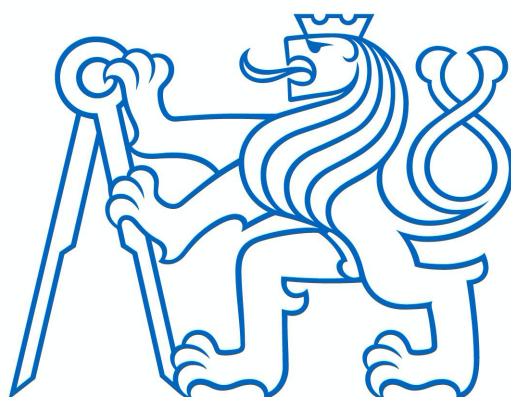


**ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE  
FAKULTA JADERNÁ A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÁ**



**DISERTAČNÍ PRÁCE**

**ŠTÚDIUM SORPCIE TECHNECISTANU NA  
UHLÍKATÝCH MATERIÁLOCH**

**PRAHA 2020**

**RNDr. MARTIN DAŇO**





### **ČESTNÉ VYHLÁSENIE**

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracoval samostatně a že jsem uvedl veškeré použité informační zdroje v souladu s Metodickým pokynem.

V Praze 15.10.2020

RNDr. Martin Daňo

## POĎAKOVANIE

Ďakujem školiteľovi doc. RNDr. Michalovi Galambošovi, PhD. za vytvorenie optimálnych podmienok počas môjho nielen postgraduálneho štúdia. Ďakujem mu za odbornú pomoc, rady, usmerňovanie počas celého štúdia a priateľský prístup.

Poďakovanie patrí RNDr. Eve Viglašovej, PhD. za konzultačnú pomoc v odborných a vedeckých otázkach, cenné rady pri vypracovaní práce a participáciu pri koncipovaní vedeckých publikácií. Veľké ďakujem patrí doc. Ing. Karelvi Štambergovi, CSc. za pomoc s teoretickými modelmi a s ich interpretáciou a školiteľovi Prof. Ing. Janovi Johnovi, CSc. za všestrannú pomoc.

Ďalej ďakujem RNDr. Martinovi Vlкови, Ph.D. a Ing. Šárke Hráčkovej za pomoc so zabezpečením molybdén-technéciového generátora. Ďalej ďakujem Bc. Janovi Kujanovi za pomoc v laboratóriu a kolektívu Katedry jaderné chémie za podporu počas štúdia.

RNDr. Martin Daňo

### **Bibliografický záznam**

Autor: RNDr. Martin Daňo, České vysoké učení technické v Praze,  
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská,  
Katedra jaderné chemie

Název práce: Štúdium sorpcie technécia na uhľikátých materiáloch

Studijní program: (P3913) Aplikace přírodních věd

Studijní obor: (1408V001) Jaderná chemie

Školitel: doc. RNDr. Michal Galamboš, PhD.

Školitel specialista: Prof. Ing. Jan John, CSc., doc. Ing. Karel Štamberg, CSc.

Akademický rok: 2020/2021

Počet stran: 197

Klíčová slova: aktivovaný uhlík, biouhlie, technécium, sorpcia, separácia

### **Bibliographic Entry**

Author: RNDr. Martin Daňo, Czech Technical University in Prague,  
Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering,  
Department of Nuclear Chemistry

Title of Study: Sorption Study of technetium on Carbon Materials

Degree Programme: (P3913) Applications of Natural Sciences

Field of Study: (1408V001) Nuclear Chemistry

Supervisor: doc. RNDr. Michal Galamboš, PhD.

Supervisor specialist: Prof. Ing. Jan John, CSc., doc. Ing. Karel Štamberg, CSc.

Academic Year: 2020/2021

Number of Pages: 197

Keywords: activated carbon, biochar, technetium, sorption, separation

## ABSTRAKT

Dizertačná práca predstavuje komplexnú fyzikálno-chemickú charakterizáciu študovaných pyrogenických uhlíkatých materiálov – aktivovaného uhlíka a biouhlia, ktoré predstavujú významnú skupinu sorbentov využívaných v separáciách (rádio)nuklidov a toxických kovov. Hlavným cieľom práce bol výskum sorpcie  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  na pripravených vzorkách aktivovaného uhlíka a vzorkách biouhlia. Pripravené vzorky aktivovaného uhlíka a vzorky biouhlia boli charakterizované nasledujúcimi metódami: fyzikálnou adsorpciou dusíka, elektrónovou mikroskopiou s vysokým rozlíšením, röntgenovou difrakčnou analýzou, röntgenfluorescenčnou analýzou, energio-disperznou röntgenovou spektroskopiou, infračervenou spektroskopiou a potenciometrickými titráciami. Sorpcia  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  bola skúmaná bez použitia nosiča alebo s použitím neizotopového nosiča  $\text{ReO}_4^-$ . Skúmal sa vplyv pH kvapalnej fázy, rovnovážny čas sorpcie, sorpčná konkurencia aniónov, vplyv množstva nosiča, vplyv konkurenčných iónov na sorpciu technecistanu v kolónovom usporiadaní a prienikové krivky. Nakoniec boli na výsledky potenciometrických titrácií a prienikových kriviek aplikované matematické modely, ktorými sme ako prví popísali mechanizmus sorpcie  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  na skúmaných vzorkách. Výsledky výskumu, ktoré boli publikované celkom v piatich recenzovaných prácach v impaktovaných časopisoch a sú súčasťou prílohy tejto práce, poukazujú na aplikovateľnosť skúmaných uhlíkatých sorbentov pri získavaní a koncentrovaní medicínskeho  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  z vodných roztokov.

**Kľúčové slová:** aktivovaný uhlík; biouhlie; technécium; sorpcia; separácia

## ABSTRACT

This dissertation thesis represents a complex physico-chemical characterization of the pyrogenic carbonaceous materials - activated carbon and biochar which represent an important group of sorbents used in the separation of (radio)nuclides and toxic metals. The main goal of this work was the investigation of  $\text{TcO}_4^-$  sorption on prepared activated carbon samples and samples of biochar. The samples were characterized by the following methods: physical nitrogen adsorption, high-resolution electron microscopy, X-ray diffraction analysis, X-ray fluorescence analysis, energy-dispersive X-ray spectroscopy, infrared spectroscopy, and potentiometric titrations. The sorption of  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  was investigated without use of a carrier and with use of a non-isotopic carrier of  $\text{ReO}_4^-$ . The influence of pH in liquid phase, the equilibrium sorption time, the sorption competition of anions, the influence of the carrier amount, the influence of competing anions in the column arrangement, and breakthrough curves were also investigated. Finally, mathematical models were applied to the results of potentiometric titrations and breakthrough curves. Potentiometric titration models described the mechanism of  $\text{TcO}_4^-$  sorption on the samples. The results of this work were published in total of five peer-reviewed papers in impacted journals. Those papers are part of the appendix to this thesis. Mentioned above results indicate the applicability of the investigated carbonaceous sorbents in obtaining and concentrating medical  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  from aqueous solutions.

Key words: activated carbon; biochar; technetium; sorption; separation

**OBSAH**

Zoznam obrázkov.....	9
Zoznam tabuliek.....	10
Zoznam symbolov a skratiek.....	11
Úvod.....	13
1 Teoretická časť.....	15
1.1 Modifikácie uhlíka a pyrogenické uhlíkaté materiály.....	16
1.1.1. Uhlík a jeho modifikácie.....	16
1.1.2 Pyrogenické uhlíkaté materiály.....	16
1.1.2.1 Uhlie.....	17
1.1.2.2 Biouhlie.....	17
1.1.2.3 Aktivovaný uhlík.....	18
1.1.3 Výroba a charakterizácia pyrogenických uhlíkatých materiálov.....	19
1.1.3.1 Termochemická premena.....	19
1.1.3.2 Fyzikálna aktivácia.....	21
1.1.3.3 Chemická aktivácia.....	21
1.1.3.4 Modifikácia.....	22
1.1.3.5 Netepelná úprava pred a po pyrolýze.....	22
1.2 Technécium, molybdén a technéciová kríza.....	24
1.2.1 Technécium.....	24
1.2.2 Produkcia molybdénu-99 v reaktoroch.....	25
1.2.3 Nereaktorová produkcia molybdénu.....	26
1.2.4 Technéciová kríza.....	27
1.2.5 Prehľad metód separácie technécia.....	28
1.2.6 Separácia a sorpcia technécia na PUM.....	32
2 Experimentálna časť.....	36
2.1 Materiál a metódy.....	37
2.1.1 Príprava PUM.....	37
2.1.2 Charakterizácia PUM.....	38
2.1.2.1 Fyzikálna adsorpcia dusíka.....	38
2.1.2.2 Elektronová mikroskopia s vysokým rozlíšením.....	38
2.1.2.3 XRD, XRF a EDX.....	39
2.1.2.4 Infračervená spektroskopia.....	39
2.1.2.5 Potenciometrické titrácie, povrchovo-komplexačné modely a špeciálna analýza.....	39
2.1.3 Sorpčné experimenty.....	44

2.1.3.1 Vsádzková metóda.....	44
2.1.3.1.1 Vplyv pH kvapalnej fázy na percento sorpcie $R$ .....	49
2.1.3.1.2 Stanovenie rovnovážneho času sorpcie .....	49
2.1.3.1.3 Konkurenčné sorpcie aniónov na vzorkách AC .....	50
2.1.3.1.4 Izotermy .....	50
2.1.3.2 Dynamická sorpcia.....	52
2.1.3.2.1 Desorpcia $TcO_4^-$ .....	52
2.1.3.2.2 Prienikové krivky .....	53
2.2 Výsledky a diskusia .....	61
2.2.1 Príprava PUM .....	61
2.2.2 Charakterizácia PUM.....	61
2.2.2.1 Fyzikálna adsorpcia dusíka .....	61
2.2.2.2 Elektrónová mikroskopia s vysokým rozlíšením .....	64
2.2.2.3 XRD, XRF a EDX.....	67
2.2.2.4 Infračervená spektroskopia.....	74
2.2.2.5 Potenciometrické titrácie, povrchovo-komplexačné modely a špeciálna analýza.....	75
2.2.3 Sorpčné experimenty .....	84
2.2.3.1 Vsádzková metóda.....	84
2.2.3.1.1 Vplyv pH kvapalnej fázy na percento sorpcie $R$ .....	84
2.2.3.1.2 Stanovenie rovnovážneho času sorpcie .....	88
2.2.3.1.3 Konkurenčné sorpcie aniónov na vzorkách AC .....	89
2.2.3.1.4 Izotermy .....	93
2.2.3.2 Dynamická sorpcia.....	96
2.2.3.2.1 Desorpcia $TcO_4^-$ .....	96
2.2.3.2.2 Prienikové krivky .....	99
3 Zhrnutie a celkové závery .....	107
Zoznam použitej literatúry .....	111
Prílohy .....	137
Príloha I: [PUBLIKÁCIA I].....	138
Príloha II: [PUBLIKÁCIA II].....	150
Príloha III: [PUBLIKÁCIA III].....	158
Príloha IV: [PUBLIKÁCIA IV].....	166
Príloha V: [PUBLIKÁCIA V].....	176
Zoznam publikácií.....	194



## ZOZNAM OBRÁZKOV

<b>Obr. 1.1</b> Alotropické modifikácie uhlíka.	16
<b>Obr. 1.2</b> Výroba AC a BC, príklady ich využitia.	23
<b>Obr. 1.3</b> Prierez jednoduchým dvojstupňovým odstredivým extraktorom.	32
<b>Obr. 1.4</b> Schéma selektívnej separácie $^{99m}\text{TcO}_4^-$ od $\text{MoO}_4^-$ (Jang, 2017).	34
<b>Obr. 2.1</b> Sorpčné mechanizmy kovov a organických látok na povrchu biouhlia (Wang, 2020).	40
<b>Obr. 2.2</b> Distribúcia sorbovanej látky v kolóne.	55
<b>Obr. 2.3</b> Idealizovaná prieniková krivka s fixovaným lôžkom.	55
<b>Obr. 2.4</b> Experimentálne usporiadanie pre získanie prienikových kriviek.	59
<b>Obr. 2.5</b> (a) Molekulová štruktúra prekursora celulózo­vého typu a (b) možná štruktúra intermediátu medzi celuló­zou a výsledným AC (c) snímok AC-SC (d) snímok BC-E.	61
<b>Obr. 2.6</b> Adsorpčné BET izotermy vzoriek AC.	61
<b>Obr. 2.7</b> Diferenciálna distribúcia pórov z adsorpčných i desorpčných vetiev BET izoteriem.	64
<b>Obr. 2.8</b> Fotografie z TEM.	65
<b>Obr. 2.9</b> Snímky zo SEM.	66
<b>Obr. 2.10</b> Spektrá XRD.	67
<b>Obr. 2.11</b> Spektrum XRF (AC).	69
<b>Obr. 2.12</b> Spektrum XRF (BC).	70
<b>Obr. 2.13</b> EDX spektrá vzoriek BC.	73
<b>Obr. 2.14</b> IČ spektrá vzoriek AC.	74
<b>Obr. 2.15</b> Vľavo: Titračné krivky vzoriek. Vpravo: mólové frakcie edge sites a layer sites.	76
<b>Obr. 2.16</b> Eh–pH diagramy systému Tc–O–H.	83
<b>Obr. 2.17</b> Vplyv pH na $R$ .	87
<b>Obr. 2.18</b> Hodnoty $R$ pri pH 2 vzoriek bez a v prítomnosti nosiča $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ ( $10^{-4}$ mol·dm $^{-3}$ ).	88
<b>Obr. 2.19</b> Závislosť percenta sorpcie $R$ od času kontaktu fáz $t$ .	89
<b>Obr. 2.20</b> Sorpcia $^{99m}\text{TcO}_4^-$ bez nosiča na vzorkách AC, v prítomnosti rôznych aniónov	90
<b>Obr. 2.21</b> Sorpčné izotermy $\text{TcO}_4^-$ resp. $\text{ReO}_4^-$ na vzorkách AC a BC.	94
<b>Obr. 2.22</b> Dynamická sorpcia a desorpcia $^{99m}\text{TcO}_4^-$ na vzorkách AC.	98
<b>Obr. 2.23</b> Vľavo: experimentálne prienikové krivky s hodnotami pH frakcií. Vpravo: prienikové krivky experimentálne a model.	102
<b>Obr. 2.24</b> Retardačné sorpčné koeficienty	105

## ZOZNAM TABULIEK

Tab. 1.1	Prehľad klasifikácie pórov podľa šírky.	18
Tab. 1.2	Základné charakteristiky vybraných izotopov Tc (NuDat 2.7; Magill, 2018).	25
Tab. 2.1	Stručný prehľad prípravy a úpravy AC a BC, merné povrchy.	37
Tab. 2.2	Desorpčné roztoky.	53
Tab. 2.3	Zloženie sorpčných roztokov a hmotnosti vzoriek $m$ v lôžku kolóny.	58
Tab. 2.4	Adsorpčné dáta vzoriek AC.	62
Tab. 2.5	Prvky vzoriek AC zistené metódou XRF.	68
Tab. 2.6	Prvky vzoriek BC zistené metódou XRF.	71
Tab. 2.7	Nájdené absorpčné frekvencie funkčných skupín vo vzorkách AC.	74
Tab. 2.8	pH vo filtrátoch po separácii fáz.	75
Tab. 2.9	Približné hodnoty $pH_{PZC}$ vzoriek AC a BC.	76
Tab. 2.10	Odhadované a vstupné dáta do kódu P46DNLRG.fm.	78
Tab. 2.11	Modelové parametre – výpočty.	79
Tab. 2.12	Výsledok výpočtu mólových zlomkov.	81
Tab. 2.13	Zoznam špeciácií Tc z rôznych databáz.	81
Tab. 2.14	Výsledky meraní Eh a pH v roztokoch $NH_4ReO_4$ s rádioindikátorom $[^{99m}Tc]NaTcO_4$ .	82
Tab. 2.15	Hodnoty pH vodnej fázy pred sorpciou, pri ktorých je po sorpcii a separovaní fáz $R$ a $D_s$ max.	86
Tab. 2.16	Poradie aniónov podľa stúpajúceho vplyvu na sorpciu $^{99m}TcO_4^-$ .	91
Tab. 2.17	Absolútne hodnoty štandardnej molárnej entalpie hydratiómov $\Delta_{hyd}H^0(X^-,g)$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ].	92
Tab. 2.18	Hodnoty $q_{max}$ $ReO_4^-$ resp. $^{99m}TcO_4^-$ na vzorkách AC a BC.	93
Tab. 2.19	Koeficienty determinácie $R^2$ získané z Langmuirovej a Freundlichovej izotermy.	94
Tab. 2.20	Do kódu PNLRPa12.fm vložené hodnoty $L$ , $u$ , $c(ReO_4^-)$ , $\varepsilon$ , $\xi$ a odhady parametrov $k_f$ , $P_o$ , $n_f$ , $R_s$ .	100
Tab. 2.21	Vypočítané hodnoty hľadaných modelových parametrov a kritérium fitu.	101
Tab. 2.22	Hodnoty objemov a kapacít.	102

