **Obr. 21** a z **Obr. 22**, kde jsou vyobrazena gama spektra vzorku po nanesení aktivity a odebraného alikvotu.



Obr. 21: Gama spektra vzorku  $ZrO_2$ -P



Obr. 22: Gama spektra vzorku  $ZrO_2$ -P-PAN

Navážky **ZrO<sub>2</sub>-P** (ca 50 mg) a **ZrO<sub>2</sub>-P-PAN** (ca 33 mg) byly po dobu 12 hodin aktivovány 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (1 ml). Poté byla H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> odstraněna a následoval postup popsany dříve: přidat k sorbentům 1,5 ml HNO<sub>3</sub> a 10 µl směsi <sup>227</sup>Ac/<sup>227</sup>Th/<sup>223</sup>Ra, třepání 24 hodin a rozdělení na alikvoty (1 ml), sorbent a zbytek roztoku. Výsledky získané z dat ze scintilačního detektoru a gama spektrometru jsou uvedeny v **Tab. 9**.

**Tab. 9:** Sorpční vlastnosti ZrO<sub>2</sub>-P a ZrO<sub>2</sub>-P-PAN po aktivaci H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Vzorky	D <sub>g</sub> [ml/g]				
	<sup>227</sup> Ac	<sup>227</sup> Th	<sup>223</sup> Ra	<sup>211</sup> Pb	SD
<b>ZrO<sub>2</sub>-P</b>	1	1	0	0	0
<b>ZrO<sub>2</sub>-P-PAN</b>	1	1	1	1	1

SD – data získaná pomocí scintilačního detektoru

Při srovnání s daty z předchozího experimentu je patrné, že při aktivaci sorbentu pomocí H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> dochází k nepatrnému zachytu u obou vzorků. Pro **ZrO<sub>2</sub>-P** je tento postup příznivější, u **ZrO<sub>2</sub>-P-PAN** naopak došlo ke snížení sorpce radionuklidů.

#### 4.3.3 Separační testy pomocí HPLC

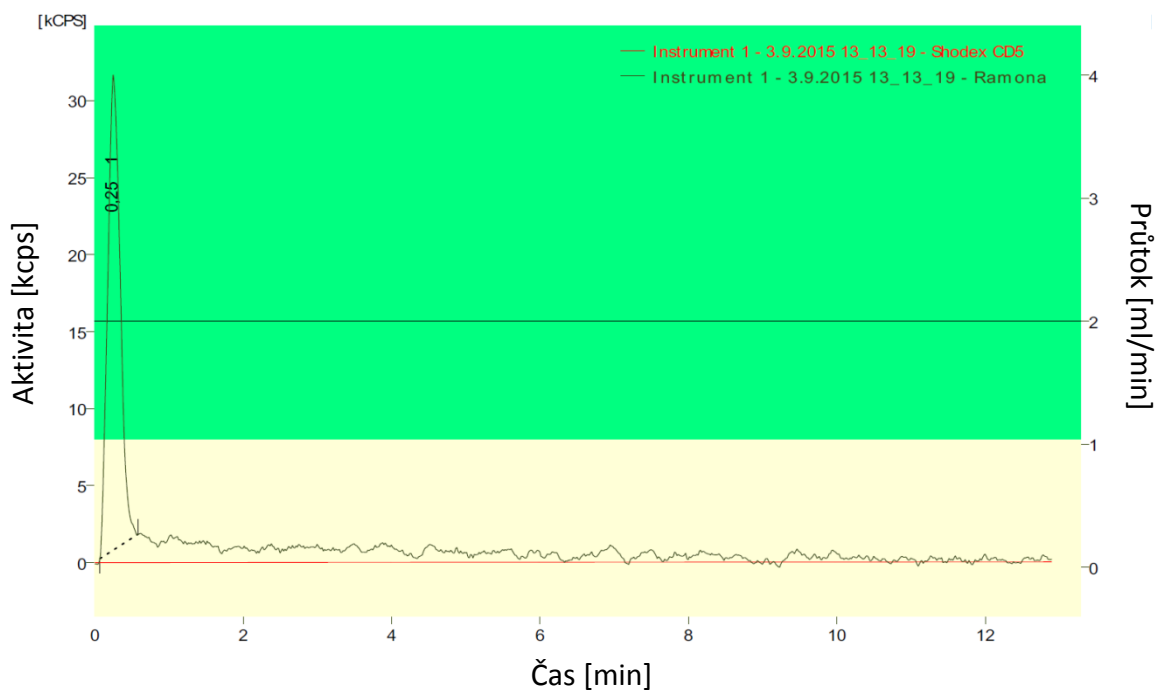
Připravené makroporézní sorbenty **SiO<sub>2</sub>-P-istodga(5µm)**, **SiO<sub>2</sub>-P-TODGA(5µm)** a **SiO<sub>2</sub>-P-isoTODGA** byly testovány jako náplně separačních kolon v HPLC. Polypropylenová pouzdra (kolony, 250 × 4 mm, 5 µm) byly plněny jednotlivými sorbenty při tlaku 20 MPa ve směsi voda : acetonitril v poměru 50 : 50. Během plnění bylo pozorováno uvolnění malé části aktivní složky u všech použitých materiálů. Při analýze byly sledovány tyto parametry: průtok a složení mobilní fáze, pracovní tlak, eluční doby. Též byla sledována eluce aktivní složky z kolony. Údaje k jednotlivým kolonám jsou uvedeny v **Tab. 10**.



Tab. 10: Parametry měření na HPLC

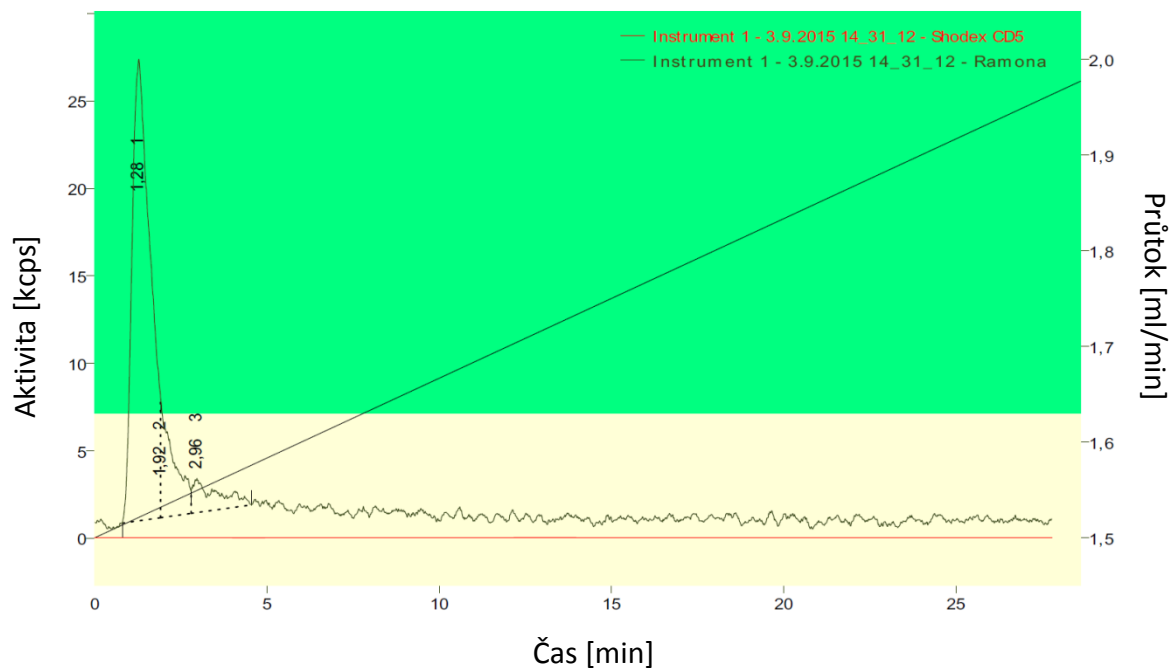
Náplň	Velikost částic [ $\mu\text{m}$ ]	Průtok [ $\text{ml}/\text{min}$ ]	Mobilní fáze
SiO <sub>2</sub> -P-isoTODGA	70 – 250	1	0,1M HNO <sub>3</sub> : acetonitril = 7 :3 (V/V)
SiO <sub>2</sub> -P-TODGA(5 $\mu\text{m}$ )	5	0,5	0,1M HNO <sub>3</sub> : acetonitril = 7 :3 (V/V)
SiO <sub>2</sub> -P-isoTODGA(5 $\mu\text{m}$ )	5	0,5	0,1M HNO <sub>3</sub> : acetonitril = 7 :3 (V/V)