**ZOZNAM SYMBOLOV A SKRATIEK**

2DFFT	dvojdimenziálna rýchla Fourierová transformácia
ABS	vodné dvojfázové systémy, z anlg. Aqueous Biphasic System
AC	aktivovaný uhlík
BC	biouhlie
BET	Brunnauer Emmet Teller
BV	„bed volume“, objem lôžka v kolóne
$C_{BET}$	konštanta BET izotermy
CCM	model konštantnej kapacitancie
CEM	neelektrostatický model chemickej rovnováhy
DDGS	sušené liehovarnícke výpalky s rozpustnými zložkami
DES	dĺžka kolóny, kde prebieha ideálna, rovnovážna sorpcia
DLM	model dvojitej difúznej vrstvy
EDTA	kyselina etyléndiamíntetraoctová
EDX	energeticky disperzná röntgenová spektroskopia
EZ	elektrónový záchyt
FESEM	skenovací elektrónový mikroskop s emisiou poľa
FFT	rýchla Fourierová transformácia
FTIR	Infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou
HEU	vysoko obohatený urán ( $\geq 20$ hm. % $^{235}\text{U}$ )
HDEHP	kyselina di-2-etylhexyl fosforečná
IČ	infračervený
IEXM	iónovo-výmenný model
IT	izomérny prechod a emisia gama
JE	jadrová elektráreň
JNC	Japan Nuclear Cycle Development Institute
$K_{\alpha}$	K vrstva elektrónového obalu s prechodom medzi dvoma príslahlými hladinami (takýto prechod sa označuje dolným indexom $\alpha$ )
LEU	nízko obohatený urán ( $< 20$ hm. % $^{235}\text{U}$ )
LLNL	Lawrence Livermore National Laboratory
NEA	Nuclear Energy Agency

NDL	nevyužitá dĺžka lôžka
OECD	Organizácia pre hospodársku spoluprácu a rozvoj
PE	polyetylén
PEG	polyetylénglykol
PUM	pyrogenický uhlíkatý materiál
$p$	rovnovážny tlak
$p_0$	tlak nasýtených pár
$\text{pH}_{\text{pzc}}$	hodnota pH, pri ktorej je povrchový náboj PUM nulový
$(Q_{\text{cal}})_i$	celková hustota povrchového náboja
$(Q_{\text{ES}})_i$	hustota náboja na „edge sites“
$(Q_{\text{LS}})_i$	hustota náboja na „layer sites“
$R_p$	skutočný polomer póru [nm]
$S_{\text{BET}}$	merný povrch BET
$S_i$	merný povrch mezo-, makropórov a vonkajšieho povrchu [ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ]
ŠVE	štandardná vodíková elektróda
SUPCRT	databáza rovníc, termodynamických konštánt atď.
$t$	hodnoty nanometrov v metóde $t$ -priamky Harkinsa-Juru
$V_{\text{mikro}}$	objem mikropórov [ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ]
$V_t$	hodnoty celkového objemu prislúchajúce k $S_i$ [ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ]
VÚPJT	Výzkumný ústav prístrojů jaderné techniky
TDB	termochemická databáza
XANES	X-ray absorption near edge structure
XRD	röntgenová difrakcia
XRF	röntgenová fluorescencia
WSOS/DF	vážená suma štvorcov rozdielov vydelená počtom stupňov voľnosti
ZPH	zóna prenosu hmoty
ZrMoSi	molybdenosilikát zirkónia
$\varepsilon$	porezita
$\xi$	objemová hmotnosť pevnej fázy v lôžku kolóny
$\Delta_{\text{hyd}}H^0(X^-,g)$	štandardná molárna entalpia hydratiónu

## ÚVOD

Oficiálny objav technécia v roku 1937 sa pripisuje talianskym vedcom Carlovi Perrierovi a Emiliovi Segrèovi. Potenciál metastabilného rádioizotopu  $^{99m}\text{Tc}$  v medicíne si uvedomil Powell Richards v roku 1950. Bolo známe, že  $^{99m}\text{Tc}$  vďaka krátkej dobe polpremeny, nízkej toxicite, emisii  $\gamma$ -fotónov a variabilite oxidačných stavov je vhodným diagnostickým rádionuklidom, ale jeho význam vzrástol až s rozvojom gama-kamier. Výroba, resp. produkcia  $^{99}\text{Mo}$ , ktorého premenou vzniká  $^{99m}\text{Tc}$  sa uskutočňuje v jadrových reaktoroch alebo v malých množstvách nereaktorovým spôsobom na urýchľovačoch. V súčasnosti sú najväčšími dodávateľmi rádioizotopov Curium (Francúzsko a USA), MDS Nordion (Kanada), IRE (Belgicko), NTP (JAR), Isotop-NIIAR (Rusko), ANM (Austrália) a Mallinckrodt (Veľká Británia). Väčšina izotopov používaných v nukleárnej medicíne je produkovaných niekoľkými výskumnými jadrovými reaktormi. Medzi rokmi 2008 a 2016 mnohé incidenty na jadrových reaktoroch poukázali na nespoľahlivé dodávky medicínskych rádionuklidov, čo vyvolalo vo svete tzv. technéciovú krízu. V roku 2009 Jadrová energetická agentúra (NEA) zriadila odbornú skupinu pre Bezpečnosť dodávok medicínskych rádioizotopov s cieľom posilniť spoľahlivosť dodávok  $^{99}\text{Mo}$ . V roku 2010 NEA vydala správu, v ktorej identifikovala nedostatky a navrhla zmeny, taktiež vyslovila predpoklad nedostatku  $^{99}\text{Mo}$  v roku 2016. Na konci roka 2017 došlo k významnému nedostatku  $^{99}\text{Mo}$ , ktorý sa podarilo zmierniť návratom juhoafrického reaktoru do prevádzky. V súčasnosti sú dodávky medicínskeho  $^{99m}\text{Tc}$  stabilné.

Predmetom predkladanej dizertačnej práce je príprava a charakterizácia vzoriek aktivovaného uhlíka a charakterizácia vzoriek biouhlia, označovaných ako pyrogenické uhlíkaté materiály. Ide o materiály, ktoré sú si v zmysle prvkového zloženia a prevládajúcich chemických väzieb podobné. Odlišujú sa v spôsobe prípravy, majú mierne odlišné vlastnosti a odlišný spôsob použitia. Aplikovateľnosť týchto materiálov je veľká, možné je ich nájsť takmer v každom odvetví priemyslu i bežného života. Dôvodom je ich nespočetná variabilita, veľké hodnoty merných povrchov a ekonomická dostupnosť. S rozvojom výroby hlavne medicínskeho  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  sa neustále vyvíjajú, resp. modifikujú aj metódy jeho získavania. Aktivovaný uhlík a biouhlie podľa prekursoru častokrát označované aj ako zelené uhlíkaté materiály je možné využiť ako sorbent pre

separáciu  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  z roztoku  $^{99}\text{Mo}$  ako alternatívu k už existujúcim extrakčným chromatografickým materiálom. Tieto materiály sa využívajú aj ako efektívny sorbent jódu v plynných výpustiach jadrových elektrární. Majú však aj potenciál ako aditívum na imobilizáciu Tc v inžinierskej bariére multibariérového systému úložiska pre rádioaktívne odpady a ožiarené jadrové palivo.

Čiastkové ciele dizertačnej práce sú zameraná na:

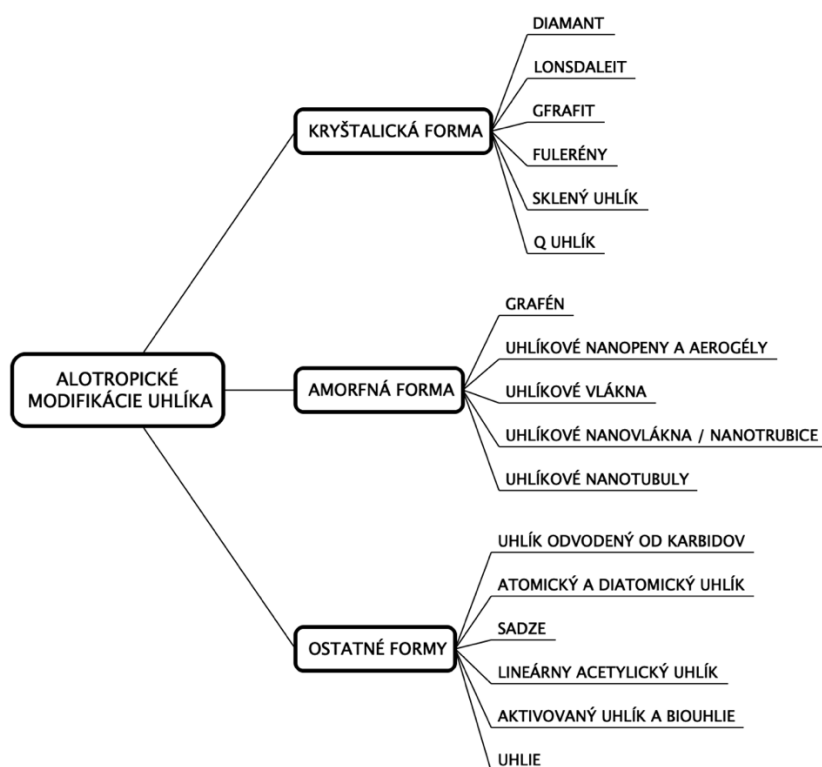
- prehľad separačných metód technécia a analýzu súčasného stavu jeho získavania, resp. výroby,
- prípravu účinných sorbentov na báze aktivovaného uhlíka pre sorpciu technécia z vodných roztokov,
- charakterizáciu pripravených sorbentov na báze aktivovaného uhlíka a biouhlia dostupnými fyzikálno-chemickými metódami,
- vypracovanie teoretického modelu, ktorý spoľahlivo popisuje sorpciu technécia na pripravených vzorkách aktivovaného uhlíka a vzorkách biouhlia
- teoreticky a prakticky overiť chemickú formu technécia, ktorá sa sorbuje na vzorkách aktivovaného uhlíka a biouhlia,
- optimalizáciu podmienok pre sorpciu technécia na vzorkách aktivovaného uhlíka a biouhlia vsádzkovou a dynamickou metódou sorpcie,
- konkurenčný vplyv vybraných aniónov na sorpciu technécia vsádzkovou a dynamickou metódou na vzorkách aktivovaného uhlíka a biouhlia,
- zhodnotenie použiteľnosti a vhodnosti študovaných vzoriek aktivovaného uhlíka a biouhlia na základe výsledkov vsádzkovej a dynamickej sorpcie technécia.

# 1 TEORETICKÁ ČASŤ

## 1.1 MODIFIKÁCIE UHLÍKA A PYROGENICKÉ UHLÍKATÉ MATERIÁLY

### 1.1.1. UHLÍK A JEHO MODIFIKÁCIE

Uhlík ( $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ ) je nekov ( $\chi = 2,5$  podľa Paulinga) a tvorí kovalentné väzby s inými prvkami, ako aj reťazce C–C. V zlúčeninách má hybridizáciu  $sp^3$ ,  $sp^2$  a  $sp$ . Tvorí oxidačné stavy  $-4$ , až  $+4$  (Bottani, 2011; Ram, 1987; Webelements, 2020). Uhlík tvorí alotropické modifikácie (Obr. 1.1). Najnovšie alotropické modifikácie sú uhlík cP114, T uhlík, Y uhlík, vTY uhlík (Fan, 2020) a pentadiamant (Fujii, 2020).



Obr. 1.1 Alotropické modifikácie uhlíka.

### 1.1.2 PYROGENICKÉ UHLÍKATÉ MATERIÁLY

Podľa definície Lehmana a Josepha (Lehmann, 2015), pyrogenické uhlíkaté materiály (PUM) sú *všetky materiály, ktoré boli vyprodukované termochemickou konverziou a obsahujú organický uhlík*. Táto definícia zahŕňa aktívovaný uhlík (AC), biouhlie (BC) a uhlie. Tieto materiály sú si podobné v zmysle prvkovej kompozície a prevládajúcich chemických väzieb. Navzájom sa však odlišujú v spôsobe prípravy, majú mierne odlišné



vlastnosti a odlišný spôsob použitia. AC a BC majú multidisciplinárne využitie vďaka veľkému špecifickému povrchu. Ich povrchová štruktúrna variabilita a fyzikálno-chemické vlastnosti sú dôsledkom povahy vstupnej suroviny, podmienok pyrolýzy, aktivácie, a/alebo modifikácie (Frišták, 2018; Kostas, 2020; Viglašová, 2017). Nasledujúce podkapitoly nezahŕňajú podrobnejší popis PUM pripravených z plynnej (napr. sadze) a kvapalnej fázy (hydrouhlie pripravované hydrotermálnou karbonizáciou).

Pre prípravu AC sa používajú ako prírodné materiály, tak aj syntetické odpady (Piccirillo, 2017). BC sa pripravuje z materiálov prírodného charakteru (biomasa). Navyše, u BC neprebíha aktivácia. AC môže byť pripravený z BC alebo uhlia. Hlavný rozdiel medzi AC, BC a uhlím je v spôsobe ich použitia (Lehmann, 2015).

Navzdory prirodzene sa vyskytujúcim veľkým množstvám uhlíku na Zemi sa uhlíkaté materiály syntetizujú hlavne z fosílnych prekursorov. Tieto syntézy sú energeticky náročné, za vzniku toxických plynov a chemikálií. Príprava poréznych uhlíkatých materiálov z obnoviteľných zdrojov má oproti fosílnym zdrojom ekonomické a aplikačné výhody, ako aj z hľadiska holistickej udržateľnosti. Takéto materiály sa označujú ako „green carbon materials“ (Titirici, 2012).

### 1.1.2.1 UHLIE

*Uhlie* alebo *drevné uhlie* je karbonizované drevo používané hlavne ako bezdymové palivo a redukčné činidlo pri spracovaní železnej rudy (Brown, 2015). Výskum uhlia bol podnietený výrobou strelného prachu, ktorého obsahuje približne 15 % (Choi, 2020). Uhlie sa ďalej využíva pri produkcii kyanidu sodného, sírouhliku, karbidov, v pyrotechnike a ako elektródy v batériách (FAO, 1985). Nedávno bola vyvinutá nová metóda merania rýchlosti vypúšťania Rn pomocou uzavretej komory s uhlím (Yanchao, 2020). Hodnoty BET adsorpcie  $N_2(l)$  sú pre uhlie vo všeobecnosti  $<40 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  (Lingling, 2017; Okolo, 2015).

### 1.1.2.2 BIOUHLIE

*Biouhlie* bolo pôvodne definované ako karbonizovaná biomasa. V prvých publikáciách bolo nazývané uhlím (Glaser, 2000; 2001; 2002). BC je známe i pod pojmom *drevné uhlie*. Počiatky výroby drevného uhlia na Slovensku a v Českej republike súvisia s rozvojom spracovania kovov (3000 p.n.l.) (Brouček, 2007; Slavkovský, 1995). BC ako

doplnok krmív priaznivo pôsobí na zdravie a zvýšenie produktivity prežívavcov a hydiny, a následne vylúčený môže byť využitý ako hnojivo (Gerlach, 2014; Joseph, 2015). BC sa pridáva do biodegradovateľných obalových materiálov pre zvýšenie trvanlivosti a čerstvosti ovocia a zeleniny, pozitívne vplýva na kvalitu pôdy pri jeho kompostovaní (Schmidt, 2012). Prídavkom BC do betónu je možné znížiť podiel cementu alebo piesku (Akhtar, 2018; Gupta, 2017). BC je využiteľné na prípravu elektród v mikrobiálnych palivových článkoch (Huggins, 2014), a taktiež pri príprave kapacitátorov (Jin, 2013). Hodnoty BET adsorpcie  $N_2(l)$  sú pre BC vo všeobecnosti v rozmedzí približne od 1 do  $350 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (Batista, 2018; Chowdhury, 2016; Kwiatkowski, 2020).