Reálný průtok mobilní fáze se pohyboval v rozmezí 0,5 – 0,8 ml/min, tlak dosahoval hodnot 6 -10 MPa, doba eluce byla v rozmezí 40 – 50 min. Jako standard pro testování sorpčních vlastností byla použita směs AEM. Standard byl připraven z 10  $\mu\text{l}$  zásobního roztoku AEM doplněných do 20  $\mu\text{l}$  ultračistou vodou. Aktivita standardu byla pomocí scintilačního detektoru stanovena na 7 431 cps. Při samotném HPLC byl vždy proveden nástřik 10  $\mu\text{l}$  standardu. Nejdříve byl změřen průtok pouze pro standard bez užití kolony (Obr. 23), aby mohla být porovnána retence analyzovaného vzorku (AEM) s retencí na kolonách. Dále bylo provedeno měření pro všechny výše uvedené kolony (Obr. 24 – 26). jednotlivé jímané frakce eluátu byly proměřeny pomocí gama spektrometrie, díky čemuž bylo určeno, které radionuklidy se v eluátu nachází.



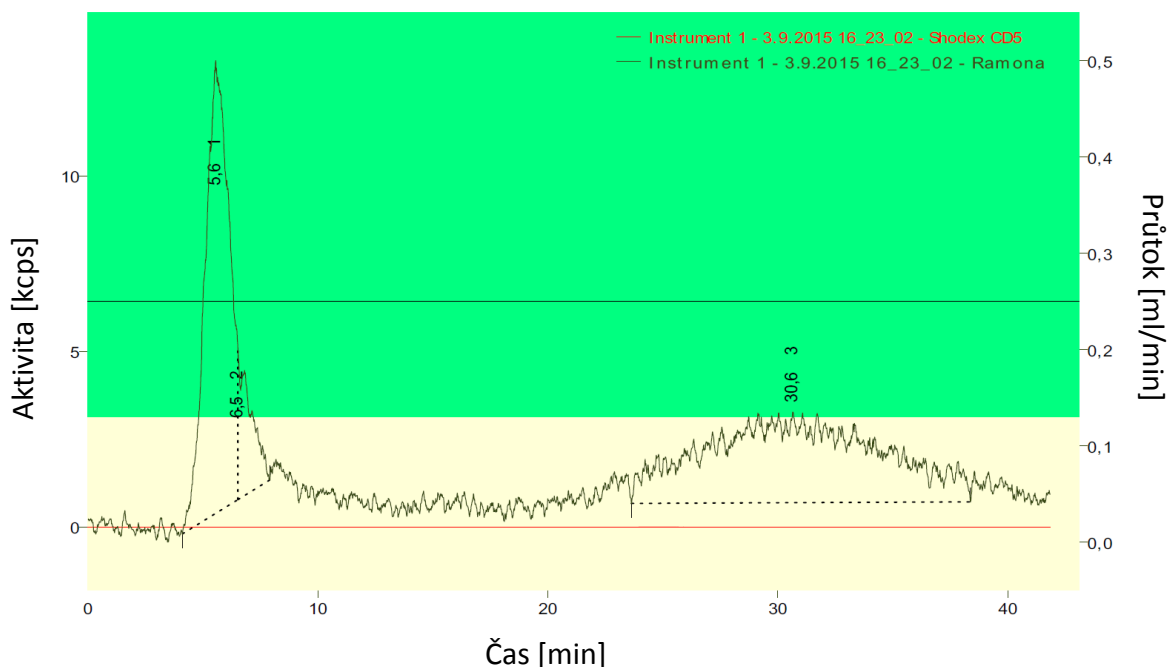
Obr. 23: Chromatografický záznam standard v HPLC bez kolony

Vidíme, že dochází k uvolnění veškerých radionuklidů ihned z počátku eluce a že samotná eluce trvá necelých 15 minut.

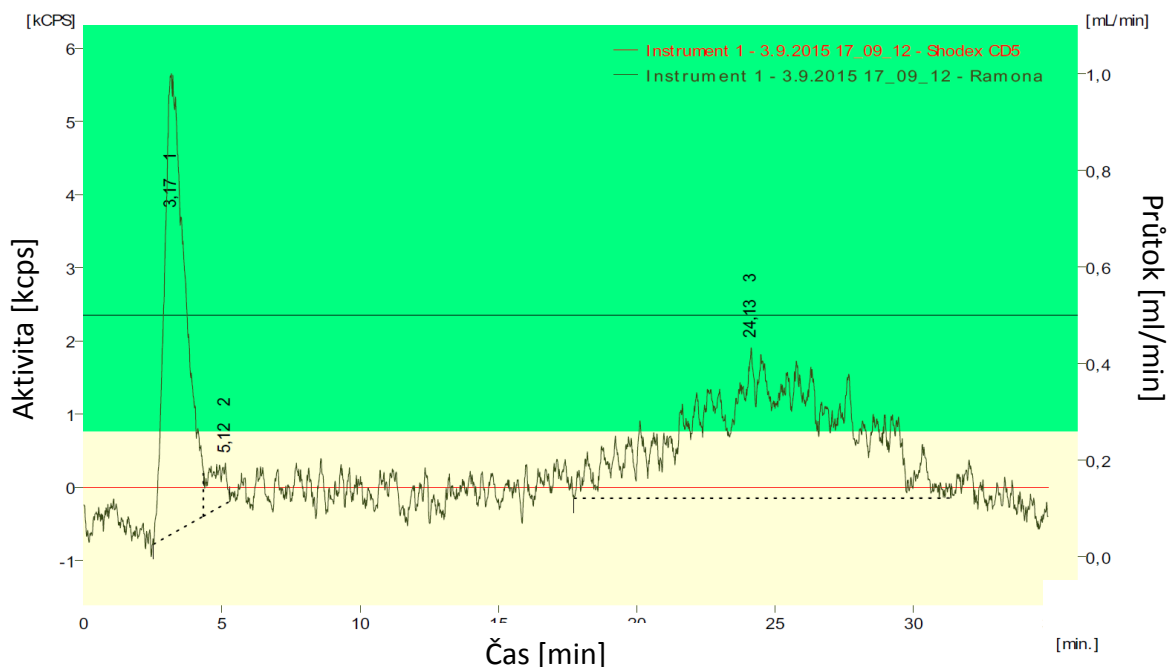


Obr. 24: Chromatografický záznam HPLC pro  $\text{SiO}_2\text{-P-isoTODGA}$

Tři vyznačené oblasti na **Obr. 24** (1, 2, 3; retenční čas 1,28, 1,92 a 2,96 min) odpovídají tomu, kdy byly z kolony uvolněny jednotlivé radionuklidy. Je zcela zřejmé, že nedošlo k téměř žádné separaci, resp. Separace není dostatečná pro oddělení radionuklidů při zisku jednotlivých frakcí eluátu. Porovnání chromatogramů na **Obr. 23** a **Obr. 24** ukazuje, že materiál **SiO<sub>2</sub>-P-isoTODGA** je pro separaci <sup>227</sup>Ac, <sup>227</sup>Th a <sup>223</sup>Ra neúčinný. Toto je zřejmě dáno velikostí částic (70 – 250 μm), díky čemuž nedochází při průtoku kolonou k dostatečnému ustavení rovnováh. V eluátech byla navíc zjištěna přítomnost aktivní složky (isoTODGA).