### 1.1.2.3 AKTIVOVANÝ UHLÍK

Prvú definíciu AC podal Schanz (1962). *Je to akákoľvek forma uhlíku schopná sorpcie.* AC je surovou formou grafitu s náhodnou amorfnou štruktúrou. Existuje mnoho modelov štruktúry pórov pre uhlíkové štruktúry. Od jednoduchých štruktúr až po pokročilé počítačové modely. Napr. model vrtanej diery, vetveného stromu, zemiakového lupienka, Ruikeho model, Dahnov model, model poréznej mikrotextúry a karbonizovaných častíc, Pikunicov model, štruktúra montmorillonitu atď (Marsh, 2006). Hodnoty BET adsorpcie  $N_2(l)$  sú pre AC vo všeobecnosti v rozmedzí približne od 100 do  $>2500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (Demiral, 2008; Sun, 2018). Veľkosť pórov je smerodajná pri praktických aplikáciách. Klasifikácia pórov je uvedená v Tab. 1.1 (Zdravkov, 2007).

**Tab. 1.1** Prehľad klasifikácie pórov podľa šírky.

Klasifikácia	Šírka pórov $d$ [nm]					
	makro-	mezo-	mikro-	supermikro-	ultramikro-	submikro-
IUPAC <sup>1</sup>	>50	50–2	<2, resp. 0,4–2	0,7–2	<0,7	<0,4
Dubinin <sup>2</sup>	>400–200	>400–200>d>3– 3,2	<1,2–1,4	3–3,2>d>1,2– 1,4	–	–
Cheremskoj <sup>3</sup>	>2000	–	2000>d>200	–	<2–4	<200
Kodikara <sup>4</sup>	$10^4$ – $10^6$	–	$10^3$ – $3 \cdot 10^4$	$10^3$ –25	<3–4	–

<sup>1</sup>(Everett, 1972); <sup>2</sup>(Dubinin, 1979); <sup>3</sup>(Cheremskoy, 1985); <sup>4</sup>(Kodikara, 1999)

AC by bolo možné využiť ako jeden z filtrov umelej obličky používanej pri hemodialýze. Takýto filter efektívne odstraňuje toxíny, ktoré vznikajú napríklad

deriváciou močoviny (Khaleel, 2016). AC je efektívnym sorbentom plynov, využíva sa napr. pri záchyťe jódu z plynných výpustí JE (Baiyan, 2017; Melchior, 2017). AC aktivovaný s KOH je využiteľný pri uskladnení  $\text{CH}_4$  (Park, 2018a), aktivovaný s  $\text{CaOCl}_2$  vhodný pre Li/Na iónové batérie (Sahu, 2020). Je súčasťou filtračných systémov pre záchyť napr.  $\text{F}^-$  (Eftekhar, 2015). Využíva sa v priemysle na čistenie vôd, odstraňovanie rádionuklidov z pôdy (Li, 2014), v medicíne ako gastrointestinálny sorbent pri predávkovaní liečivami (Bond, 2002; Senderovich, 2018). Ďalej sa využíva pri bielení zubov a v kozmetike (Mendhekar, 2017). Okrem sorpčného využitia má AC taktiež katalytické vlastnosti. Katalyzuje anaeróbnu redukciu azofarbív. AC tu slúži ako podpora pre tvorbu radikálov, ktoré následne oxidujú farbivá (ale aj iné poluanty). AC obdobne ako BC je využiteľný v podobe elektród v mikrobiálnych palivových článkoch (Huggins, 2014; Mezohegyi, 2012; Zhao, 2008).

AC existuje v rôznych formách v závislosti od zamýšľanej aplikácie. Existuje práškový, granulovaný, extrudovaný, v tvare goráľkov, impregnovaný, v polymérnych vrstvách, v podobe vlny, plátna a mnoho ďalších (Buczek, 2012).

### 1.1.3 VÝROBA A CHARAKTERIZÁCIA PYROGENICKÝCH UHLÍKATÝCH

#### MATERIÁLOV

##### 1.1.3.1 TERMOCHEMICKÁ PREMENA

Ako bolo vyššie spomenuté, materiály, z ktorých sa PUM pripravujú termochemickým procesom, sú rôzne. Organického, prírodného pôvodu sú napr. drevo, rašelina, lignit, oleje, bambus atď. (González-García, 2018; Legrouri, 2005). Prekurzorom syntetického pôvodu sú napr. pneumatiky (Legrouri, 2005; Wójtovicz, 2018). Procesy termochemickej premeny sú pyrolýza, splyňovanie a spaľovanie (Rodriguez, 2020).

*Spaľovanie* je definované ako chemická reakcia substancií za prítomnosti kyslíka sprevádzaná generáciou tepla a svetla. Je to teda proces oxidačný. V prvej fáze dochádza k strate vlhkosti, v druhej fáze termický rozklad častí obsahujúcich uhlíkovodíky. Tretia fáza je samotné spaľovanie a v štvrtej fáze sa spaľujú tuhé zložky (Glassman, 2014).

*Splyňovanie* je proces, pri ktorom sa tuhý materiál obsahujúci uhlík konvertuje na horľavé plyny nedokonalým spaľovaním, za obmedzeného prístupu kyslíka. Je to teda proces čiastočne redukčný (Higman, 2008; Kaltschmitt, 2009).

Pyrolýza je redukčný proces, v ktorom sa prekurzory menia na čistý uhlík bez prístupu  $O_2$  (Kaltschmitt, 2009). Čiastočná oxidácia však môže nastať vďaka nesúrodému zloženiu prekurzorov, vzduchovým netesnostiam pyrolyzačných zariadení atď. Mechanizmy procesu sú rôzne. Pyrolýza v pevnej fáze prebieha vždy v pevnej fáze so všetkými štruktúrnymi zmenami zahŕňajúce odstránenie a premiestnenie atómov v pevnej mriežke, ktorá zostáva pevná počas celého procesu. Pyrolýza v pevnej fáze nedovoľuje rekryštalizáciu a takýto materiál má neusporiadanú štruktúru. Pyrolýza kvapalnej fázy, napr. dechtu rezultuje do organizovaných grafitových štruktúr, označovaných ako anizotropný uhlík (Ouyang, 2013). Pyrolýza plynnej fázy je založená na vzniku sadzí. Takzvaný pyrolytický uhlík, vysoko grafitizovaný materiál, sa produkuje depozíciou atómov uhlíka z plynnej fázy (Marsh, 2006).

Teploty, pri ktorých prebieha pyrolýza sú v rozmedzí približne  $150 - 900\text{ }^\circ\text{C}$  (Czajczyńska, 2017; Jouhara, 2018). Kompletná pyrolýza, po ktorej pevné rezíduá pozostávajú hlavne z uhlíka sa nazýva *karbonizácia*. Pomalým vzostupom teplôt  $0,1 - 100\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ , počas niekoľkých minút až dní sa pripravujú PUM tzv. *pomalou pyrolýzou* (Rodriguez, 2020; Spokas, 2012). Pomalou pyrolýzou sa pripravujú produkty pevného skupenstva. Pomalá pyrolýza prebiehajúca pri teplotách  $<300\text{ }^\circ\text{C}$  je pomenovaná ako *praženie* alebo *torifikácia*. Praženie sa používa ak je potreba pripraviť uhlie (týmto procesom sa zvyšuje jeho kalorická hodnota), alebo ako predprípravný krok pred chemickou úpravou (Kaltschmitt, 2009). Rýchla pyrolýza sa využíva hlavne na tekutiny, pretože tepelne-chemické zmeny prebiehajú rýchlejšie v tekutinách než v pevnej fáze. Trvá približne do 30 sekúnd. To sa využíva hlavne v laboratórnom merítke napr. pri štúdiu termochemickej konverzie pyrolyzovaných materiálov v hmotnostnej spektrometrii (Kaltschmitt, 2009). Extrémne rýchlej pyrolýze ( $\sim 1\text{ s}$ ) sa niekedy hovorí *blesková* pyrolýza. Rýchlosť ohrevu pri rýchlej pyrolýze sa pohybuje od  $10 - 200\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$  (Demibras, 2002) do  $>1\ 000\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$  (Spokas, 2012).

Pyrolýzu je možné uskutočniť i pomocou mikrovln s energiou  $180 - 650\text{ W}$ . Pod  $N_2$  atmosférou je možné za  $20 - 160$  sekúnd získať PUM (Kostas, 2020).

### 1.1.3.2 FYZIKÁLNA AKTIVÁCIA

*Fyzikálna, alebo tepelná aktivácia* je čiastočne oxidačný proces, pri ktorom sa v medziprodukte pyrolýzy alebo už v pyrolyzovanom materiáli zvyšuje porozita. Fyzikálna aktivácia je v podstate najstaršou metódou prípravy AC. Prebieha pri teplotách  $>700\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Oxidačným činidlom je vodná para,  $\text{CO}_2$ , vzduch resp.  $\text{O}_2$  (Aworn, 2008; Okada, 2003; Veksha, 2016; Zaini, 2020).

Ak by sa fyzikálna aktivácia udiala v jednej sekunde, je možné rozlíšiť dva stupne tejto aktivácie. V prvom kroku prebieha dezorganizácia (amorfizácia) substancie podobnej dechtu a súčasne prebieha jej oxidácia s procesom otvárania pórov. V druhom kroku, uhlíkové atómy vytvárajú kryštalické štruktúry a pritom sa oxidujú. Stupeň fyzikálnej aktivácie je možné stanoviť stratou hmotnosti (Pallarés, 2018). Vo všeobecnosti, vyšší stupeň fyzikálnej aktivácie koreluje s vyššou porozitou produktu. To platí len do 40 – 50 % straty hmotnosti. Nad týmito hodnotami dochádza k deštrukcii pórov. Porozita závisí od prekursoru, teploty, dĺžky aktivačného procesu a od výberu oxidačného činidla. Oxidácia s  $\text{CO}_2$  rezultuje do otvorenia pórov, vodná para skôr rozširuje existujúce póry. Oxidačné procesy začínajú od približne  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Molina-Sabio, 1996).

V závislosti od prekursoru, oxidačného činidla a teploty vznikajú na povrchu rôzne typy organických funkčných skupín, napr. karboxylové, laktóny, fenoly, karbonyly, karboxyly, anhydridy, cyklické peroxidy, étery, pyróny a benzopyróny (Marsh, 2006). Teplota má na pyrolýzu nasledujúci vplyv. Pri  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  začína tvorba aldehydov a ketónov na úkor hydroxylových skupín a stávajú sa dominantnými pri  $300\text{ – }500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Karboxylové skupiny sú menej stabilné než karbonylové, a aldehydy sú viac stabilné než ketóny. Zlučovanie kruhových štruktúr nastáva v rozmedzí od  $550$  do  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  sprevádzané premenou alifatických na aromatické kruhy (Zhang, 2020).

### 1.1.3.3 CHEMICKÁ AKTIVÁCIA

*Chemická aktivácia* spočíva v zmiešaní (impregnovaní) prekursora s príslušným roztokom činidla. Najčastejšie používané činidlá sú  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  a  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (da Paixão Cansado, 2019; Xu, 1999). Pomer prekursora (suchej masy) k činidlu môže byť rôzny, napríklad od 1:0,5 do 1:3 (Marsh, 2006) alebo 10:9 (Xiong, 2020). Vo všeobecnosti,

so vzrastajúcim množstvom čínidla rastie efekt aktivácie. Takýto stupeň impregnácie je analogický k stupňu fyzikálnej aktivácie z predchádzajúcej kapitoly (Rivera-Utrilla, 2011). Rozsah aktivácie je daný čínidlom, intenzitou miešania, teplotou a trvaním aktivácie (Marsh, 2006). Koncentrované roztoky čínidiel a príliš dlhá reakčná doba majú však za následok kolaps pórovitej štruktúry (Budi, 2016). Zmesi prekursorov sa často najskôr dôkladne hnetú kvôli rovnomernému procesu aktivácie. Aktivácia s  $\text{ZnCl}_2$  pre drevo vyžaduje 600 – 700 °C, pre KOH je to 850 °C (Marsh, 2006).

#### 1.1.3.4 MODIFIKÁCIA

Porézna morfológia a chémia povrchu definujú sorpčné charakteristiky AC. Cieľom *modifikácie* je upraviť povrch tak, aby bol čo najviac selektívny k sorbovanej látke. Modifikáciu je možné uskutočniť oxidáciou, sulfuráciou, nitrogenáciou alebo funkcionalizáciou koordinačnými zlúčeninami, a to predovšetkým s cieľom sorpcie kovových kationov na AC (Rivera-Utrilla, 2011).

Oxidačná modifikácia karbonizovaného materiálu nie je ten istý proces ako proces aktivačný. Oxidáciu je možné uskutočniť s  $\text{H}_2\text{O}_2$  alebo  $\text{HNO}_3$  pri teplotách do 100 °C pričom nastáva skôr tvorba organických funkčných skupín než zväčšovanie špecifického povrchu. Oxidačnú modifikáciu s ozónom je možné považovať za fyzikálnu aktiváciu (Jaramillo, 2009; Ramaraju, 2014).

Sulfurácia povrchu s  $\text{SO}_2$  alebo  $\text{H}_2\text{S}$  môže mať deštruktívny efekt na póry, ale zároveň sa značne zvyšuje sorpčná kapacita pre  $\text{Hg}^{2+}$  (Calahorro, 1990; Rivera-Utrilla, 2011).

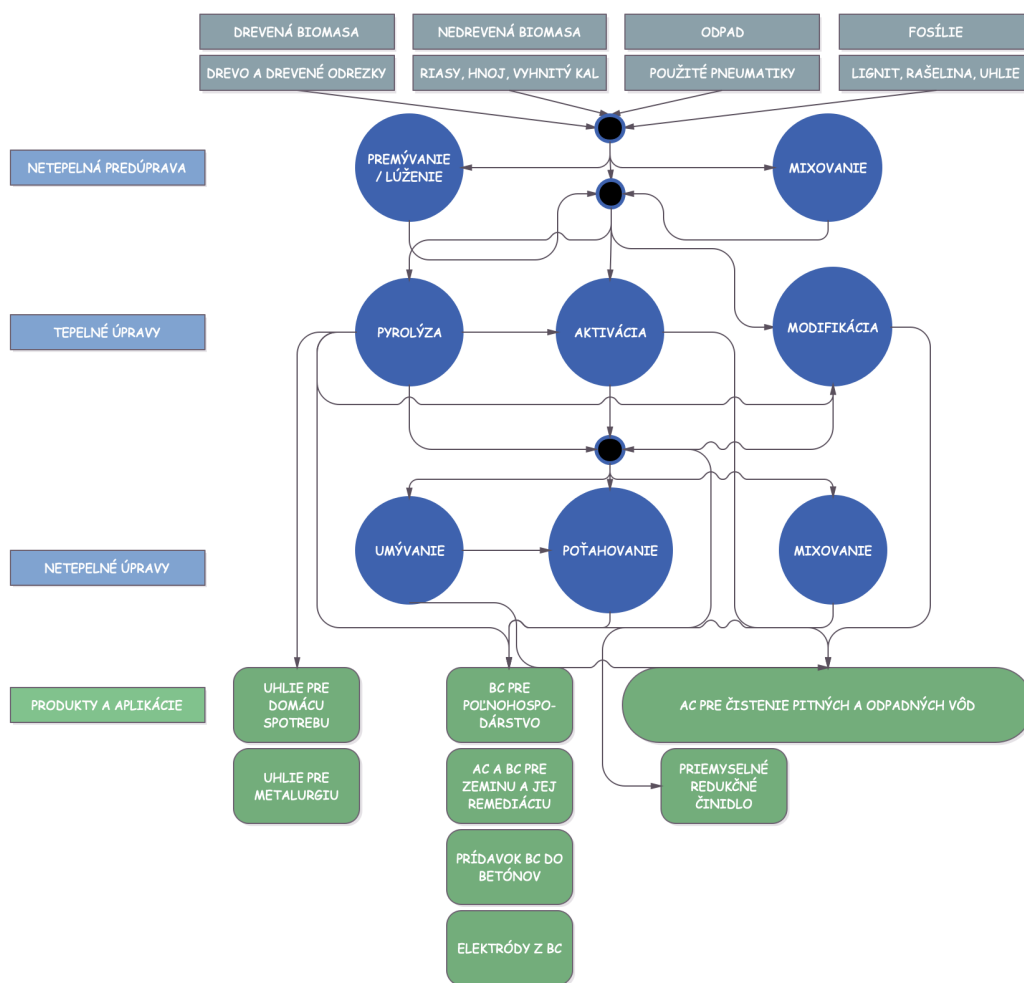
Nitrogenácia AC sa dosahuje pôsobením plynného alebo kvapalného  $\text{NH}_3$ . Tým sa zvyšuje polarita a bázicita (Zhi, 2019). Tieto AC sú vhodné na katalytické účely (Figueiredo, 2010; Rivera-Utrilla, 2011). Yang (2014) využil nitrogenáciu a následne redukciu povrchu BC, čím sa zväčšila kapacita pre  $\text{Cu}^{2+}$ .