**Obr. 25:** Chromatografický záznam HPLC pro SiO<sub>2</sub>-P-TODGA(5μm)

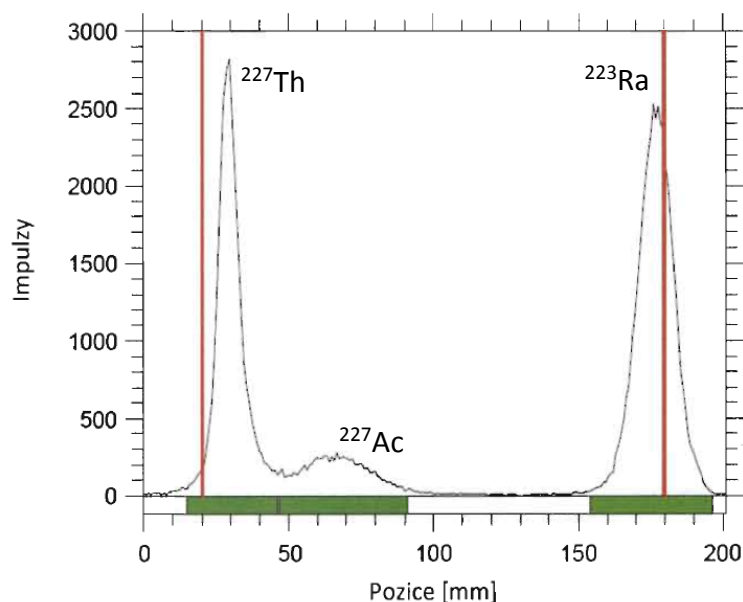


**Obr. 26: Chromatografický záznam HPLC pro  $\text{SiO}_2\text{-P-isoTODGA}(5\mu\text{m})$**

Z **Obr. 25** i **26** je patrné, že k separaci dochází. Gama spektrometrií bylo zjištěno, že oblast 3 (30,6 min) odpovídá eluci  $^{227}\text{Ac}$ . Kolony plněné  **$\text{SiO}_2\text{-P-TODGA}(5\mu\text{m})$**  či  **$\text{SiO}_2\text{-P-isoTODGA}(5\mu\text{m})$**  částečně separují  $^{223}\text{Ra}$  a  $^{227}\text{Th}$ , zcela pak separují  $^{227}\text{Ac}$ . Dosažené výsledky se shodují s [79].

#### 4.3.4 Separace radionuklidů pomocí papírové chromatografie

Chromatografický papír Whatman-1 byl impregnován TODGou o různých koncentracích (0,1 – 10 % roztok TODGA v nepolárním rozpouštědle). Tím vznikla stacionární fáze, na kterou byla nanášena směs AEM či  $^{223}\text{Ra}$  (vždy 10  $\mu\text{l}$ ). Jako mobilní fáze byla použita kyselina dusičná (koncentrace v rozmezí 0,1 až 5 M, s výhodou 1 M). Po vysušení byly chromatogramy měřeny na plynovém proporcionálním detektoru (**Obr. 27**). Podle získaných dat byly chromatogramy rozstříhány na příslušné úseky (vždy čtyři úseky, např.: 0 – 3,5; 3,7 – 7; 7 – 14 a 14 – 20 cm, měřeno od startu). Jednotlivé úseky byly následně proměřeny pomocí gama spektrometru. Bylo zjištěno, že  $^{227}\text{Th}$  zůstává na startu,  $^{227}\text{Ac}$  má retenční faktor ca 0,2,  $^{211}\text{Pb}$  0,7 a  $^{223}\text{Ra}$  0,9.



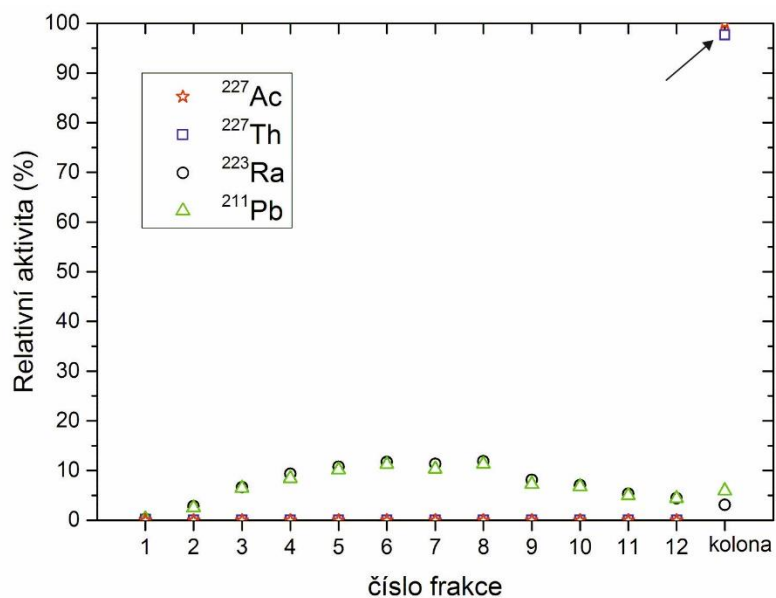
**Obr. 27:** Radiochromatogram AEM měřený po vyměření  $^{211}\text{Pb}$  a  $^{211}\text{Bi}$

Na základě předchozího zjištění, byl stejný postup použit pro stanovení čistoty eluátu  $^{223}\text{Ra}$  pomocí papírové chromatografie. Byly připraveny dva typy eluátu  $^{223}\text{Ra}$  při různých podmínkách. První z nich byl získán za standardních podmínek elucí 0,7 M  $\text{HNO}_3$  v 80% methanolu. V druhém případě byly standardní podmínky změněny přidavkem fyziologického roztoku, který simuluje přítomnost radionuklidových nečistot. Radionuklidová čistota byla kontrolována pomocí gama a alfa spektrometrie (**Obr. 28** a **29**). Procentuální zastoupení jednotlivých radionuklidů v eluátech je uvedeno v **Tab. 11**. Separace  $^{227}\text{Ac}$ ,  $^{227}\text{Th}$ ,  $^{223}\text{Ra}$  a  $^{211}\text{Pb}$  pomocí chromatografického papíru s hydrofobizovaným povrchem pomocí TODGA korelovala s alfa a gama spektrometrií.

Tab. 11: Procentuální zastoupení jednotlivých radionuklidů v eluátech

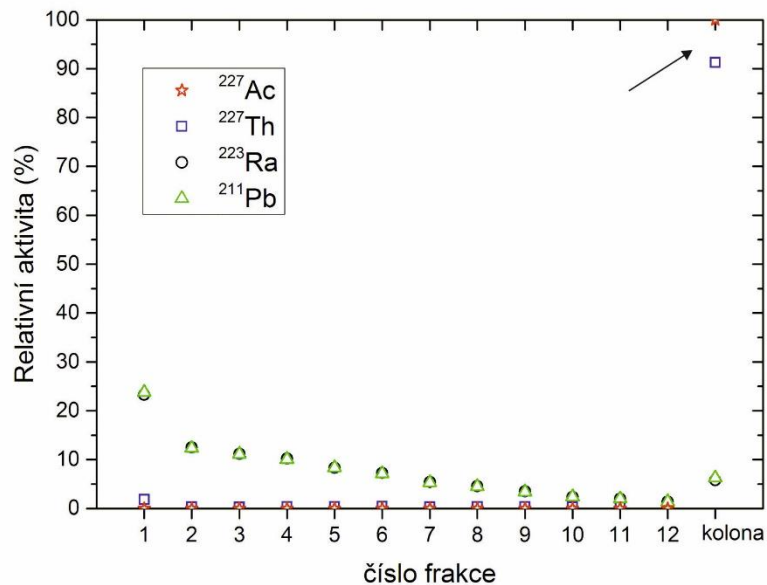
Podmínky	$^{227}\text{Ac}$ [%]	$^{227}\text{Th}$ [%]	$^{223}\text{Ra}$ [%]
Eluát v 0,7 M $\text{HNO}_3$ v 80% MeOH	n.d.	n.d.	100
Eluát v 0,7 M $\text{HNO}_3$ v 80% MeOH, NaCl	n.d.	3,41	96,59

n.d. – nebylo detekováno



Obr. 28: Eluční profil AEM v prostředí 0,7 M  $\text{HNO}_3$  v 80% methanolu

Je zřejmé, že mateřské nuklidy  $^{227}\text{Ac}$  a  $^{227}\text{Th}$  zůstávají na koloně a v eluátu je přítomný pouze  $^{223}\text{Ra}$  a jeho dceřiný nuklid  $^{211}\text{Pb}$ .



**Obr. 29:** Eluční profil AEM v prostředí 0,7 M  $\text{HNO}_3$  v 80% methanolu, NaCl

V modifikovaných podmínkách pomocí NaCl dochází při eluci k nepatrnému uvolnění  $^{227}\text{Th}$  do eluátu. Veškeré  $^{227}\text{Ac}$  však zůstává na koloně.

Ze zjištěného vyplývá, že oba způsoby přípravy eluátu  $^{223}\text{Ra}$  poskytují požadovaný nuklid o radionuklidové čistotě větší než 96 %.  $^{223}\text{Ra}$  získané za standardních podmínek (0,7 M  $\text{HNO}_3$  v 80% methanol) dosahuje dokonce čistoty 100 % a je tedy vhodnější tento způsob přípravy.

## 5 Diskuze

Jak bylo zmíněno již v úvodu, využití radionuklidů stále roste a s tím i nutnost bezpečně zpracovávat velké objemy radioaktivního odpadu. Právě z tohoto důvodu bylo záměrem připravit materiál, případně materiály, které budou vykazovat dobré sorpční vlastnosti vůči různým radionuklidům (zejména vůči  $^{227}\text{Ac}$  a jeho dceřiným nuklidům).

Za tímto účelem byly připraveny čtyři porézní materiály na bázi silikagelu. Z proběhlých experimentů je zřejmé, že vzorky **SiO<sub>2</sub>-P-TODGA**, **SiO<sub>2</sub>-P-isoTODGA**, **SiO<sub>2</sub>-P-TODGA(5μm)** a **SiO<sub>2</sub>-P-isoTODGA(5μm)** vykazují schopnost separace jednotlivých radionuklidů ze směsi  $^{227}\text{Ac}$ ,  $^{227}\text{Th}$  a  $^{223}\text{Ra}$ . Výhodou je jejich chemická stálost při různých hodnotách pH aktivních roztoků. Pro samotnou separaci jsou pak výhodnější materiály s menší velikostí částic (**SiO<sub>2</sub>-P-TODGA(5μm)** a **SiO<sub>2</sub>-P-isoTODGA(5μm)**) a to zejména proto, že zde snadněji dochází k ustavení rovnováh a tedy k separaci. Tato vlastnost je dána přítomností TODGy/isoTODGy na povrchu materiálu. Připravené materiály, zejména pak **SiO<sub>2</sub>-P-TODGA(5μm)** a **SiO<sub>2</sub>-P-isoTODGA(5μm)**, jsou vhodné pro separaci  $^{227}\text{Ac}$  z uvedené směsi. Při optimalizaci podmínek lze předpokládat i úplnou separaci  $^{227}\text{Th}$  a  $^{223}\text{Ra}$ . Tyto vlastnosti potvrzují experimenty na koloně, se statickým uspořádáním (oba vyhodnocovány pomocí gama spektrometrie) i testy prováděné pomocí HPLC. Vzorek **SiO<sub>2</sub>-P-TODGA** též vykazuje schopnost sorpce pro  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{85}\text{Sr}$  a  $^{152}\text{Eu}$ , přičemž v případě  $^{152}\text{Eu}$  dosahuje schopnost sorpce až 91,7 %.

Ze stejného důvodu byly připraveny tři vzorky na bázi zirkonia. Produkty **ZrO<sub>2</sub>-P** a **ZrO<sub>2</sub>-P-PAN** vykazují při statických experimentech určitou míru sorpce pro nuklidy ze směsi AEM. Vzorek **ZrO<sub>2</sub>-P** má tuto schopnost vyšší, jestliže je před vystavením radioaktivnímu roztoku aktivován kyselinou fosforečnou. **ZrO<sub>2</sub>-P-PAN** oproti tomu tuto aktivaci nevyžaduje. Z proběhnuvších experimentů je zřejmé, že vyšší míru sorpce vykazují tyto vzorky při nižší koncentraci kyseliny dusičné v mobilní fázi. Stanovení nejvhodnějších podmínek pro záchyt radionuklidů je však stále předmětem výzkumu. Produkt **ZrO<sub>2</sub>-P-TODGA** se nepodařilo připravit ve formě vhodné pro testování záchytu radionuklidů. Toto může být dáno nevhodnou volbou materiálů pro povrchovou úpravu či



zachováním hmotnostních poměrů z postupu přípravy vzorku **SiO<sub>2</sub>-P-TODGA** a ne poměrů látkových množství.

Vlastnosti vhodné pro zpracování radioaktivního odpadu byly předpokládány i u připravených materiálů, jejichž základem je hydroxyapatit. Vzorky **HAp**, **HAp(Ag)** a **HAp-PAN** vykazují více než 83% sorpci vůči <sup>85</sup>Sr a vzorky **HAp** a **HAp(Ag)** více než 67% sorpci vůči <sup>152</sup>Eu a více než 80% pro <sup>223</sup>Ra při statickém uspořádání. Experimenty na kolonách ukázaly, že všechny tři vzorky na bázi hydroxyapatitu jsou schopné určité míry záchytu radionuklidů. Nevýhodou u **HAp** a **HAp(Ag)** však je rozpouštění materiálu, ke které dochází, má-li mobilní fáze kyselého pH.

Vzhledem k výsledkům získaných při testování **SiO<sub>2</sub>-P-TODGA** byl připraven chromatografický papír impregnovaný TODGA. Na základě dat získaných díky separaci radionuklidů ze směsi AEM metodou papírové chromatografie, bylo potvrzeno, že TODGA je vhodným materiálem pro separaci <sup>227</sup>Ac, <sup>227</sup>Th a <sup>223</sup>Ra. Této vlastnosti lze využít například při testování radionuklidové čistoty eluátu <sup>223</sup>Ra na odděleních nukleární medicíny.

V současné době probíhá optimalizace podmínek pro úplnou separaci <sup>227</sup>Th a <sup>223</sup>Ra pomocí vzorků **SiO<sub>2</sub>-P-TODGA(5μm)** a **SiO<sub>2</sub>-P-isoTODGA(5μm)**. Dále je stále předmětem výzkumu stanovení podmínek pro co nejvyšší sorpci radionuklidů u materiálů **ZrO<sub>2</sub>-P** a **ZrO<sub>2</sub>-P-PAN**.

## 6 Závěr

Z dostupné literatury byly získány informace o materiálech s potenciálem pro záchyt radionuklidů. Mezi nejužívanější metody patří využití pevného extrakčního činidla s upraveným povrchem pomocí aktivní organické složky. K PEXům pak můžeme zařadit různé materiály anorganického i organického původu. Pro testování sorpčních vlastností je nejčastěji využíváno různých kolon, které jsou naplněny vhodným sorbentem a mobilní fáze s obsahem radioaktivní složky, či statických experimentů, z nichž lze stanovit rozdělovací koeficient.

Byly prostudovány možnosti přípravy látek, u kterých lze předpokládat sorpční vlastnosti vůči různým radionuklidům. Na základě získaných informací byla navržena experimentální uspořádání pro přípravu i testování tří skupin sorpčních materiálů - dělené na základě použitého PEXu (silikagelu, zirkonia, hydroxyapatitu). Jako aktivní organická složka byl využit kopolymer styrenu a divinylbenzenu, TODGA, polyakrylonitril či jejich kombinace. Připravené materiály byly testovány v různých podmínkách a uspořádáních.

Vlastnosti vzorky na bázi silikagelu byly vyhodnocovány pomocí HPLC. Dále byly tyto materiály testovány pro záchyt radionuklidů při průtoku radioaktivního roztoku kolonou. Obě tato uspořádání potvrzují schopnost materiálů separovat nuklidy ze směsi  $^{227}\text{Ac}$ ,  $^{227}\text{Th}$  a  $^{223}\text{Ra}$ . Též byly provedeny statické experimenty a stanoveny rozdělovací koeficienty pro  $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{152}\text{Eu}$  a  $^{137}\text{Cs}$ . Pomocí statických experimentů byly tyto koeficienty stanoveny též pro vzorky na bázi zirkonia a to pro  $^{227}\text{Ac}$ ,  $^{227}\text{Th}$  a  $^{223}\text{Ra}$ . Zde je však potřeba optimalizovat podmínky sorpce. Materiály na základě hydroxyapatitu byly testovány při průtoku aktivního roztoku kolonou. Tyto experimenty prokázaly sorpční vlastnosti připravených materiálů při zásaditém a neutrálním pH mobilní fáze. Aktivní organická složka TODGA byla též úspěšně aplikována při separaci radionuklidů pomocí papírové chromatografie.