#### 1.1.3.5 NETEPELNÁ ÚPRAVA PRED A PO PYROLÝZE

Pred a po príprave AC a BC je možné uskutočniť množstvo úprav. Pred tepelne-chemickým spracovaním je možné miešať prekursorov v rôznych pomeroch, upravovať ich vlhkosť, primiešať anorganické soli atď. (Frišták, 2017; Ro, 2010). Množstvo primiešavaných solí býva väčšinou oveľa menšie než množstvo čínidiel pri chemickej

aktivácii. Anorganické soli takto pozitívne prispievajú k sorpčnej kapacite AC a BC. Je však potreba zväziť ich interakcie so sorbovanou látkou.

Po pyrolýze sa výsledný produkt taktiež môže upraviť impregnáciou napr. roztokmi kovových iónov pre zvýšenie sorpčnej kapacity. Napríklad hydroxid železitý vyzrážaný na povrchu BC účinne sorbuje arzén (Frišták, 2017). Najčastejšou poslednou úpravou býva čistenie vodou pre odstránenie reziduálneho prachu a čínidiel (Hayashi, 2000; Simek, 1970). Prehľad vstupných surovín, úprav a aplikácií je na Obr. 1.2.



Obr. 1.2 Výroba AC a BC, príklady ich využitia.

## 1.2 TECHNÉCIUM, MOLYBDÉN A TECHNÉCIOVÁ KRÍZA

### 1.2.1 TECHNÉCIUM

Prvok 43 bol predpovedaný v tabuľke z periodických vlastností Dimitrij Mendelejevom. Keďže ho umiestnil o jedno miesto pod mangán, dal mangánu predponu eka (číslo jeden v sanskrte). V rokoch 1828 až 1908 sa mnoho vedcov snažilo tento prvok dokázať, avšak neúspešne. V roku 1925 nemecký vedci Otto Berg, Ida Tacke a Walter Noddack publikovali článok Dva nové prvky skupiny mangánu a jeden z nich (prvok 43) nazvali masurium (Noddack, 1925a, 1925b). V práci popisujú bombardovanie minerálu kolumbitu zväzkom elektrónov a údajný 43. prvok dokázali zo spektrogramu röntgenovej difrakcie, na základe vzťahu, ktorý odvodil Henry Moseley. Z neho bolo možné vlnové dĺžky emitovaného röntgenového žiarenia priradiť k atómovému číslu prvku. Experiment sa im nepodarilo nikdy reprodukovat', a preto bol považovaný za chybný (Zingales, 2005). Oficiálny objav Tc je pripisovaný talianskym vedcom Carlovi Perrierovi a Emiliovi Segrèovi. Pri tomto experimente v roku 1937 bola fólia molybdénu, poskytnutá E. O. Lawrencom (vynálezcom cyklotrónu), bombardovaná deuterónmi reakciami  $^{94}\text{Mo}(d,n)^{95m}\text{Tc}$  a  $^{96}\text{Mo}(d,n)^{97}\text{Tc}$  (Enghag, 2008).

Univerzita v Palerme, kde bolo Tc pripravené chcela, aby sa prvok nazval podľa latinského názvu Palerma panormium. V roku 1947 bol nazvaný technécium, názov odvodený zo starovekej gréčtiny τεχνητός (technitós), čo znamená umelý, syntetický. Tc bol teda prvý prvok vyrobený človekom vôbec. Na Zemi sa vyskytuje v ložiskách uránových rúd a minerálov, kde vzniká spontánnym štiepením uránu. Takto vzniká napr.  $^{99}\text{Tc}$ , ktorého množstvo je približne  $5 \cdot 10^{-10}$  g na 1 kg uránu. Vo väčších množstvách sa nachádza na Zemi ako kontaminácia z ľudskej činnosti. Tc bolo dokázané v spektrách niektorých hviezd. Všetkých, doposiaľ známych 37 izotopov je rádioaktívnych. V Tab. 1.2 sú uvedené niektoré ich charakteristiky (Magill, 2018).

Krátko po príprave Tc, v roku 1938 Emilio Segrè v USA izoloval metastabilné  $^{99m}\text{Tc}$  (Segrè, 1938).  $^{99m}\text{Tc}$  zostalo vedeckou kuriozitou do roku 1950, kedy si Powell Richards uvedomil potenciál tohto izotopu v medicíne. Richardsovi kolegovia Walter Trucker a Margaret Green pracovali na vylepšení separačného procesu  $^{132}\text{I}$  od materského  $^{132}\text{Te}$ , ktorý bol pripravovaný v grafitovom výskumnom reaktore. Pri tejto práci detegovali



stopy kontaminácie, ktoré prislúchali  $^{99m}\text{Tc}$  pochádzajúceho z  $^{99}\text{Mo}$  ( $T_{1/2} = 65,976$  h). V separačnom procese, ktorý Trucker a Green používali, sa molybdén eluoval hneď za telúrom a na základe podobnosti páru  $^{132}\text{Te} - ^{132}\text{I}$ , materského a dcérskeho rádionuklidu, Trucker a Greene vyvinuli molybdén – technéciový generátor v roku 1958. Prvé komerčné  $^{99}\text{Mo} - ^{99m}\text{Tc}$  generátory boli vyrábané v Argentíne v roku 1967 (Karpeles, 1970; Richards, 1960, 1982; Stang, 1964).

**Tab. 1.2** Základné charakteristiky vybraných izotopov Tc (NuDat 2.7; Magill, 2018).

Materský nuklid	$T_{1/2}$	Typ premeny <sup>†</sup>	Dcérsky nuklid
$^{94}\text{Tc}$	293 minút	EZ: 100,00 %	$^{94}\text{Mo}$
$^{94m}\text{Tc}$	52 minút	EZ: 100,00 %	$^{94}\text{Mo}$
		IT: < 0,10 %	$^{94}\text{Tc}$
$^{95}\text{Tc}$	20 hodín	EZ: 100,00 %	$^{95}\text{Mo}$
$^{95m}\text{Tc}$	61 dní	EZ: 96,12 %	$^{95}\text{Mo}$
		IT: 3,88 %	$^{95}\text{Tc}$
$^{96}\text{Tc}$	4,28 dní	EZ: 100,00 %	$^{96}\text{Mo}$
$^{96m}\text{Tc}$	51,5 minút	IT: 98,00 %	$^{96}\text{Tc}$
		EZ: 2,00 %	$^{96}\text{Mo}$
$^{97}\text{Tc}$	$4,21 \cdot 10^6$ rokov	EZ: 100,00 %	$^{97}\text{Mo}$
$^{97m}\text{Tc}$	91 dní	IT: 96,06 %	$^{97}\text{Tc}$
		EZ: 3,94 %	$^{97}\text{Mo}$
$^{98}\text{Tc}$	$4,2 \cdot 10^6$ rokov	$\beta^-$ : 100,00 %	$^{98}\text{Ru}$
$^{99}\text{Tc}$	$2,11 \cdot 10^5$ rokov	$\beta^-$ : 100,00 %	$^{99}\text{Ru}$
$^{99m}\text{Tc}$	6,0072 hodín	IT: ,63 %	$^{99}\text{Tc}$
		$\beta^-$ : 0,037 %	$^{99}\text{Ru}$

<sup>†</sup>izotopom  $^{94}\text{Tc}$ ,  $^{95}\text{Tc}$ ,  $^{96}\text{Tc}$ ,  $^{98}\text{Tc}$  prislúchajú sprievodné premeny  $\gamma$

I keď sa už bolo známe, že  $^{99m}\text{Tc}$  je vďaka svojim vlastnostiam (nízka toxicita, vhodná doba polpremeny, veľká variabilita valenčných stavov, emisia  $\gamma$  fotónov) vhodným diagnostickým rádionuklidom, jeho význam vzrástol s rozvojom gama kamier. Prvú gama kameru zostrojil Hal Anger v roku 1957 (Anger, 1958). Význam vzrástol o to viac, keď sa zistilo, že emitovaná energia  $\gamma$ -fotónov 142,68 keV je pre detekciu pevnolátkovými detektormi veľmi výhodná.

### 1.2.2 PRODUKCIA MOLYBDÉNU-99 V REAKTOROCH

V súčasnosti sú najväčšími dodávateľmi rádioizotopov Curium (Francúzsko a USA), MDS Nordion (Kanada), IRE (Belgicko), NTP (JAR), Isotop-NIIAR (Rusko), ANM (Austrália). Väčšina izotopov používaných v medicíne je produkovaných niekoľkými výskumnými jadrovými reaktormi (WNA, 2020).

$^{99}\text{Mo}$  sa produkuje hlavne štiepením terčov s  $^{235}\text{U}$  vo výskumných reaktoroch. Buď sa využívajú terče s vysoko obohateným uránom (HEU) a z terčov sa po ožiarení separuje  $^{99}\text{Mo}$ , a taktiež  $^{131}\text{I}$ . Alebo sa používa nízko obohatený urán (LEU). Ten sa využíva v reaktoroch Opal, Safari-1, Maria.  $^{99}\text{Mo}$  môže byť pripravený v jadrovom reaktore podľa reakcie  $^{98}\text{Mo}(n,\gamma)^{99}\text{Mo}$ . Získa sa však relatívne nízka špecifická aktivita (maximálne  $74 \text{ GBq}\cdot\text{g}^{-1}$ ) v závislosti od neutrónového toku. Pre porovnanie, konvenčnou metódou štiepením uránu (pelety s  $^{235}\text{U}$ ) sa je možné získať  $185 \text{ GBq}\cdot\text{g}^{-1}$   $^{99}\text{Mo}$ . Existujú aj iné metódy prípravy  $^{99}\text{Mo}$  (IAEA, 1999; WNA, 2020).

### 1.2.3 NEREAKTOROVÁ PRODUKCIA MOLYBDÉNU

Tc je možné pripraviť v malých množstvách v cyklotrónoch napr. reakciami  $^{100}\text{Mo}(p,2n)^{99m}\text{Tc}$  (Schaffer, 2015),  $^{100}\text{Mo}(p,d)^{99m}\text{Tc}$  a mnohými ďalšími reakčnými kanálmi (Lebeda, 2012). Na lineárnom urýchľovači napr. fotojadrovou reakciou  $^{100}\text{Mo}(\gamma,n)^{99}\text{Mo}$  s vysokoenergetickými röntgenovými fotónmi (Jang, 2017). V budúcnosti sa predpokladá vzrast využívania týchto metód pre prípravu  $^{99}\text{Mo}$  resp.  $^{99m}\text{Tc}$ . Produkcia týmito metódami je finančne náročnejšia a dostupnosť  $^{100}\text{Mo}$  je taktiež obmedzená. Navyše, priama príprava  $^{99m}\text{Tc}$  je spojená s koproductmi, ktoré vznikajú jadrovými reakciami a ich následnou separáciou od  $^{99m}\text{Tc}$ .

Spoločnosť SHINE Medical Technologies v USA vyvíja vlastnú technológiu urýchľovačovej prípravy  $^{99}\text{Mo}$ . Je založená na urýchľovači založenom na neutrónovom zdroji. V tomto zdroji kolidujú ióny deutéria s tríciumom a nastáva fúzna reakcia za vzniku vysokoenergetických neutrónov a  $^4\text{He}$ . Takto vzniknuté neutróny sa zrážajú s atómami uránu za vzniku  $^{99}\text{Mo}$  (SHINE, 2020).

V Kanade bol vládou spustený Isotope Technology Accelerator Program, ktorého úlohou je podpora nereaktorových metód prípravy  $^{99}\text{Mo}$  (Mang'era, 2017). V súčasnosti sa spoločnosť Canada Light Source Inc v Saskatoone venuje fotojadrovej príprave  $^{99}\text{Mo}$  (Szpunar, 2013).

Spoločnosť NorthStar (USA) plánuje stavbu urýchľovačovej produkcie  $^{99}\text{Mo}$  z  $^{100}\text{Mo}$ . V súčasnosti spúšťa vylepšenie systému RadioGenix® (produkcia  $^{99}\text{Mo}$ ) (Northstarm, 2020).

## 1.2.4 TECHNÉCIOVÁ KRÍZA

Pojmom „technéciová kríza“ je možné označiť obdobie, v ktorom dopyt po Tc je vyšší než je jeho ponuka. Medzi rokmi 2008 a 2016 mnohé incidenty na jadrových reaktoroch poukázali na nespoľahlivé dodávky medicínskych rádionuklidov. Svetové dodávky  $^{99}\text{Mo}$  sa náhle ocitli závislé na 5 reaktoroch. Všetky vo veku od 49 do 58 rokov (Goud, 2009).

V roku 2009 Jadrová energetická agentúra (Nuclear Energy Agency (NEA)) zriadila odbornú skupinu pre Bezpečnosť dodávok medicínskych rádioizotopov (High-level Group on the Security of Supply of Medical Radioisotopes) s cieľom posilniť spoľahlivosť dodávok  $^{99}\text{Mo}$  v krátkodobom, strednodobom a dlhodobom horizonte. V roku 2010 NEA vydala správu (NEA, 2010), v ktorej identifikuje nedostatky a navrhuje niektoré zmeny. Vývoj trhu mal vplyv na hospodársku situáciu, ktorá bola neudržateľná. Ekonomická štruktúra dodávok sa musela zmeniť tak, aby prilákala dodatočné investície do výrobných kapacít, ako aj na potrebné rezervy. Správa NEA taktiež predpokladala nedostatok  $^{99}\text{Mo}$  v roku 2016. Cena ožarovania bola nastavená príliš nízko aby si vyžiadala nové investície a celkovú podporu infraštruktúry. To, podľa správy, malo mať vplyv na cenu, ktorá v roku 2010 tvorila iba 1 % z ceny produktu. Legislatívne regulácie taktiež bránili v spoľahlivých dodávkach. HEU by malo byť obmedzované aj za cenu toho, že používanie LEU zníži celkovú kapacitu. Metóda štiepenia terčov  $^{235}\text{U}$  je najspoľahlivejším výrobným prostriedkom, aj na vzdory tomu však Kanada a Japonsko inklinujú k metódam na urýchľovačoch (NEA, 2018).

Chronickému nedostatku  $^{99}\text{Mo}$  opäť čelil koniec roku 2017. Po návrate juhoafrického reaktoru do prevádzky sa podarilo nedostatok zmierniť. V súčasnosti ponuka  $^{99}\text{Mo}$  prekračuje dopyt (približne o 50 %) (WNA, 2020).

## 1.2.5 PREHLAD METÓD SEPARÁCIE TECHNÉCIA

S rozvojom metód získavania Tc (hlavne medicínskeho  $^{99m}\text{TcO}_4^-$ ) sa vyvíjajú aj metódy jeho získavania. V tejto kapitole je uvedený prehľad metód separácie  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  z vodných a organických roztokov.

### KOLÓNOVÁ CHROMATOGRAFIA

V kolónovej chromatografii sa zmesi delia počas prúdenia na základe rôznych vlastností analytov voči stacionárnej a mobilnej fáze.

Wojdowska (2015) študovala separáciu  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  z veľkého nadbytku Mo. Využila rôzne náplne kolón. Na silne bázickom ionomeniči Dowex 1×8 sa zachytával  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  zatiaľ čo molybdénan pretekal s 2 M roztokom NaOH. Elúcia  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  sa potom uskutočnila s tetrabutylamónium bromidom v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Percento extrakcie bolo približne 78 %. Vodná zmes  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  a  $\text{MoO}_4^{2-}$  ( $80 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) v prostredí 2 M NaOH sa naniesla na kolónu s AnaLig<sup>®</sup> Tc-02. Mo preteká a Tc sa zachytáva. Z tohoto iónovo-výmenného materiálu bolo potom možné eluovať  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  vodou. Percento extrakcie bolo v tomto prípade približne 85 %. Iným príkladom je využitie vodného dvojfázového extrakčno-chromatografického systému s C18 kolónou. Tento materiál je potiahnutý s PEG s molekulovou hmotnosťou od 2 000 do 6 000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Zmes Mo a Tc sa naniesla v 3 M  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Mo pretiekol.  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  sa potom eluoval vodou. Percento extrakcie bolo vypočítané približne na 82 %.

Na Dowex 1×8 je možná separácia Re, Mo a Tc. Ako prvé sa z kolóny eluuje Re(VII) s 0,5 M  $\text{NH}_4\text{SCN}$  pričom Mo(VI) a Tc(VII) zostávajú zachytené. Potom s 2,5 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (alebo 0,5 M NaOH + 0,5 M NaCl – pri veľkom nadbytku Mo) sa eluuje Mo(VI). Tc(VII) sa následne z kolóny vymyje 4 M  $\text{HNO}_3$  (TrisKem, 2015a; 2015b).

$^{99m}\text{TcO}_4^-$  od Mo je možné separovať na kolóne naplnenej gélom molybdenosilikátu zirkónia ( $\text{ZrMoSi}$ ). V tomto prípade  $\text{ZrMoSi}$  bol pripravený použitím stopového množstva  $^{99}\text{Mo}$ . Z takto pripravenej náplne  $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$  generátora sa  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  eluoval 0,9 % NaCl za výťažku cca 82 % pri molárnom pomere Zr:Mo:Si 0,5:0,5:1 (Mostafa, 2016).

Quazi (2011) pripravili 1 g hydratovaného  $\text{TiO}_2$ , na ktorý sorbovali  $^{99}\text{Mo}$ . Elúciou s fyziologickým roztokom NaCl získali  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  s účinnosťou elúcie okolo 87 %.

$^{99m}\text{TcO}_4^-$  je možné získať elúciou kolóny, v ktorej je molybdén sorbovaný na  $\text{MnO}_2$ . Výťažok elúcie s destilovanou vodou je medzi 70 – 78 % a s 0,9 % NaCl bol väčší než

80 % (Meloni, 1968; Serrano-Gómez, 2002). Ďalšie spôsoby separácie Tc od Mo sú na silikagéli (Maki, 1971), na hydrotalcite (Serrano, 2002) atď.

TEVA<sup>®</sup> Resin a WEBEC Resin sú extrakčno-chromatografické materiály, na ktorých je možné oddeliť Tc od Re, Pu, Th či U. TEVA<sup>®</sup> (TEtraValent Actinides) Resin obsahuje kvartérnu amóniovú soľ Aliquat<sup>®</sup> 336, kde alkylové skupiny sú zmesou oktylov a decylov. Separácia Tc a Re prebieha zriedenou HCl alebo HNO<sub>3</sub> pričom <sup>99m</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> sa zachytáva a Re preteká kolónou. <sup>99m</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> sa potom získa 8 – 10 M HNO<sub>3</sub>. WEBEC (Weak Base Extraction Chromatographic) Resin obsahuje Alamine<sup>®</sup> 336 (trioktyldecylamín). Je možné na ňom oddeliť Tc od Pu, Tc od Pu, Th a Np alebo zmes Tc s U. <sup>99m</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> sa v týchto prípadoch eluuje na koniec s 1 M NH<sub>3</sub> (TrisKem, 2015a; 2015b).

Ding (2020) a kolektív ukázali, že Tc a Re v oxidačnom stave IV a VII je možné sorbovať z vodných roztokov pomocou viologénov syntetizovaných do cyklov. Tieto cykly sú kladne nabité a iónovou výmenou zachytávajú Tc a Re z roztoku. Kapacita tohoto materiálu pre sorpciu Re(VII) bola 444 mg·g<sup>-1</sup>.

#### KVAPALINOVÁ EXTRAKCIA

Rozdelenie zmesi analytov možné konvenčnou kvapalinovou extrakciou alebo použitím vodných dvojfázových systémov (ABS). Skuridin (2010) vyvinuli malý extraktor (12 × 3,5 cm), v ktorom cyklicky extrahovali <sup>99m</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> z vodného roztoku do etylmetylketónu s výťažkom extrakcie 80 %. Iný extrakčný modul je možné nájsť v práci Martini (2019).

Setiadi (2019) extrahovali z vodnej fázy <sup>99m</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> v zmesi s MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> do iónových kvapalín 1-oktyl-3-metyl-benzyltriazolium bromidu a kvapalín 1-oktyl-3-metyl-benzyltriazol-bis(trifluorometánsulfonyl) imidu v prítomnosti butanolu, etylacetátu a chloroformu. Hodnoty distribučných pomerov sú však viac než 7-krát menšie než pri extrakcii do etylmetylketónu.

Dalali (2007) použili kationový tenzid hexadecyltrimetylamónium bromid (cetrimóniumbromid) na extrakciu <sup>99m</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> z prostredia silných anorganických kyselín s koncentraciami od 0,1 až 4 M. Zistili, že s ich vzrastajúcou koncentráciou klesá účinnosť extrakcie do organickej fázy. Mechanizmus extrakcie je iónovo-výmenný.

0,5 M trioktylamín v cyklohexáne sa extrahuje  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  zo zmesi s  $\text{MoO}_4^{2-}$  v  $10^{-5}$  M HCl. Získal sa distribučný pomer 50 970 pre Tc a pre Mo 0,0002. (Maiti, 2010).

Kyselina di(2-etylhexyl) fosforečná (HDEHP) je taktiež významným extrakčným činidlom Tc (Macášek, 1998). Parker (2018) extrahovali Tc(IV) z roztoku hydrogénuhličitanu. V tomto roztoku, kde anión komplexu  $\text{TcO}(\text{OH})\text{SO}_4^-$  sa extrahuje jednou molekulou HDEHP (alebo dimérom aniónu HDEHP). Extrahovanú formu technécia preto autori aj podľa špeciálneho diagramu považujú  $\text{TcO}(\text{OH})^+$ .

ABS sú alternatívou ku klasickým kvapalinovým extrakciám. Použitím polyetylénglykolu sa získalo  $^{99m}\text{Tc}$  z  $^{98}\text{Mo}(n,\gamma)^{99}\text{Mo}$ . Výhoda spočíva v použití iba vodného roztoku, čím sa uľahčuje spätné získavanie Tc oproti organickým rozpúšťadlám. Značná nevýhoda je vo vymytí  $^{99m}\text{Tc}$ , ak by sa mal použiť extrakčný generátor. Na druhej strane je možné takéto činidlá ukotviť na pevnom nosiči (ABEC Resin) (Rogers, 1996).

Ďalšími extrakčnými činidlami kvapalinovej extrakcie Tc sú napríklad 4-(5-nonyl)pyridín (Iqbal, 1974), Tc(VII) s metylénovou modrou do nitrobenzénu (Bhatia, 1989), crownéter 2,3,11,12-dibenzo-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyklooktadeka-2,11-dién zriadený v nitrobenzéne (Minh, 1989), calix[4]arénbis(crown-6) (Thuéry, 2000) atď.

#### SUBLIMÁCIA, DESTILÁCIA A TERMOCHROMATOGRAFIA

Sublimačná metóda delenia  $^{99m}\text{Tc}$  a  $^{99}\text{Mo}$  napr. z masy získanej štiepením uránu spočíva v rôznej volatilite oxidov Mo a Tc. Zahrievaním zmesi týchto dvoch prvkov spôsobuje sublimáciu  $\text{Tc}_2\text{O}_7$ , ktorý je viac prchavý než  $\text{MoO}_3$  (Boyd, 1982; Hallaba, 1975; Zsinka, 1987). Sublimačné generátory sa kedysi používali v centralizovanej výrobe  $^{99m}\text{Tc}$  v Austrálii, avšak výťažky boli malé, 20 – 25 % (Boyd, 1982). Optimalizácia procesu neskôr vyústila až k ~50 % výťažkom zahrievaním na 850 – 890 °C (Gerse, 1988; Steigman, 1992).

Destiláciou je možné oddeliť  $\text{ReO}_4^-$  od redukovaného  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  v zmesi z prostredia  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a HCl pri 180 °C. V týchto podmienkach Re prechádza do destilátu a Tc zostáva v roztoku. Inou procedúrou je možné najskôr redukovať  $\text{TcO}_4^-$  hydroxylamínom. Čiastočná separácia  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  od  $\text{ReO}_4^-$  je možná z prostredia kyseliny chloristej, pretože prvá frakcia je obohatená o Tc. Vďaka značnému rozdielu tlaku

nasýtených pár  $\text{HTcO}_4$  a  $\text{HReO}_4$  je možné Tc takmer kvantitatívne oddeliť od Re (Schwochau, 2008).

Termochromatografiou sú volatilizované zložky zo zmesi transportované pozdĺž kolóny v teplotnom gradiente. V závislosti od teploty sa jednotlivé zložky deponujú na rôznych miestach (Domanov, 2002). Termochromatografiou bolo úspešne separované  $^{94\text{m}}\text{Tc}$  od  $^{94}\text{MoO}_3$  (Rosch, 1994).

#### ZRÁŽANIE

Gumiela (2016) sa vo svojej práci venovala separácii páru  $^{99\text{m}}\text{Tc}/^{100}\text{Mo}$  zrážaním. Kovový molybdén bol rozpustený v 3,5 M  $\text{HNO}_3$  a následne k nemu pridali generátorový roztok  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ . Zrážaním s molybdénanom amónnym v prostredí  $\text{H}_3\text{PO}_4$  sa vyzrážal  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{MoO}_3$ . Ten bol odfiltrovaný a filtrát so zostatkovou koncentráciou  $\text{Mo} < 300 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  bol alkalizovaný. Jeden podiel sa dočistil na pevnom extraktante AnaLig® Tc-02. Druhý podiel filtrátu na pevnom extraktante HyperSep™ C18 potiahnutom PEG-2000. Percento elúcie v oboch prípadoch bolo viac ako 96 %  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ . V druhom experimente použili skutočne pripravené  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  na cyklotróne reakciu  $^{100}\text{Mo}(p,2n)^{99\text{m}}\text{Tc}$ . Percento elúcie však bolo už len ~50 %.

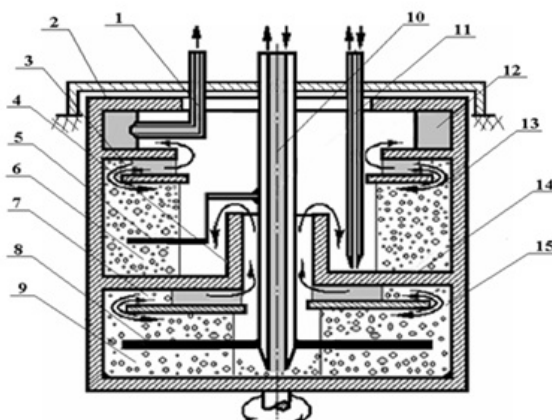
Z prostredia 4 M  $\text{HCl}$  alebo 8 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  je možné Tc vyzrážať v podobe  $\text{Tc}_2\text{S}_7$ . K takýmto roztokom sa pridáva brómová voda, ktorá udržiava oxidačné číslo Tc na hodnote VII+. Zrážanie je rýchle pri zvýšenej teplote. Ak je v roztoku i Re alebo Ru, je potrebné zaradiť ďalšie separačné kroky. Zo zásaditého prostredia je možné vyzrážať  $\text{TcO}_4^-$  chloridmi tetrafenylarzónia alebo tetrafenylstilbónia (Garimella, 2019).

#### ELEKTROCHEMICKÁ SEPARÁCIA

Zmes kovových iónov, ktoré majú adekvátne rozdielne elektrochemické potenciály je možné oddeliť elektrodepozíciou na povrchu elektród. Touto metódou je možné oddeliť materský nuklid  $^{99}\text{Mo}$  od dcérskeho  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  pri konštantnom potenciály 5 V za 50 minút, v roztoku  $\text{NaOH}$  (pH 13) (Chakravarty, 2012). Elektrodepozícia nie je efektívna pri koncentráciách väčších, než sú stopové. Stopové množstvo  $\text{TcO}_2$  sa podarilo deponovať na platinovej elektróde pri pH 2,8 v zriedenej  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a potenciáli – 0,8 V (Garimella, 2019).

ODSTREĎOVANIE V PROTIPRÚDE

Proces polo-protiprúdovej extrakcie prvkov v dynamických podmienkach bol popísaný už v roku 1951 (Kies, 1951). Ak je na začiatku procesu delená zmes vo vodnej fáze, je možné získať menej extrahovateľné zložky s rastúcou čistotou, ale súčasne so znižujúcim sa výťažkom. V rovnakom čase, viac extrahovateľné zložky dosahujú koncentračné maximá práve v opačnom smere, na začiatku extrakčného procesu. Pre separáciu krátkožijúcich rádionuklidov je žiadúce, aby takýto proces bol čo najrýchlejší. Z toho dôvodu bol vyvinutý polo-protiprúdový extraktor s nútenou separáciou fáz v odstredivom silovom poli (Obr. 1.3). Táto metóda umožňuje oddelenie  $^{99m}\text{Mo}$  a  $^{99m}\text{Tc}$ . Výhodou je, že je možné oddeliť izotopy Mo a Tc bez ohľadu na vstupný materiál. Rýchlosť odstredenia sa pohybuje v rozmedzí 2 000 – 2 500 rpm. Tok organickej fázy je 600 – 1 000 ml·h<sup>-1</sup>, pričom percento extrakcie dosahuje 95 %. Takto sa získa  $^{99m}\text{Tc}$  behom 5 až 10 minút. (Filyanin, 2017).



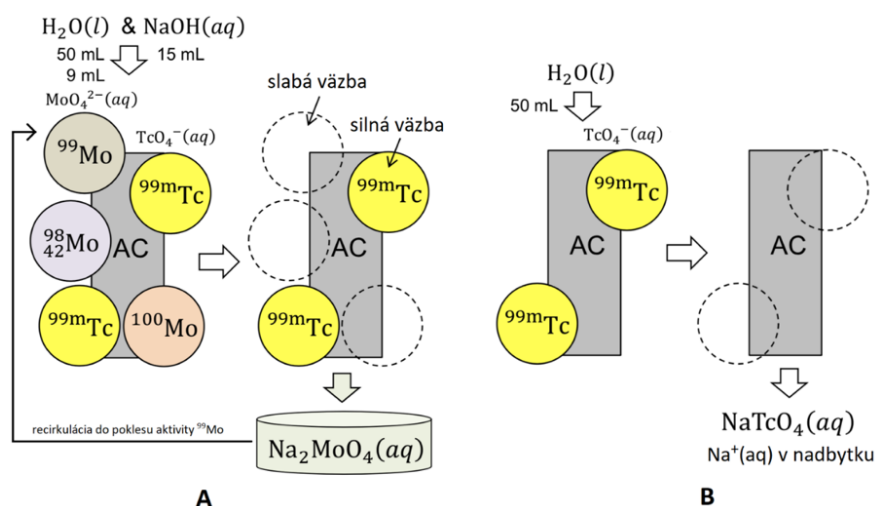
**Obr. 1.3** Prierez jednoduchým dvojestupňovým odstredivým extraktorom. 1 – vývod, 2 – rotujúce puzdro, 3 – stratifikačná komora premývania, 4 – priestor prietoku ľahkej fázy z jedného do druhého stupňa, 5 – angulárne miešadlo premývania, 6 – zmiešavacia komora premývania, 7 – stratifikačná komora extrakčného stupňa, 8 – miešadlo extrakčného stupňa, 9 – zmiešavacia komora extrakčného stupňa, 10 – centrálna trubka, 11 – odvod a prívod premývacieho roztoku, 12 – prstencová drážka, 13 – prstencová medzera premývacieho stupňa, 14 – prstencová priečka, 15 – prstencová medzera extrakčného stupňa.