Vedle samotných sorpčních vlastností je důležitou součástí výzkumu co možná nejkomplexnější charakterizace získaných materiálů. Připravené sorbenty byly charakterizovány pomocí infračervené spektrometrie, u vybraných vzorků byla stanovena velikost povrchu či byly analyzovány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu.

U materiálů na základě silikagelu a zirkonia byly stanoveny poměry anorganické a organické složky pomocí termické analýzy.

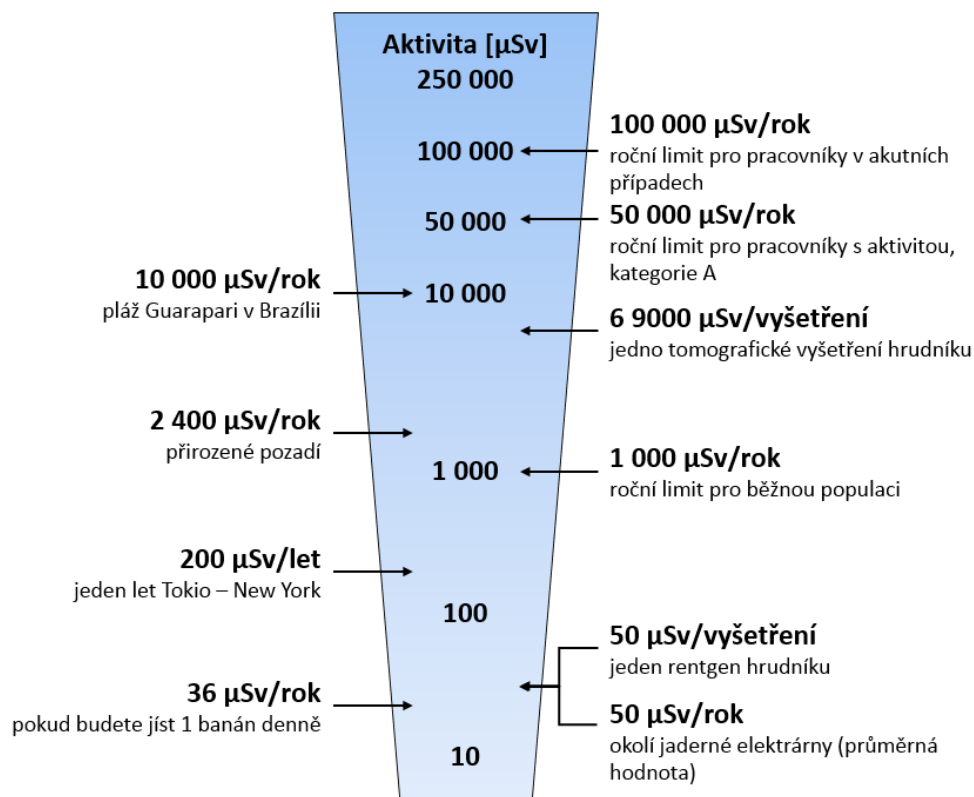
Připravené sorpční materiály či jejich strukturní modifikace mohou být v budoucnu základem technologických procesů při zpracování radioaktivních odpadů. Charakterizace těchto materiálů a o nich experimentálně získané informace jsou dobrým podkladem nejen k dalšímu studiu jejich sorpčních vlastností, ale i pro jejich aplikaci v praxi.

## Didaktické využití

Výuka chemie jako takové je ukotvena v Rámcovém vzdělávacím programu pro základní vzdělávání (RVP ZV) i pro gymnázia (RVP G). V RVP ZV je chemie řazena ve vzdělávací oblasti Člověk a příroda spolu s fyzikou, přírodopisem a zeměpisem. Přímo ve vzdělávacím oboru chemie zmínku o jaderné chemii či radioaktivitě nenajdeme. Problematika jaderné energie je podle RVP ZV předmětem učiva v rámci vzdělávacího oboru fyzika. Zde se mají žáci setkat s tématy: jaderná energie, štěpná reakce, jaderný reaktor, jaderná elektrárna a ochrana lidí před radioaktivním zářením. [80] RVP G řadí chemii též do vzdělávací oblasti Člověk a příroda, tentokrát však spolu s fyzikou, biologií, geografii a geologií. Problematika radioaktivity je stejně jako u RVP ZV řazena do fyziky v rámci studia mikrosvěta. Zde by se měl žák seznámit s tématy jako: foton a jeho energie, jaderná energie, syntéza a štěpení jader atomů, řetězová reakce, jaderný reaktor. V chemii opět nenajdeme ani zmínku, leda že je vše shrnuto do pojmu stavba atomu. [81]

Podle této velmi stručné rešerše závazných kurikulárních dokumentů je zcela zřejmé, že kromě tématu jaderných elektráren žák absolvující základní vzdělání i gymnázium nemusí mít žádnou představu o využití radioaktivních látek v běžném životě. Právě v důsledku malé a nedostatečné informovanosti o využitelnosti reakcí štěpení atomového jádra a o vlastnostech tohoto jevu, je většina populace odkázána na informace poskytované médii. Jejich cílem ale bohužel jen málokdy je přinést kompletní obraz skutečnosti. Následkem pak často je přehnaný strach a nedůvěra.

Téma radioaktivity, respektive využití radionuklidů, je bohužel krásným příkladem tohoto zkreslení skutečnosti v závislosti na nedostatku informací. Jako ilustrace může posloužit **Obr. 30**. Je na něm vyobrazeno několik běžných situací, kdy se s radioaktivitou setkáváme. Je velmi důležité si uvědomit, že radioaktivita je jev, kterému se nevyhneme a který se vyskytuje všude kolem nás. Její výskyt se netýká jen jaderných elektráren, jaderných zbraní, nukleární medicíny či vědeckých pracovišť zabývajících se jadernou chemií či fyzikou. Radioaktivita je důležitá pro historiky k datování stáří různých objektů, pro biology k zjišťování různých fyziologických procesů v tělech organismů či jako zdroje záření v obrazovkách a speciálních lampách.



Obr. 30: Radioaktivita kolem nás

Řešením malé informovanosti obyvatel není přenesení zodpovědnosti na učitele. Ano, učitel je zodpovědný za to, co naučí své žáky, avšak nemůžeme po něm požadovat, aby zdlouhavě vyhledával veškeré informace a následně je zpracovával do podoby využitelné ve škole. Proto je důležité, aby odborní pracovníci, kteří se s tématem setkávají a rozumí mu, vytvářeli srozumitelné materiály pro učitele či přímo studenty. Dalším řešením může být poskytování materiálů vypracovaných studenty v rámci závěrečných prací do jednotlivých škol. Takovým to materiálem je i diplomová práce [82], dostupná online na adrese <https://is.cuni.cz/webapps/zzp/detail/129525/>, kde učitel najde řadu zajímavých a aktuálních úloh týkajících se jaderné chemie a f-prvků. Zajímavé a poutavé podání problematiky jaderné chemie zajisté zvýší i osobní zájem studentů a tím i informovanost ve společnosti.