### 1.2.6 SEPARÁCIA A SORPCIA TECHNÉCIA NA PUM

AC je možné využiť ako sorbent pre separáciu  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  z roztoku Mo ako alternatíva k extrakčným chromatografickým metódam. Jang (2017) vo svojej práci pripravili  $^{99m}\text{Mo}$  na lineárnom urýchľovači fotojadrovou reakciou  $^{100}\text{Mo}(\gamma, n)^{99m}\text{Mo}$



vysokoenergetických röntgenových fotónov. Ako terč využili o  $^{100}\text{Mo}$  obohatený  $\text{MoO}_3$ . Oproti kovovému Mo má  $\text{MoO}_3$  tú výhodu, že sa ľahko peletizuje a rozpúšťa. Po 7-dňovom ožarovaní syntrovanú peletu  $\text{MoO}_3$  rozpustili za mierne zvýšenej teploty v ekvimolárnom zásaditom roztoku. Prebehla reakcia  $\text{Mo}[^{99}\text{Mo}]\text{O}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{Mo}[^{99}\text{Mo}]\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Takto získaný neutrálny roztok dávkovali na kolónu s AC, pričom eluát recirkuloval dovtedy (Obr. 1.4A), kým aktivita  $^{99}\text{Mo}$  neklesla na požadovanú hodnotu. Na AC sa selektívne sorbuje  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ , pričom  $^{99}\text{Mo}$  prechádza do roztoku. Je to proces opačný než pri aktivovanej alumine, na ktorej sa Mo zachytáva a  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  prechádza do eluátu. Kolóna sa premyla vodou a potom NaOH. Následne elúciu  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  uskutočnili vodou. (Obr. 1.4B). Na odstránenie kationov  $\text{Na}^+$  použili silne kyslý menič kationov a teplom aktivovanú aluminu v tandemovom zapojení. Takto sa získalo  $\geq 90\%$   $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ . Tento nazvali „Technecium Master Milker“ (Jang, 2017; Tatenuma, 2016).



Obr. 1.4 Schéma selektívnej separácie  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  od  $\text{MoO}_4^{2-}$  (Jang, 2017).

Z kvapalného nízko-aktívneho rádioaktívneho odpadu je možné získať  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  využitím AC, ktorého povrch je modifikovaný nanočasticami  $\text{MnO}_2$  a následne suspendovaný v 4 M  $\text{HNO}_3$ . Týmto spôsobom sa podarilo sorbovať z roztoku viac ako 97 %  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  (Abdellah, 2020).

Ďalšou výhodou AC, okrem porozity, je kladne nabitý povrch. Z toho dôvodu, by ho bolo možné využiť aj ako jednu z bariér alebo ako aditívum multibariérového systému hlbinného úložiska rádioaktívneho odpadu (Makarov, 2021). Anióny sú

v geosfére pohyblivé. Deje sa to aniónovou exklúziou, čo je dôsledkom povahy matrice geosféry. Bentonity, ako sorbenty kladne nabitých iónov sú v tomto koncepte nenahraditeľné, avšak pre anióny sú priepustné. Bentonity spravidla obsahujú montmorillonit, ktorého „edge sites“ v kyslom prostredí ( $\text{pH} > 3 - 4$ ) v dôsledku protonizácie majú kladný náboj s protiiónom totožným s kyselinou použitou na úpravu pH. Môže dochádzať k záchytu aniónov mechanizmom iónovej výmeny. Avšak v prípade použitia bentonitu ako bariéry v úložisku, tak nízke pH prakticky neprichádza do úvahy a dochádza k záchytu iba katiónov, eventuálne k záchytu mechanizmom tvorby povrchových komplexov. Anióny, katióny a neutrálne molekuly teda difundujú rôznymi cestami. AC by mohol byť jednou z alternatív k cementom pre sorpciu aniónov, napr.  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  (najbežnejšia chemická forma Tc),  $^{129}\text{I}^-$ , alebo katiónov kovov v podobe aniónových komplexov (Černý, 2002; Muurinen, 1994).

Sorpcii  $\text{TcO}_4^-$  na BC pripraveného z bambusu *Acidosasa edulis* je venovaná práca Hu (2016). Zistili, že množstvo sorbovaného  $\text{TcO}_4^-$  závisí od teploty pyrolýzy. Najväčšie množstvo  $\text{TcO}_4^-$ , resp. nosiča  $\text{ReO}_4^-$  ( $46 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) sa dosiahlo vtedy, ak bol bambus pyrolyzovaný pri  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pri nižších teplotách bolo i množstvo sorbovaného Tc menšie. Z rovnakého bambusu pripravili autori kompozit s nanočasticami ZnO. Kapacita sa však oproti predošlej vzorke znížila na  $26 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  (Hu, 2020). Podobnú závislosť od teploty je možné nájsť v práci Rodriguez (2020).

Rajec (2016) vo svojej práci charakterizoval vzorky biouhlia pochádzajúce z rôznych zdrojov. Sorpcia  $\text{TcO}_4^-$  tu prebieha vo všetkých prípadoch v kyslej oblasti pH, mechanizmom iónovej výmeny.

Li (2019) a kolektív skúmali sorpciu  $\text{TcO}_4^-$  na granulovanom AC vsádzkovou metódou z roztoku podzemných vôd. Pri okyslení vôd na pH 3 sa dosiala kapacita  $28,4 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  a hodnoty hmoty hmotnostného distribučného pomeru bola približne  $10^5 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$ . Autori použili pre identifikáciu chemickej formy Tc techniku XANES (X-ray absorption near edge structure) s využitím sofistikovaných funkcií fitovania spektra. Skúmaním spektra došli k záveru že v roztoku podzemných vôd pri danej hodnote pH je prítomná iba forma  $\text{TcO}_4^-$ .

Guo (2019) syntetizovali aktivovaný uhlík s polypyrrrolom. Vznikol tak materiál, ktorý sa pomocou elektrického prúdu polarizoval a poskytol tak sorpčné miesto pre

$\text{ReO}_4^-$ . Autori vo svojej štúdií tvrdia, že sorpcia prebehla kompletne za 60 s s excelentnou selektivitou z vodného roztoku. Neuvádzajú však voči akému alebo akým prvkom bola táto selektivita skúmaná.

Tím autorov v práci Park (2018b) popisuje, že modifikácia práškoveho AC oxidačnými činidlami ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  a  $\text{KMnO}_4$ ) mierne znížila hodnoty  $D_g$   $\text{TcO}_4^-$  ( $10^4 - 10^5 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$ ) oproti pôvodnej, nemodifikovanej vzorke. Naopak, pôsobenie redukčných činidiel ( $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ) mierne zvýšilo hodnoty  $D_g$ . Naproti tomu Popova (2013) zistila práve opak. Pre východiskovú vzorku AC sa dosiahla hodnota  $D_g$   $\text{TcO}_4^-$  rovná  $4\cdot 10^4 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$ , pre túto vzorku s oxidovaným povrchom takmer  $6\cdot 10^4 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Ďalšie porovnanie s existujúcimi výskumami je priebežne komentované a citované v experimentálnej časti tejto práce.

## 2 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

## 2.1 MATERIÁL A METÓDY

### 2.1.1 PRÍPRAVA PUM

Prekurzorom pre prípravu AC-A, AC-B, AC-C a AC-E bola zvolená vláknitá celulóza získaná z SCP Papier, a.s. (Ružomberok, Slovenská republika). Vzorka AC-A predstavuje kontrolnú vzorku (bez úpravy). Vzorka AC-SC je produktom Ústavu polymérov Slovenskej akadémie vied pod komerčným názvom SEPARCOL, SARB-Seal. Táto kontrolná vzorka slúžila ako východiskový materiál pre prípravu AC-SCi, AC-F a AC-G [PUBLIKÁCIA I a IV]. Pyrolýza vzoriek AC bola vykonaná v uzatvorenej nádobe v elektrickej peci (MLM Elektro, Bad Frankenhausen, Nemecko). Východiskovou surovinou vzoriek BC bol bambus *Phyllostachys viridiglaucescens*. BC-A predstavuje kontrolnú vzorku, prípravu vzoriek typu BC je možné nájsť v prácach (Viglašová, 2018a, 2018b). Príprava AC a BC je zhrnutá v Tab. 2.1.

**Tab. 2.1** Stručný prehľad prípravy a úpravy AC a BC, merné povrchy.

#	vzorka	Príprava a úprava	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
1	AC-A	vláknitá celulóza, 1 h pyrolýza pri 700 °C, premytie, sušenie 110 °C	337
2	AC-B	vláknitá celulóza, 20 % ZnCl <sub>2</sub> , sušenie, 1 h pyrolýza 530 °C, premytie, sušenie pri 110 °C	759
4	AC-C	vláknitá celulóza, 25 % horúci etanolový roztok H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , sušenie, 1 h pyrolýza pri 530 °C, premytie etanolom, sušenie	466
5	AC-E	vláknitá celulóza, 1 h pyrolýza pri 530 °C, 10 % FeCl <sub>3</sub> + kvapky 10 % NH <sub>3</sub> (l), filtrácia, premytie, sušenie pri 110 °C	157
6	AC-SC	SEPARCOL, CARB-Seal, IMC-T-00-00003-Upo, Ústav polymérov SAV	632
7	AC-SCi	AC-SC ožiarená za sucha 12 MGy $\gamma$ <sup>60</sup> Co	-
8	AC-F	AC-SC, 15 minútový var s 68 % HNO <sub>3</sub> , premytie, sušenie pri 110 °C	644
9	AC-G	AC-SC, 15 minútový var s 10 % Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , premytie, sušenie pri 110 °C	942
10	BC-A	bambus rozsekaný, premytý, vysušený 5 h 65 °C, pyrolýza 460 °C 2 h v N <sub>2</sub> , sitovanie 0,5 – 1 mm, sušenie	3
11	BC-B	bambus rozsekaný, premytý, vysušený 5 h 65 °C, impregnácia 40 g/60 ml, 3,28 M MgCl <sub>2</sub> 2 h, pyrolýza 460 °C v N <sub>2</sub> , sitovanie 0,5 – 1 mm, sušenie	75
12	BC-C	<i>Phyllostachys viridiglaucescens</i> rozsekaný, premytý, vysušený 5 h 65 °C, impregnácia 40g/60mL 2,47 M FeCl <sub>3</sub> 2 h, pyrolýza 460 °C v N <sub>2</sub> , sitovanie 0,5 – 1 mm, sušenie	7
13	BC-D	suspénzia 10 g bambusu + 2 g K10 montmorillonit, sušenie 24 h pri 80 °C, pyrolýza 420 °C 2 h v N <sub>2</sub> , sitovanie 0,5 – 1 mm, sušenie	29
14	BC-E	DDGS (Dried Distillers Grains with Solubles) – sušené liehovárnícke výpalky s rozpustnými zložkami, premyté, vysušené 5 h 65 °C, pyrolýza 460 °C 2 h v N <sub>2</sub> , sitovanie 0,5 – 1 mm, sušenie	0,5

## 2.1.2 CHARAKTERIZÁCIA PUM

### 2.1.2.1 FYZIKÁLNA ADSORPCIA DUSÍKA

Všeobecne používanou metódou získavania adsorpčných dát je adsorpcia niektorého z inertných plynov pri nízkej teplote, t. j. v podmienkach zaručujúcich fyzikálnu adsorpciu. Inštrumentálne najrozšírenejšia je adsorpcia dusíka pri normálnej teplote varu kvapalného dusíka (-196,15 °C). Hodnoty pre vzorky AC a BC boli získané meraním zmien objemov plynov pri daných rovnovážnych tlakoch (volumetrická metóda).

Kvôli reprodukovateľnosti adsorpčných dát sa pred meraním vzorky odplyňovali vo vákuu pri teplote >100 °C. Vzorky AC boli merané na prístroji ASAP 2400 (Micrometrics, Gosford, Austrália), vzorky BC boli merané na NOVA 1200e Surface Area & Pore Size Analyzer (Quantachrome Instruments, Boyton Beach, FL, USA). Meral sa rovnovážny tlak  $p$  a tlak nasýtených pár  $p_0$ . Okrem adsorpčnej vetvy izotermy, t. j. merania rovnovážnych bodov adsorpcie pri postupnom zvyšovaní relatívneho tlaku  $N_2$  od  $p/p_0 = 0$  po  $p/p_0 = 1$ , sa merala desorpčná vetva izotermy, t. j. po nasýtený vzoriek AC dusíkom pri relatívnom tlaku  $p/p_0 = 1$  sa získali rovnovážne body pri postupnom znižovaní tlaku  $N_2$  do približne  $p/p_0 = 0,3$ . Prístroje sa pred meraním kalibrovali na vzduch.

### 2.1.2.2 ELEKTRÓNOVÁ MIKROSKOPIA S VYSOKÝM ROZLIŠENÍM

Štruktúra vzoriek AC bola analyzovaná transmisným elektrónovým mikroskopom s vysokým rozlíšením (HRTEM) JEOL JEM-2000FX (Tokio, Japonsko). Každá vzorka bola meraná opakovane, za každým s inou tzv. extrakčnou časťou. Z každej vzorky bol vybraný jeden reprezentatívny snímok. Originálny obrázok bol potom podrobený priestorovej frekvenčnej analýze použitím dvojdimenzionálnej rýchlej Fourierovej transformácie (2DFFT) použitím voľne dostupného softvéru ImageJ s inštalovaným FFT filtrom (National Institute of Health, Bethesda, MD, USA).

Štruktúra BC bola analyzovaná skenovacím elektrónovým mikroskopom s emisiou poľa (FESEM) typu TESCAN MIRA 3 (Oxford Instruments, Abingdon, UK) vybavený detektorom energeticky disperznej röntgenovej spektroskopie (EDX).

### 2.1.2.3 XRD, XRF A EDX

Röntgenová difrakčná analýza (XRD) je technika rozptylu röntgenového žiarenia používaná pre charakterizáciu materiálov. Na meranie vzoriek AC bol použitý Empyrean (PANalytical, Malvern, UK) difraktometrický systém s nasledujúcimi parametrami: kobaltová anóda, ktorej prislúcha vlnová dĺžka s prechodom na K hladinu  $K_{\alpha}$  0,1790307 nm, napätie 40 kV a prúd 40 mA.

Na prvkovú identifikáciu povrchu boli použité röntgenová fluorescencia (XRF) a energeticky disperzná röntgenová spektroskopia (EDX). Na získanie XRF spektier bol použitý spektrometer NITON XL3t 900Analyzer s GOLDD Technology (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA). Pred meraním bol prístroj zapnutý minimálne 15 minút. 4  $\mu$ m tenká fólia (3252 ULTRALANE®, Spex SamplePrep, Metuchen, NJ, USA) sa položila na jednu stranu plastového kruhu (SC-4331, Premier Lab Supply, USA). Vonkajším krúžkom bola fólia natiahnutá a upevnená ku kruhu. Vzorky boli nasýpané do vzniknutého nástavca a ten sa položil do držiaka nad detektor. Spektrá boli vyhodnotené šablónou „XRF analyzátor, 09.09.2016.xlt“ a vykreslené v programe Origin 9.5.1. Porovnávanie experimentálnych hodnôt bolo uskutočnené s knižnicou NIST (2020). Pre EDX analýzu sa použil prístroj TESCAN MIRA 3 (Oxford Instruments, Abingdon, UK).

### 2.1.2.4 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIA

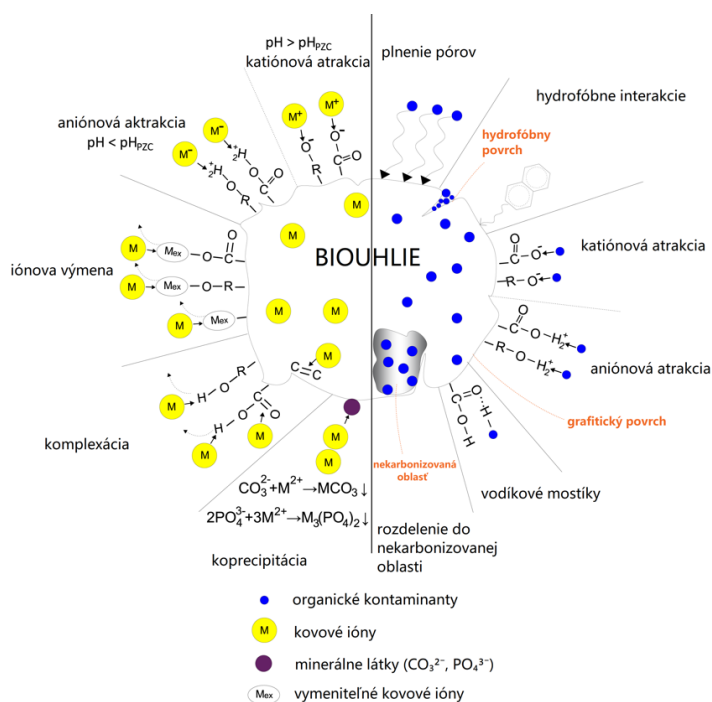
Infračervenou (IČ) spektroskopiou boli skúmané funkčné skupiny na povrchu vzoriek na Nicolet 6700 FT IR spektrometer (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA) s ATR technikou v rozmedzí vlnočtu 4000 – 650  $\text{cm}^{-1}$ . Priemer dát bol získaný zo 64 skenov a spektrá boli upravené o pozadie.