## Použité zdroje

1. ULLMANN V. *Jaderná fyzika a fyzika ionizujícího záření* [online]. 2002. [cit. 2016-12-2]. Dostupné na: <http://astronuklfyzika.cz/JadRadFyzika4.htm>.
2. SPRÁVA ÚLOŽIŠŤ RADIOAKTIVNÍCH ODPADŮ. *Směrnice Rady 2011/70 Euratom*. [online] Ústřední věstník Evropské unie 2011 [cit. 2. 4. 2016]. Dostupné z: <http://www.surao.cz/cze/Informacni-koutek/Dokumenty-ke-stazeni/Smernice-Rady-2011-70-Euratom>.
3. ONISHI Y. *Critical view: Radionuclide Transport, Sediment Transport and Water Quality; Mathematical Modeling and Radionuclide Adsorption/Desorption Mechanism*. National Technical Information Service, Richland WA, 1981.
4. MÁLKOVÁ E. *Příprava nanosond pro cílenou terapii <sup>223</sup>Ra*. Praha, 2014. Bakalářská práce. Katedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, České vysoké učení technické. Vedoucí práce RNDr. Martin Vlk.
5. OPEKAR F. et al. *Základní analytická chemie: pro studenty, pro něž analytická chemie není hlavním studijním oborem*. Karolinum, Praha, 2003, p. 201. ISBN 80-246-0553-8.
6. STARÝ J. et al. *Separční metody v radiochemii*. Academia, Praha, 1975, p. 399.
7. MARCUS Y., A. S. KERTES. *Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes*. Wiley-Interscience, London, 1969, p. 1037. ISBN 0-471-56858-9.
8. FELTL L., K. ŠTULÍK. *Teoretické základy separačních metod*. SPN, Praha, 1984, p. 208.
9. NOVÁČKOVÁ Z. *Studium vlastností kompozitních materiálů obsahující extrakční činidla*. Praha, 2004. Diplomová práce. Katedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, České vysoké učení technické. Vedoucí práce Doc. Ing. Ferdinand Šebesta, CSc.
10. BRAUN T., G. GHERSINI. *Extraction Chromatography*. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1975, p. 575. ISBN 963-05-0220-8.
11. CHIARIZIA R., E. P. HORWITZ, M. L. DIETZ. *Acid Dependency of the Extraction of Selected Metal Ions by a Strontium-Selective Extraction Chromatographic Resin: Calculated vs. Experimental Curves*. Solvent Extraction and Ion Exchange, 10, 1992, p. 337-361. DOI 10.1080/07366299208918108.

12. CORTINA J. L., A. WARSHAWSKY. *Developments in Solid-Liquid Extraction by Solvent-Impregnated Resins*. Ion Exchange and Solvent Extraction, 13, 1997, p. 195-293.
13. KAUCZOR H. W., A. MEYER. *Structure and Properties of Levextrel Resins*. Hydrometallurgy, 3, 1978, p. 65-73. DOI 10.1016/0304-386X(78)90007-5.
14. KREMLIAKOVA N. Y., K. V. BARSUKOVA, B. F. MYASOEDOV. *Behaviour of Transplutonium and Rare Earth Elements on TVEX – III*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 122, 1988, p. 3-11. DOI 10.1007/BF02037156.
15. MANN N. R. et al. *Development of Novel Composite Sorbents for the Removal of Actinides from Environmental and Analytical Solutions*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 254, 2002, p. 41-45. DOI 10.1023/A:1020829228253.
16. TRANTER T. J. et al. *Evaluation of a Novel Solid Phase Extraction Composite for the Removal of Actinides from Acidic Nuclear Waste Solutions*. Czechoslovak Journal of Physics, 53, 2003, p. A589-A594. DOI 10.1007/s10582-003-0076-x.
17. IUPAC. *Goldbook.iupac.org* [online]. International union of Pure and Applied Chemistry © 2005-2014 [cit. 2015-2-12]. Dostupné z: <http://goldbook.iupac.org/M03906.html>.
18. LU G. O. et al. *Nanoporous Materials: Science and Engineering*. Covent Garden, London, United Kingdom: Imperial College Press, 2004. ISSN 1793-1282.
19. SHIRKHAZADEH M. *Direct Formation of Nanophase Hydroxyapatite on Cathodically Polarized Electrodes*. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 9, 1998, p. 67-72. DOI 10.1023/A:1008838813120.
20. IUPAC. *Goldbook.iupac.org* [online]. International union of Pure and Applied Chemistry © 2005-2014 [cit. 2015-2-12]. Dostupné z: <http://goldbook.iupac.org/M03853.html>.
21. HEO K. et al. *Characterisation of Pore Structures in Nanoporous Materials for Advanced Bionanotechnology*. IEE proceedings – nanobiotechnology 153, 2006, p. 121-128. DOI 10.1049/ip-nbt:20050020.
22. SMARSLY B. et al. *Characterization of Worm-Like Micro- and Mesoporous Silicas by Small-Angle Scattering and High-Resolution Adsorption Porosimetry*. Adsorption 11, 2005, p. 653-655. DOI 10.1007/s10450-005-6001-9.

23. HEDDEN R. C. et al. *Characterization of Pore Structure in a Nanoporous Low-Dielectric-Constant Thin film by Neutron Porosimetry and X-ray Porosimetry*. Langmuir 20, 2004, p. 6658-6667. DOI 10.1021/la036334u.
24. JOHNSON S. A. et al. *Ordered Mesoporous Polymers of Tunable Pore Size from Colloidal Silica Teplates*. Science 12, 1999, p. 963-965. DOI 10.1126/science.283.5404.963.
25. NARITA H. et al. *Extraction Behavior for Trivalent Lanthanides with Amides and EXAFS Study of Their Complexes*. In: *Solvent Extraction for the 21st Century*, Barcelona, Spain, 1999. ISBN 978-14-20059-70-0.
26. HUSAIN M. et al. *Extraction Chromatography of Lanthanides Using N,N,N',N'-tetraoctyl diglycolamide (TODGA) as the Stationary Phase*. Desalination 229, 2008, p. 294-301. ISSN 0011-9164.
27. HECKE K. VAN, G. MODOLO. *Separation of Actinides from Low Level Liquid Wastes (LLLW) Chromatography Using Novel DMDOHEMA and TODGA Impregated Resins*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 261, 2004, p. 269-275. ISSN 0236-5731.
28. ANSARI S. A. et al. *Extraction Chromatographic Studies of Metal Ions Using N,N,N',N'-tetraoctyl diglycolamide as Stationary Phase*. Talanta 68, 2006, p. 1273-1280. DOI 10.1016/j.talanta.2005.07.042.
29. HOSHI H. et al. *Group Separation of Trivalent Minor Actinides and Lanthanides by TODGA Extraction Chromatography for Radioactive Waste Management*. Journal of Alloys and Compounds 374, 2004, p. 451-455. DOI 10.1016/j.jallcom.2003.11.144.
30. KOZEMPEL J. et al. *Chromatografický papír a sada pro chromatografickou separaci směsi radionuklidů*. Užitečný vzor, 2014. CZ 27591 U1.
31. KINURA T. et al. *New Water-soluble Organic Ligands for Actinide Cations Complexation*. Chemistry letters 35, 2006, p. 256-257. DOI 10.1246/cl2006.256.
32. ANSARI S. A. et al. *Evaluation of N,N,N',N'-tetraoctyl-3-oxapentane-diamide (TODGA) as a Mobile Carrier in Remediation of Nuclear Waste Using Supported Liquid Membrane*. Journal of Membrane Science 298, 2007, p. 169-174. DOI 10.1016/j.memsci.2007.04.015.



33. ANSARI S. A. et al. *Counter-current Extraction of Uranium and Lanthanides from Simulated High-level Waste Using N,N,N',N'-tetraoctyl diglycolamide*. Separation and Purification Technology 66, 2009, p. 118-124. DOI 10.1016/j.seppur.2008.11.019.
34. BAJZÍKOVÁ A. et al. *Kontrola kvality eluátu <sup>223</sup>Ra*. Nukleární medicína. 2015, ISSN 1805-1146 (akceptováno).
35. WANG Q. et al. *Nanostructures and Surface Nanomechanical Properties of Polyacrylonitrile/Graphene Oxide Composite Nanofibers by Electrospinning*. Journal of Applied Polymer Science 2013, p. 1152-1157. DOI 10.1002/app.38273.
36. CHIEN A. et al. *Polyacrylonitrile Fibers Containing Graphene Oxide Nanoribbons*. ACS Applied Materials & Interfaces 7, 2015, p. 5281-5288. DOI 10.1021/am508594p.
37. ŠEBESTA F. *Sorbent složený z aktivní složky a pojivé organické matrice a způsob jeho výroby*. Popis vynálezu. 1990. CS 273369 B1.
38. ŠEBESTA F. et al. *Evaluation of Polyacrylonitrile (PAN) as a Binding Polymer for Absorbers Used to Treat Liquid Radioactive Wastes*. Contractor Report. 1995. SAND95-2729.
39. ZHANG A. et al. *Preparation of a Novel macroporous Silica-based Diglycolamide Derivative-impregnated Polymeric Composite and its Adsorption Mechanism for Rare Earth Metal Ions*. Adsorption Science and Technology 5, 2007, p. 257-272. DOI 10.1260/026361707783432579.
40. PERI J. B., L. HENSLEY, Jr. *The Surface Structure of Silica Gel*. Journal of Physical Chemistry 72, 1968, p.2926-2933. DOI 10.1021/j100854a041.
41. ZHANG A. et al. *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 Polymeric Journal 43, 2006, p. 529-539. DOI 10.1016/j.eurpolymj.2006.10.034.
42. YOUNG J. A. *Zirconium(IV) Oxide*. Journal of Chemical Education, 80, 2003, p. 140. DOI 10.1021/ed080p140.

43. HUDSON M. J., J. A. KNOWLES. *Preparation and Characterisation of Mesoporous, High-surface-area Zirconium(IV) Oxide*. *Journal of Materials Chemistry*, 6, 1996, p. 89-95. DOI 10.1039/JM9960600089.
44. IKEDA Y. et al. *Structure of the Active Sites on H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> Catalysts for Dimethyl Carbonate Synthesis from Methanol and Carbon Dioxide*. *Journal of Physical Chemistry*, 105, 2001, p. 10653-10658. DOI 10.1021/jp0121522.
45. IKEDA Y. et al. *Promoting Effect of Phosphoric Acid on Zirconia Catalysts in Selective Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol and Carbon Dioxide*. *Catalysis Letters*, 60, 2000, p. 59-62. DOI 10.1023/A:1019043422050.
46. YIN J. et al. *Preparation of Polystyrene/Zirconia Core-shell Microspheres and Zirconia Hollow Shells*. *Elsevier, Inorganic Chemistry Communications*, 6, 2003, p. 942-945. DOI 10.1016/S1387-7003(03)00156-4.
47. KAWAHASHI N. et al. *Zirconium Compounds as Coatings on Polystyrene Latex and as Hollow Spheres*. *Journal of Materials Chemistry*, 1, 1991, p. 577-582. DOI 10.1039/JM9910100577.
48. WOPENKA B., J. D. PASTERIS. *A Mineralogical Perspective on the Apatite in Bone*. *Journal of Materials Science and Engineering*, 25, 2005, p. 131-143. DOI 10.1016/j.msec.2005.01.008.
49. 35. FERRAZ M. P. et al. *Hydroxyapatite Nanoparticles: A Review of Preparation Methodologies*. *Journal of Applied Biomaterials and Biomechanics*, 2, 2004, p. 74-80. PMID 20803440.
50. BOUYER E. et al. *Morphological Study of Hydroxyapatite Nanocrystal Suspension*. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 11, 2000, p. 523-531. PMID 15348004.
51. YUBAO L. et al. *Morphology and Composition of Nanograde Calcium Phosphate Needle-like Crystals Formed by Simple Hydrothermal Treatment*. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 5, 1994, p. 326 – 331. DOI 10.1017/BF00058956.
52. TAS C. A. *Synthesis of Biomimetic Ca-hydroxyapatite powders at 37 °C in Synthetic Body Fluids*. *Biomaterials*, 21, 2000, p. 1429-1438. PMID 10872772.

53. GROSS K. A. et al. *Thin Hydroxyapatite Coatings via Sol-gel Synthesis*. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 9, 1998, p. 839-834. PMID 15348950.
54. VIJAYALAKSHMI U., S. RAHESWARI. *Preparation and Characterization of Microcrystalline Hydroxyapatite Using Sol Gel Method*. Trends in Biomaterials and Artificial Organs, 19, 2006, p. 57-62.
55. SHIRKHAZADEH M. *Direct Formation of Nanophase Hydroxyapatite on Cathodically Polarized Electrodes*. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 9, 1998, p. 67-72. DOI 10.1023/A:1008838813120.
56. PARK J. *Bioceramic. Properties, Characterizations and Applications*. Springer, 2008, p. 183-203. DOI 10.1007/798-0-387-09545-5.
57. CHU S. Y. F et al. *WWW Table of Radioactive Isotope, Nuclide search* [online]. The Lund/LBNL Nuclear Data Search 1999 [cit. 2016-10-2]. Dostupné z: <http://nucleardata.nuclear.lu.se/toi/nuclide.asp?iZA=880223>.
58. CHU S. Y. F. et al. *WWW Table of Radioactive Isotope, Nuclide search* [online]. The Lund/LBNL Nuclear Data Search 1999 [cit. 2016-10-2]. Dostupné z: <http://nucleardata.nuclear.lu.se/toi/nuclide.asp?iZA=900227>.
59. CHU S. Y. F et al. *WWW Table of Radioactive Isotope, Nuclide search* [online]. The Lund/LBNL Nuclear Data Search 1999 [cit. 2016-10-2]. Dostupné z: <http://nucleardata.nuclear.lu.se/toi/nuclide.asp?iZA=820211>.
60. Státní úřad pro kontrolu léčiv. XOFIGO [online]. 2013. [cit. 2016-10-2]. Dostupné na: <http://www.sukl.cz/modules/medication/detail.php?code=0194562&tab=info>.
61. KOZEMPEL J. et al. *Prospective Carriers of <sup>223</sup>Ra for Targeted Alpha Particle Therapy*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 304, 2015, p. 443-447. DOI 10.1007/s10967-014-3615-y.
62. FDA. FDA: Radium Ra 223 dichloride [online]. 2013. [cit. 2016-10-2]. Dostupné na: <http://www.fda.gov/drugs/informationondrugs/approveddrugs/ucm352393.htm>.
63. EMA. Xofigo (radium Ra-223 dichloride) [online]. 2013. [cit. 2016-10-2]. Dostupné na: [http://www.ema.europa.eu/ema/index.jsp?curl=pages/medicines/human/medicines/002653/human\\_med\\_001692.jsp&mid=WC0b01ac058001d124](http://www.ema.europa.eu/ema/index.jsp?curl=pages/medicines/human/medicines/002653/human_med_001692.jsp&mid=WC0b01ac058001d124).

64. CHU S. Y. F et al. *WWW Table of Radioactive Isotope, Nuclide search* [online]. The Lund/LBNL Nuclear Data Search 1999 [cit. 2016-10-2]. Dostupné z: <http://nucleardata.nuclear.lu.se/toi/nuclide.asp?iZA=890227>.
65. GUSEVA L. I. Et al. *An  $^{227}\text{Ac}$ - $^{211}\text{Pb}$  generator for Test Experiments Of Solution Chemistry of Element 114*. Journal of Analytical and Nuclear Chemistry 260, 2004, p. 167-172. DOI 10.1023/B:JRNC.0000027076.41699.
66. SODERQUIST C. Z. et al. *Production of High-purity Radium-223 from Legacy Actinium-Beryllium neutron Sources*. Current Radiopharmaceuticals, 2012, p. 244-252. DOI 10.2174/1874471011205030244.
67. CHU S. Y. F et al. *WWW Table of Radioactive Isotope, Nuclide search* [online]. The Lund/LBNL Nuclear Data Search 1999 [cit. 2016-10-2]. Dostupné z: <http://nucleardata.nuclear.lu.se/toi/nuclide.asp?iZA=380085>.
68. MAJER V. *Základy užití jaderné chemie*. Státní nakladatelství technické literatury, Praha, 1985..
69. Státní úřad pro kontrolu léčiv. PROTELOS 2 G [online]. 2016. [cit. 2016-10-2]. Dostupné na: <http://www.sukl.cz/modules/medication/detail.php?kod=0028270>.
70. MAJER V. *Základy jaderné chemie*. Státní nakladatelství technické literatury, Praha, 1981.
71. CHU S. Y. F et al. *WWW Table of Radioactive Isotope, Nuclide search* [online]. The Lund/LBNL Nuclear Data Search 1999 [cit. 2016-10-2]. Dostupné z: <http://nucleardata.nuclear.lu.se/toi/nuclide.asp?iZA=630152>.
72. GRAY T. et al. Periodictable.com [online]. 2013 [cit. 2015-2-24]. Dostupné z: <http://www.periodictable.com/Isotopes/063.152/index3.full.html>.
73. CHU S. Y. F et al. *WWW Table of Radioactive Isotope, Nuclide search* [online]. The Lund/LBNL Nuclear Data Search 1999 [cit. 2016-10-2]. Dostupné z: <http://nucleardata.nuclear.lu.se/toi/nuclide.asp?iZA=550137>.
74. MANN N. R. et al. *Ion Processing Element with Composite Media*. Patent. United States Patent and Trademark Office (USPTO), US 6, 514, 566 B2. 2003-02-04.