### 2.1.2.5 POTENCIOMETRICKÉ TITRÁCIE, POVRCHOVO-KOMPLEXAČNÉ MODELY

#### A ŠPECIÁLNA ANALÝZA

Povrchový náboj je jedným z dôležitých parametrov PUM. Zisťuje sa potenciometrickými titráciami. Do PE nádoby sa navážilo 0,2 g každej vzorky. Tie potom boli suspendované magnetickým miešadlom v 50 ml 0,1  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{NaNO}_3$  (p.a., Penta s.r.o, Praha, ČR) kvôli zachovaniu konštantnej iónovej sily. Pred každou titráciou sa táto suspenzia miešala minimálne 30 minút kvôli vytvoreniu rovnováhy medzi tuhou

a kvapalnou fázou. Nádoba so vzorkou sa položila do sklenenej nádoby titračnej stanice TitraLab® 845 (Hach Ireland, Little Island, Írsko) s titračným manažérom TIM845. Cez bajonet sklenenej nádoby sa vložila PHC2401-8 kombinovaná Red-Rod pH elektróda (Radiometer Analytical, A Hach company, Little Island, Írsko) a trubica cez ktorú sa roztok prebublával N<sub>2</sub>. Samotná titrácia sa uskutočnila s 0,1 mol·dm<sup>-3</sup> NaOH (p.a., Lach-Ner Ltd., Neratovice, ČR) a po druhé s rovnakým množstvom vzorky s 0.1 mol·dm<sup>-3</sup> HNO<sub>3</sub> (65 %, Lach-Ner Ltd, Neratovice, ČR). Získal sa tak záznam titrácie v rozpätí od pH 3 do 10.



**Obr. 2.1** Sorpčné mechanizmy kovov a organických látok na povrchu biouhlia (Wang, 2020).

Predstava sorpčných mechanizmov na povrchoch AC a BC je rôzna, mení sa v závislosti od druhu PUM, jeho prípravy a úpravy a samozrejme od druhu katiónu, aniónu alebo organickej látky, ktorá sa na povrch sorbuje. Na Obr. 2.1 (prevzatý z Wang, (2020) je zhrnutá predstava niektorých možných mechanizmov na povrchu BC. Pre AC budú platia podobné mechanizmy. Pomocou titrácie je možné zistiť parametre povrchových funkčných skupín (viď nižšie) a vhodný typ povrchovo-komplexačného modelu popisujúci daný systém.

Teoretické, povrchovo-komplexačné modely boli vytvorené pre popis reakcií na povrchu filosilikátov (Štamberg, 2016), avšak sú veľmi dobre použiteľné i na popis povrchových reakcií na PUM (ako vidno z Obr. 2.1). Tieto modely predpokladajú dve



grupy funkčných skupín. Prvá skupina „layer-sites“ sú miesta s permanentným nábojom na povrchu (u filosilikátoch vznikajú izomorfnou substitúciou prvkov v kryštalickej štruktúre). Označujú sa symbolom  $\equiv X^-$ . Druhou skupinou sú tzv. „edge-sites“ ( $\equiv SOH$ ). Sú závislé od pH. Pri protonizácii ( $pH < 7$ ) z  $\equiv SOH^0$  vzniká  $\equiv SOH_2^+$ , pri deprotonizačnom procese  $\equiv SOH^0 \rightarrow \equiv SO^-$  (Lutzenkirchen, 2006). Povrchové skupiny môžu vstupovať do koordinačných sfér, mechanizmom tzv. povrchovej komplexácie. Existujú tri základné modely povrchovej komplexácie (Filipská, 2005; Kroupová, 2005) – neelektrostatický model chemickej rovnováhy (CEM), model konštantnej kapacitancie (CCM) a model dvojitej difúznej vrstvy (DLM). Pre PUM boli zvažované len CEM a iónovo-výmenný model (IEXM).

Titračná krivka môže byť popísaná dvoma protonizačnými rovnicami (1) a (2) a jednou rovnicou popisujúcou iónovú výmenu (3).



kde  $\equiv SO^-$ ,  $\equiv SOH^0$  a  $\equiv SOH_2^+$  sú symboly pre „edge sites“,  $\equiv X^-$  pre „layer sites“. Rovnovážne konštanty týchto reakcií  $K_1$ ,  $K_2$  and  $K_{ex}$  sú dané rovnicami (4) – (6).

$$K_1 = \frac{[SOH^0]}{[SO^-][H^+]} \quad (4)$$

$$K_2 = \frac{[SOH_2^+]}{[SOH^0][H^+]} \quad (5)$$

$$K_{ex} = \frac{[XH][Na^+]}{[XNa][H^+]} \quad (6)$$

Nábojové bilancie pre „layer sites“ a „edge sites“ sú nasledovné:

$$\sum SOH = [SOH^0] + [SO^-] + [SOH_2^+] \quad (7)$$

$$\sum X = [XH] + [X^-] = [XH] + [XNa] \quad (8)$$

Samotný proces modelovania prebieha nasledovne. V  $i$ -tom bode titračnej krivky je celková hustota povrchového náboja ( $Q_{cal}$ ) $_i$  rovná sume nábojovej hustoty na „layer sites“ ( $Q_{LS}$ ) $_i$  a na „edge sites“ ( $Q_{ES}$ ) $_i$ , čiže  $(Q_{cal})_i = (Q_{ES})_i + (Q_{LS})_i$ . Hustota náboja je funkciou pH, preto je možné vypočítať ( $Q_{ES}$ ) $_i$  a ( $Q_{LS}$ ) $_i$  nasledovne:

$$(Q_{ES})_i = \frac{\sum SOH^0 \cdot (K_1 \cdot K_2 \cdot [H^+]_i^2 + 1)}{K_1 \cdot K_2 \cdot [H^+]_i^2 + K_1 \cdot [H^+]_i + 1} \quad (9)$$

$$(Q_{LS})_i = \frac{\sum X \cdot [Na^+]}{[Na^+]_i + K_{ex} \cdot [H^+]_i} \quad (10)$$

Experimentálnu hodnotu náboja povrchu v  $i$ -tom bode titračnej krivky je možné vypočítať podľa rovnice (11).

$$(Q_{\text{exp}})_i = \frac{V_i \cdot (C_{a,i} - C_{b,i} + [\text{OH}^-]_i - [\text{H}^+]_i)}{m_i} \quad (11)$$

kde  $V_i$  je celkový objem kvapalnej fázy,  $m_i$  je hmotnosť pevnej fázy,  $C_{a,i}$  a  $C_{b,i}$  sú koncentrácie kyseliny a zásady v kvapalnej fáze počas titrácie. Celkový objem kvapalnej fázy pri titracii  $V_i$  sa získa nasledovne:

$$V_i = V_0 + V_{\text{H}^+} + V_{\text{OH}^-} \quad (12)$$

kde  $V_0$  je celkový objem kvapalnej fázy,  $V_{\text{OH}^-}$  a  $V_{\text{H}^+}$  sú spotreby objemov pri titráciách. Koncentrácie  $C_{a,i}$  a  $C_{b,i}$  je možné vypočítať podľa nasledujúcich vzťahov:

$$C_{a,i} = \frac{V_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{HCl}}}{V_0} \quad [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}] \quad (13)$$

$$C_{b,i} = \frac{V_{\text{OH}^-} \cdot c_{\text{NaOH}}}{V_0} \quad [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}] \quad (14)$$

pričom  $c_{\text{HCl}}$  a  $c_{\text{NaOH}}$  sú analytické koncentrácie zásobných roztokov kyseliny a bázy v  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

Ak sa hľadajú  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_{\text{ex}}$ ,  $\Sigma\text{SOH}$  a  $\Sigma X$ , potom môže byť použitá viacrozmerná regresná procedúra. Výpočet bol uskutočnený kódom P46DNLRG.fm v programe Famulus (Dvořák, 1993). Kód obsahuje Gausovov-Newtonov algoritmus (nelinéarne najmenšie štvorce). Ako kritérium dobrého fitu bolo použité  $WSOS/DF$ , vážená suma štvorcov rozdielov vydelená počtom stupňov voľnosti. Jeho výpočet je založený na  $\chi^2$  teste daného rovnicou (15), a potom sa  $WSOS/DF$  získa podľa rovnice (16).

$$\chi^2 = \frac{\Sigma(SSq)_i}{Sq_i^2} \quad i = 1, 2, \dots, n_p \quad (15)$$

$$\frac{WSOS}{DF} = \frac{\chi^2}{n_i} \quad (16)$$

$$n_i = n_p - n \quad (17)$$

kde  $(SSq)_i$  je  $i$ -ty štvorec odchýlky experimentálnej hodnoty od vypočítanej,  $(Sq)_i$  je relatívna štandardná odchýlka  $i$ -teho experimentálneho bodu,  $n_i$  je počet stupňov voľnosti vypočítaný podľa rovnice (17),  $n_p$  je počet experimentálnych bodov a  $n$  je počet hľadaných modelových parametrov počas regresnej procedúry. Ak  $0,1 \leq WSOS/DF \leq 20$ , potom zhoda medzi experimentálnych a vypočítaných dát je dobrá.

Nakoľko vzorka BC-D obsahuje montmorillonit K10, pred titráciou bola táto vzorka upravená z dôvodu odstránenia uhličitanov, ktoré skresľujú výsledok titrácie. Preto je účelné zaviesť označenie neupravenej (BC-Dn) a upravenej (BC-Du) vzorky. Takto upravená vzorka bola použitá špecificky iba pre tento typ experimentu.

Postupovalo sa podľa (Wanner, 1994) a s miernou úpravou to nasledovne. Bol pripravený roztok A:  $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$  (p.a., Penta s.r.o., Neratovice, ČR) +  $0,001 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ HNO}_3$  (65 %, Lach-Ner Ltd., Neratovice, ČR) a roztok B ( $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$ ). Do dvoch centrifugálnych skúmaviek (1 a 2) bolo navážených po 1 g vzorky BC-Dn a pridalo sa 40 ml roztoku A. Skúmavky sa miešali 20 minút pri 350 rpm v trepačke IKA Labortechnik KS250 basic shaker (IKA®-Werke GmbH & Co. KG, Staufen, SRN). Fázy sa potom oddelili filtráciou. To sa opakovalo 4 krát. Po každej filtrácii bolo vo filtráte zmerané pH. Vzorky sa spojili do jednej (BC-Du) a k tomu bolo pridaných 100 ml roztoku B. A spojené vzorky sa miešali pri 350 rpm 10 minút. Fázy sa oddelili filtráciou a proces sa opakoval 3 krát. Potom bola vzorka BC-Du sušená v sušiarňi pri  $90^\circ\text{C}$  niekoľko hodín.

Aby bolo možné tvrdiť, že v oblasti pH sorpcie Tc a Re ako nosiča sú v roztoku predpokladané špecie vo forme  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  a  $\text{ReO}_4^-$ , je potrebné rozlíšiť jednotlivé fyzikálno-chemické stavy daných aniónov hlavne pri veľmi nízkych koncentráciách v roztoku. Špeciálna analýza prebiehala teoreticky pomocou databáz a prakticky nasledovne. Zloženie roztokov Tc a Re bolo:

$$\begin{aligned} \Sigma\text{Tc} &= 10^{-10} - 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{ReO}_4 (\geq 99\%, \text{ Sigma-Aldrich, Saint} \\ &\text{Louis, MO, USA}) \text{ resp. } 10^{-2} - 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ KReO}_4 \\ \text{pH} &= 0 - 3,6 \text{ resp. } 0 - 12 \end{aligned}$$

Hodnoty koncentrácií  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  boli získané prepočtom z nameranej aktivity roztokov, a to náhodným výberom pri vsádzkových experimentoch. Merané boli na ionizačnej komore PTW Curiementor 2 (PTW Freiburg, Nemecko) pri izofaktore 527.

Praktické meranie Eh(V) bolo uskutočnené za účelom overenia formy Tc(VII) a Re(VII), meraním Eh(V) podľa Buzetsky (2019). Oproti uvedenému postupu bol potenciál meraný kombinovanou pH elektródou E16M343 pH3359-8 (Radiometer Analytical, A Haach company, Little Island, Írsko) a ako štandard bol použitý Zobellov roztok. Tento roztok pozostáva z  $0,003 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  (Penta s.r.o., Praha, ČR) červenej krvnej soli,  $0,003 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  (p.a., Penta s.r.o., Praha, ČR) žltej krvnej soli a  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ KCl}$  (p.a., Penta s.r.o., Praha, ČR). Boli pripravené dva štandardy, pričom ich hodnota Eh pre štandardnú vodíkovú elektródu (ŠVE) je +430 mV.

## 2.1.3 SORPČNÉ EXPERIMENTY

### 2.1.3.1 VSÁDZKOVÁ METÓDA

Vsádzková technika je jednou z dôležitých metód skúmania sorpcie. Vo všeobecnosti sa rozpustené látky v roztoku sorbujú na povrch nejakého materiálu, spravidla v tuhej fáze alebo je to kvapalná fáza ukotvená na pevnom nosiči. Na priebeh sorpcie má vplyv viacero faktorov. Sorpcia je termodynamický proces, ktorý prebieha kontinuálne, je závislý na pH, čase, teplote atď. Rovnovážneho stavu sa dosahuje vtedy, keď sa zloženie systému v určitom čase nemení.

Sorpčné správanie iónov alebo polárnych látok je teplotne závislý exotermický alebo endotermický proces. Rozpätie teplôt, pri ktorých sa tento typ experimentov uskutočňuje, by nemalo presiahnuť  $\pm 3$  °C, pretože by výsledky boli nereprodukovateľné (Roy, 1991). Teploty počas vsádzkových experimentov boli zaznamenávané a nepresiahli  $(23 \pm 1)$  °C.

Vplyv pH na vsádzkové experimenty závisí od daného systému. Pred zahájením akýchkoľvek vsádzkových experimentoch je ako prvé nutné zistiť počiatočné a rovnovážne hodnoty pH. Vplyv iónovej sily závisí od koncentrácie, zloženia a náboja rozpustených látok v roztoku. Prejavuje sa to buď zmenou hrúbky elektrických dvojvrstiev koloidných častíc alebo zmenou aktivitných koeficientov. Vo všeobecnosti platí, čím nižšia je iónová sila, tým vyššia je aktivita iónov, a tým bude elektrická dvojvrstva silnejšia (Roy, 1991). Z toho vyplýva, že ak je v systéme viac iónov, môže dochádzať ku kompetícii.

Ako bolo v úvode tejto kapitoly spomenuté, určitý objem ( $V_i$ ) kvapalnej fázy známeho zloženia sa uvedie do kontaktu so známym množstvom suchej tuhej fázy ( $m_i$ ). Pomer pevnej fázy k objemu kvapalnej fáze pri vsádzkových experimentoch je potrebné zvoliť tak, aby zníženie koncentrácie sledovanej látky (tu  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  resp.  $\text{ReO}_4^-$ ) v priebehu sorpcie bolo merateľné a štatisticky významné. Pomer  $m:V$  sa bežne pohybuje od 1:4 do 1:500. Keď je pomer nízky, pevnej fázy je málo a sorpcia nie je významná. Odporúčaný je taký pomer, pri ktorom sa sorbuje 10 – 30 % látky pri jej dostatočne vysokej koncentrácii (Roy, 1991). Naopak pri vyššom množstve tuhej fázy môže dochádzať k vedľajším procesom rozpustených látok. Napríklad k zhutňovaniu

častíc, ktorým sa zamedzí prístup roztoku k zhusteným miestam tuhej fázy (a to potom súvisí i s typom miešania). Pomer fáz môže ovplyvňovať pH a pH môže ovplyvňovať samotná pevná fáza. Pomer fáz ďalej ovplyvňuje iónovú silu. Napríklad, ak tuhá fáza má vysokú sorpčnú schopnosť a obsahuje malé množstvo rozpustených látok, potom sa iónová sila znižuje so zvyšujúcim sa pomerom fáz a naopak. Pomer fáz závisí do určitej miery aj od miešania. Vo viac zriedených roztokoch môže byť disperzia častíc vyššia (1:10) než v roztokoch, ktoré sú zriedene málo (1:0,25). V sádkových experimentoch sa uvádza pomer  $V_i/m_i$ . Označuje ako *vsádzkový faktor* (angl. batch factor)  $BF$  [ $\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$ ]. Všetky vsádzkové experimenty boli uskutočnené pri zodpovedá  $BF = 100 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$ , čo zodpovedá pomeru tuhej ku kvapalnej fáze 1:4.