75. BAJZÍKOVÁ A. *Příprava porézních materiálů pro záchyt radionuklidů*. Praha, 2014. Bakalářská práce. Katedra učitelství a didaktiky chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova v Praze. Vedoucí práce Doc. Ing. Stanislav Smrček, CSc.
76. ZHANG A., E. KURAOKA, M. KUMAGAI. *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*, 43, 2006, p. 529-239. DOI 10.1016/j.europolymj.2006.10.034.
77. ZHANG A. et al. *Preparation of a Novel Macroporous Silica-based Diglycolamide Derivative-impregnated Polymeric Composite and its Adsorption Mechanism for Rare Earth Metal Ions*. *Adsorption Science & Technology*, 25, 2007, p. 257-272. DOI 10.1260/026361707783432579.
78. BILEWICZ, A. et al. *TiO<sub>2</sub> Nanoparticles as Carriers of <sup>225</sup>Ac/<sup>213</sup>Bi in vivo generators*. *Contributions to Conferences*. 2013.
79. KOZEMPEL J. et al. *Způsob chromatografické separace směsi radionuklidů, chromatografický papír, způsob jeho přípravy a sada pro separaci směsi radionuklidů*. Patent Úřad průmyslového vlastnictví, 305667. 2015-12-16.
80. *Rámcový vzdělávací program pro základní vzdělávání: RVP ZV*. Praha. Výzkumný ústav pedagogický v Praze. 2013, 143 p. ISBN 80-87000-02-1.
81. *Rámcový vzdělávací program pro gymnázia: RVP G*. Praha: Výzkumný ústav pedagogický v Praze, 2007, 100 p. ISBN 978-808-7000-113.
82. DISTLER P. *Výuka jaderné chemie a chemie f-prvků na středních školách*. Praha, 2014. Diplomová práce. Katedra učitelství a didaktiky chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova v Praze. Vedoucí práce RNDr. Pavel Teplý, Ph.D.

## Přílohy

### Seznam příloh

Ocenění .....	II
Přehled publikačních výstupů .....	II
Publikace v impaktovaných a recenzovaných časopisech .....	II
Výsledky s právní ochranou .....	III
Aplikované výsledky .....	III
Příspěvky na konferencích .....	III

## Ocenění

2. místo v soutěži **Nejlepší studentská práce v oblasti mírového využívání jaderné energie**, ÚJV Řež, a. s., Česká nukleární společnost, Brno 3. – 5. prosince 2014.

## Přehled publikačních výstupů

### Publikace v impaktovaných a recenzovaných časopisech

KOZEMPEL J., M. VLK, E. MÁLKOVÁ, A. BAJZÍKOVÁ, J. BÁRTA et al. *Prospective carriers of  $^{223}\text{Ra}$  for targeted alpha particle therapy*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2015, 304, p. 443-447. ISSN 0236-5731

VLK M., P. MIČOLOVÁ, E. MÁLKOVÁ, A. BAJZÍKOVÁ, E. KUKLEVA et al. *Radium-223 labelled nanocarriers for alpha radionuclide therapy*. Molecular and Supramolecular Carriers for Imaging and Therapy. 2015, p. 8

BAJZÍKOVÁ A., S. SMRČEK, J. KOZEMPEL, M. VLK, J. BÁRTA. *Příprava porézních materiálů pro záchyt radionuklidů*. Bezpečnost jaderné energie. 2015, 23, p. 355-359. ISSN 1210-7085.

BAJZÍKOVÁ A., S. SMRČEK, J. KOZEMPEL, M. VLK, J. BÁRTA. *Příprava porézních materiálů pro záchyt radionuklidů*. Jaderná energetika v pracích mladé generace. Praha: Česká nukleární společnost, 2015, p. 12-17. ISBN 978-80-02-02599-3

KOZEMPEL J., M. VLK, E. MÁLKOVÁ, A. BAJZÍKOVÁ, J. BÁRTA et al. *Potenciální nosiče  $^{223}\text{Ra}$  pro alfa terapii*. Česká a slovenská farmacie. Praha: Česká lékařská společnost J. E. Purkyně, 2014, 4, p. 188. ISSN 1210-7816

BAJZÍKOVÁ A., J. KOZEMPEL, M. VLK, E. KUKLEVA, P. MIČOLOVÁ. *Kontrola kvality eluátu  $^{223}\text{Ra}$* . Nukleární medicína. 2015, ISSN 1805-1146 (akceptováno)

MIČOLOVÁ P., E. MÁLKOVÁ, J. KOZEMPEL, M. VLK, A. BAJZÍKOVÁ. *Příprava  $^{223}\text{Ra}$  a  $^{99m}\text{Tc}$  značených hydroxyapatitů a jejich in vivo stabilita*. Nukleární medicína. 2015, ISSN 1805-1146

### Výsledky s právní ochranou

KOZEMPEL J., M. VLK, P. MIČOLOVÁ, A. BAJZÍKOVÁ. *Způsob chromatografické separace směsi radionuklidů, chromatografický papír, způsob jeho přípravy a sada pro separaci směsi radionuklidů*. Patent Úřad průmyslového vlastnictví, 305667. 2015-12-16

### Aplikované výsledky

KOZEMPEL J., M. VLK, P. MIČOLOVÁ, A. BAJZÍKOVÁ, L. MAREŠOVÁ et al. *Generátor Ac-227 / Ra-223*. [Funkční vzorek]. 2015

KOZEMPEL J., M. VLK, P. MIČOLOVÁ, A. BAJZÍKOVÁ. *Chromatografický papír a sada pro chromatografickou separaci směsi radionuklidů*. [Funkční vzorek]. 2015

VLK M., A. BAJZÍKOVÁ, E. KUKLEVA, P. MIČOLOVÁ, J. KOZEMPEL et al. *HPLC kolona s makroporézním sorbentem*. [Funkční vzorek]. 2015

### Příspěvky na konferencích

BAJZÍKOVÁ A., E. MÁLKOVÁ, M. VLK, V. BRYNYCH, J. KOZEMPEL. *Záchyt radionuklidů pomocí porézních materiálů*. Zborník recenzovaných příspěvků - Študentská vedecká konferencia PriF UK 2015. Bratislava: Univerzita Komenského, 2015, p. 885-890. ISBN 978-80-223-3859-2

BAJZÍKOVÁ A., M. VLK, P. MIČOLOVÁ, L. KOMÁNKOVÁ, J. KOZEMPEL. *Assessment of <sup>223</sup>Ra radionuclidic purity by extraction paper chromatography*. 9th Symposium on targeted Alpha Therapy. 2015, p. 74

KOZEMPEL J., M. VLK, E. MÁLKOVÁ, A. BAJZÍKOVÁ, J. BÁRTA et al. *Potenciální nosiče <sup>223</sup>Ra pro alfa terapie*. XXXVI. Pracovní dny Radiofarmaceutické sekce České společnosti nukleární medicíny, Sborník. 2014, p. 184-193

KOZEMPEL J., M. VLK, E. MÁLKOVÁ, A. BAJZÍKOVÁ, R. SANTOS-OLIVEIRA. *Prospective carriers of <sup>223</sup>Ra for targeted alpha particle therapy*. Booklet of abstracts 17th Radiochemical Conference. 2014, vol. 1, p. 239. ISBN 978-80-01-05504-5



MIČOLOVÁ P., E. MÁLKOVÁ, J. KOZEMPEL, M. VLK, A. BAJZÍKOVÁ. *Značené hydroxyapatity*.  
*Nukleární medicína*. 2014, díl 3, p. 23. ISSN 1805-1146

BAJZÍKOVÁ A., J. KOZEMPEL, M. VLK, E. KUKLEVA, P. MIČOLOVÁ. *Kontrola kvality eluátu*  
<sup>223</sup>Ra. *Nukleární medicína*. 2014, díl 3, p. 18. ISSN 1805-1146