Vplyv miešania fáz na sorpciu je rôzny. Roy (1991) vo svojich experimentoch zistili, že keď je agitácia väčšia, tým viac sa narušuje pevná fáza, a tým rastie počet sorpčných aktívnych miest. Lujaniené (2011) nepozorovali žiaden vplyv miešania na sorpciu. Podľa Roy (1991) je najvhodnejšia preklápacia rotačná trepačka, pretože koeficienty variácie sú nižšie než pri použití horizontálnej trepačky a rotačná rýchlosť by mala byť  $(29 \pm 2) \text{ min}^{-1}$ , podľa ČSN EN 12457-2 (838005) v rozmedzí  $2 - 10 \text{ min}^{-1}$  (ČSN, 2003). Miešanie fáz sa v tejto práci uskutočnilo v orbitálnej trepačke IKA Labortechnik KS250 basic shaker pri 250 rpm (IKA®-Werke GmbH & Co. KG, Staufen, SNR).

Ďalším kritickým krokom v tomto type experimentov, ktorý môže mať vplyv na výsledné hodnoty je separácia fáz. Podľa amerického štandardu ASTM C1733-20 pre vsádzkové experimenty je odporúčaná filtrácia miesto centrifugácie a separácia fáz pomocou pipety (ASTM, 2010). Výber filtra závisí od filtrovanej látky, pretože sa na ňom rozpustené látky môžu sorbovať a tým meniť zloženie výsledného roztoku. Roy (1991) odporúča filter s veľkosťou pórov  $0,45 \mu\text{m}$ . Separácia fáz vo všetkých vsádzkových experimentoch sa uskutočnila pomocou pretlaku vzduchu v 5 ml špičke na pipetu v ktorej bol poskladaný filter Whatman® stupňa GF/C (Whatman plc., Maidstone, UK), ktorý je zložený zo sklenených mikrovlákien (účinnosť udaná výrobcom je 98 % pre častice priemeru  $1,2 \mu\text{m}$ ).

Meranie  $\gamma$  linky  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  s energiou 142,7 keV prebehlo na scintilačnom detektore NaI(Tl) studňového typu NKG-314 s jednakanálovým analyzátorom NV-3120 (Tesla VÚPJT Přemyslení, Československo). Parametre merania boli nasledovné: GAIN 128,

HV 320 d, diferenciálna symetrická diskriminácia, SCA 640 – 900 s, integrálna detekcia. Táto detekcia bola aplikovaná na vzorky BC v kapitole 2.2.3.1.1, 2.2.3.1.2, 2.2.3.1.3, ďalej vzorky AC i BC v kapitole 2.2.3.1.4. Vzorky AC v kapitole 2.2.3.1.1, 2.2.3.1.2 a 2.2.3.1.3 boli merané na 1470-010 Wizard® Automatic Gamma Counter (PerkinElmer, Inc., Waltham, Ma, USA) so studnicovými NaI(Tl) detektormi, spektrometrickým programom RiaCalc WIZ 3.6.

Pre popis vsádzkových experimenty boli použité nasledujúce matematické vzťahy. Početnosť impulzov pozadia  $n_f$  je počet impulzov pozadia  $N_f$  pozorovaných za čas  $t_f$ .

$$n_f = \frac{N_f}{t_f} \text{ [s}^{-1}\text{]} \quad (18)$$

Chybu počtu impulzov pozadia  $\sigma_{N_f}$  je potom možné vypočítať podľa vzťahu (19).

$$\sigma_{N_f} = \sqrt{N_f} \text{ [imp]} \quad (19)$$

Aplikáciou zákona o propagácii neistôt (De Felice, 2017; Meloun, 1994) je možné odvodí chybu (neistotu) početnosti pozadia  $\sigma_{n_f}$ .

$$\sigma_{n_f} = \sqrt{\frac{n_f}{t_f}} = \frac{\sigma_{N_f}}{t_f} \text{ [s}^{-1}\text{]} \quad (20)$$

Podobné vzťahy ako (18) – (20) sa získajú pre početnosť vzorky s pozadím  $n_{p+f}$ , početnosť štandardu s pozadím  $n_{s+f}$  a ich neistoty:

$$n_{p+f} = \frac{N_{p+f}}{t_{p+f}} \text{ [s}^{-1}\text{]} \quad (21)$$

$$\sigma_{n_{p+f}} = \sqrt{\frac{n_{p+f}}{t_{p+f}}} = \frac{\sigma_{N_{p+f}}}{t_{p+f}} \text{ [s}^{-1}\text{]} \quad (22)$$

$$n_{s+f} = \frac{N_{s+f}}{t_{s+f}} \text{ [s}^{-1}\text{]} \quad (23)$$

$$\sigma_{n_{s+f}} = \sqrt{\frac{n_{s+f}}{t_{s+f}}} = \frac{\sigma_{N_{s+f}}}{t_{s+f}} \text{ [s}^{-1}\text{]} \quad (24)$$

Početnosť impulzov vzorky  $n_p$  je potom rozdiel medzi početnosťou vzorky s pozadím a početnosťou pozadia.

$$n_p = n_{p+f} - n_f \text{ [s}^{-1}\text{]} \quad (25)$$

Neistota početnosti vzorky  $\sigma_{n_p}$  a štandardu  $\sigma_{n_s}$  boli odvodené zo zákona o propagácii neistôt.

$$\sigma_{n_p} = \sqrt{(\sigma_{n_{p+f}})^2 + (-\sigma_{n_f})^2} \text{ [s}^{-1}\text{]} \quad (26)$$

$$\sigma_{n_s} = \sqrt{(\sigma_{n_{s+f}})^2 + (-\sigma_{n_f})^2} \text{ [s}^{-1}\text{]} \quad (27)$$

Doba polpremeny ( $T_{1/2}$ )  $^{99m}\text{Tc}$  je 6,0067 h, čo je dostatočne krátka doba na to, aby doba medzi meraním štandardu a poslednej vzorky nebola zanedbateľná. Z toho dôvodu je potrebné urobiť korekciu hodnôt  $n_p$ . Takáto opravená početnosť impulzov  $n_o$  sa získa nasledovne:

$$n_o = \frac{n_p}{e^{-\lambda \cdot t_o}} \quad [\text{s}^{-1}] \quad (28)$$

kde  $t_o$  [s] je relatívny, opravný čas, ktorý ubehne medzi meraním štandardu (prvé meranie) a následnými jednotlivými vzorkami a  $\lambda$  je premenová konštanta  $^{99m}\text{Tc}$ , ktorej hodnota je  $3,20543 \cdot 10^{-5}$  s. Opravný čas  $t_o$  sa zaznamenával pre každú jednu vzorku. Neistotu opravenej početnosti impulzov je možné zapísať nasledovne:

$$\sigma_{n_o} = e^{-\lambda \cdot t_o} \cdot \sigma_{n_p} \quad [\text{s}^{-1}] \quad (29)$$

Množstvo sorbovanej látky je dané rozdielom koncentrácií (aktivít, početností) látky v roztoku pred a po ukončení miešania. Vyjadruje sa percentom sorpcie  $R$ .

$$R = 100 - \left( \frac{n_{opr}}{n_s} \right) \cdot 100 \quad [\%] \quad (30)$$

$$\sigma_R = \sqrt{\left( -100 \cdot \frac{1}{n_s} \cdot \sigma_{n_{opr}} \right)^2 + \left( 100 \cdot \frac{n_{opr}}{n_s^2} \cdot \sigma_{n_s} \right)^2} \quad [\%] \quad (31)$$

Hmotnostný distribučný pomer  $D_g$  charakterizuje vzťah sorbentu k sorbovanej látke a vyjadruje lineárnu závislosť rovnovážnej koncentrácie sorbovanej látky a tej istej látky v roztoku. Jeho hodnoty sa udávajú najčastejšie v  $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$  a sú jedinečné pre dané podmienky. Jeho použiteľnosť je obmedzená, pretože musí platiť linearita medzi koncentráciou sorbovanej látky a tej istej látky v roztoku.  $D_g$  je preto možné považovať za najjednoduchšiu izotermu, ale typicky len pre malé koncentrácie (EPA, 1999). Táto izoterma je prakticky Freundlichov model (rovnica (44)) v lineárnom tvare, ale iba v prípade ak je smernica  $n_F = 1$ , a potom je  $D_g = k_F$ , Freundlichovej konštanty. Alebo sa zvykne nazývať „lineárny  $K_d$  model“ (Hanrahan, 2009).

$$D_g = \text{BF} \cdot \frac{n_s - n_o}{n_o} \quad [\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}] \quad (32)$$

$$\sigma_{D_g} = \sqrt{\left( \text{BF} \cdot \frac{1}{n_o} \cdot \sigma_s \right)^2 + \left( -\text{BF} \cdot \frac{n_s}{n_o^2} \cdot \sigma_p \right)^2} \quad [\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}] \quad (33)$$

Hodnoty  $D_g$  sa bežne pohybujú rádovo od  $10^0$  do  $10^4 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ . Je teda účelné zistiť, či experimentálne získané hodnoty ležia v tomto intervale. To je možné urobiť odhadom minimálnej ( $D_{g,min}$ ) a maximálnej ( $D_{g,max}$ ) hodnoty, a to odvodením zo zákona o šírení neistôt nasledovne. Ak je neistota merania početnosti pozadia popísaná rovnicou (20),

neistota merania početnosti impulzov vzorky s pozadím popísaná rovnicou (22) a štandardu s pozadím (24), a ak čas merania vzorky s pozadím je rovnaký ako čas merania štandardu s pozadím ( $t_{p+f} = t_{s+f} = t$ ), potom je možné rovnicu (33) napísať i v nasledujúcom tvare (Kameník, 2008):

$$\sigma_{D_g} = \frac{1}{n_{p+f} - n_f} \cdot BF \cdot \sqrt{\frac{n_s}{t} + \left(\frac{n_{s+f} - n_f}{n_{p+f} - n_f}\right)^2 \cdot \frac{n_{p+f}}{t} + \left(\frac{n_{s+f} - n_{p+f}}{n_{p+f} - n_f}\right)^2 \cdot \frac{n_f}{t_f}} \quad [\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}] \quad (34)$$

Ak predpokladáme Gaussovo rozdelenie dát, počty impulzov sú dostatočne vysoké a zároveň sa početnosti vzorky blížia početnostiam štandardu, potom za predpokladu, že  $n_{s+f} \gg n_f$  je možné napísať limitu neistoty  $D_g$  nasledovne:

$$\lim_{n_{p+f} \rightarrow n_{s+f}} \sigma_{D_g} = \frac{1}{n_{s+f} - n_f} \cdot BF \cdot \sqrt{\frac{2}{n_{s+f} \cdot t}} \cong BF \cdot \sqrt{\frac{2}{n_{s+f} \cdot t}} \quad (35)$$

Minimálny hmotnostný distribučný pomer ( $D_{g,\min}$ ) bol vyjadrený tak, že bol zvolený 99,7 % konfidenčný interval, v ktorom ležia stredné hodnoty  $D_g$ . Tomuto intervalu zodpovedá násobiteľ 3:

$$D_{g,\min} = 3 \cdot \sigma_{D_g} = 3 \cdot BF \cdot \sqrt{\frac{2}{n_{s+f} \cdot t}} \quad [\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}] \quad (36)$$

Ak sa hodnota minimálnej dokázateľnej početnosti impulzov  $n_{p+f}$  vyjadrí vzťahom (37):

$$n_{p+f} = n_f + 3 \cdot \sigma_{D_g} \quad (37)$$

potom pre odhad maximálnej hodnoty hmotnostného distribučného pomeru ( $n_{s+f} \gg n_f$ ) platí:

$$D_{g,\max} = BF \cdot \frac{n_s - n_f - 3 \cdot \sqrt{\frac{n_f}{t_f}}}{3 \cdot \sqrt{\frac{n_f}{t_f}}} \cong BF \cdot \frac{n_s}{3} \cdot \sqrt{\frac{t_f}{n_{p+f}}} \quad [\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}] \quad (38)$$

Ďalšou veličinou, potrebnou na popis sorpcie je rovnovážna koncentrácia  $c_{eq}$  [ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]. Vyjadruje to, aká časť analytickej koncentrácie  $c$  [ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ] danej látky (nosiča  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ ) po skončení sorpcie (dosiahla sa rovnováha – koľko látky sa sorbuje na povrch sorbentu, toľko látky sa z tohoto povrchu dostáva späť do roztoku) zostala v kvapalnej fáze.

$$c_{eq} = c \cdot \frac{n_o}{n_s} \quad [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}] \quad (39)$$

$$\sigma_{c_{eq}} = \sqrt{\left(\frac{c}{n_s} \cdot \sigma_{n_o}\right)^2 + \left(-c \cdot \frac{n_o}{n_s^2}\right)^2} \quad [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}] \quad (40)$$

Pre modelovanie izoteriem poznať okrem rovnovážnej koncentrácie, je nutné poznať aké množstvo alebo koľko mólov nosiča sa sorbovalo na gram sorbentu. Jednotkou býva



$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , alebo sa používa jednotka  $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ . Tento vzťah sa nazýva kapacita  $Q$  a je ju možné vypočítať podľa vzťahu (41).

$$Q = D_g \cdot c_{\text{eq}} \quad [\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}] \quad (41)$$

$$\sigma_Q = \sqrt{(c_{\text{eq}} \cdot \sigma_{D_g})^2 + (D_g \cdot \sigma_{c_{\text{eq}}})^2} \quad [\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}] \quad (42)$$

### 2.1.3.1.1 VPLYV pH KVAPALNEJ FÁZY NA PERCENTO SORPCIE $R$

Prvým dôležitým krokom pri vsádzkových experimentoch je zistenie pH roztoku, pri ktorom je percento sorpcie  $R$  najvyššie. Pri tomto pH, ktoré môže byť pre každú vzorku iné, sa potom uskutočňujú všetky ostatné vsádzky. Do 2 ml PP skúmaviek (P-LAB a.s., Praha, ČR) sa navážilo 20 mg z každej vzorky, pričom počet návažkov zo vzorky jedného typu zodpovedal počtu bodov pH. Bola pripravená sada roztokov s pH od 0 do 9, ktoré bolo nastavené zriedenými roztokmi HCl (35 %, Lach-Ner Ltd., Neratovice, ČR) alebo  $\text{NH}_3$  (p.a., >24 %, Penta s.r.o., Praha, ČR). Tieto roztoky sa potom označili generátorovým roztokom  $^{99\text{m}}\text{Tc}[\text{NaTcO}_4]$  (DRN 4329 Ultra Technekow FM 2,15 – 43,00 GBq radionuclide generator, Mallinckrodt Medical B.V., Petten, Holandsko) s konečnou objemovou aktivitou  $\sim 1 \text{ MBq}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Objem pridaného generátorového roztoku nepresiahol v ani jednom prípade 100  $\mu\text{l}$ . Z každého roztoku sa odobral štandard 0,5 ml. Do návažkov vzoriek v skúmavkách sa pridalo 2 ml z pripravených roztokov s daným pH a vzorky sa miešali. Po 24 h sa vzorky prefiltrovali a 0,5 ml bolo meraných na NaI(Tl) detektore. Aj keď z hľadiska geometrie merania by bolo lepšie, ak by sa vzorky doplnili do objemu 2 ml v meracích ampulách, tento krok bol vynechaný z dôvodu merania rovnovážneho  $\text{pH}_{\text{eq}}$  po premene  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  a to s kombinovanou pH elektródou XC161-9 (Radiometer Analytical, A Hach company, Little Island, Írsko).

### 2.1.3.1.2 STANOVENIE ROVNOVÁŽNEHO ČASU SORPCIE

Stanovenie doby kontaktu fáz, resp. rovnovážneho času sorpcie, pri ktorom sa hodnota  $R$  nemení bolo uskutočnené nasledovne. Do 2 ml PP skúmaviek (P-LAB a.s., Praha, ČR) sa navážilo 20 mg z každej vzorky. Boli pripravené vodné roztoky HCl (35 %, Lach-Ner Ltd., Neratovice, ČR) podľa Tab. 2.14 (v experimentálnej časti). Tie sa označili generátorovým roztokom  $^{99\text{m}}\text{Tc}[\text{NaTcO}_4]$  (DRN 4329 Ultra Technekow FM 2,15 – 43,00 GBq radionuclide generator, Mallinckrodt Medical B.V., Petten, Holandsko)

s konečnou objemovou aktivitou  $\sim 1 \text{ MBq}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Objem pridaného generátorového roztoku nepresiahol v ani jednom prípade 100  $\mu\text{l}$ . Z každého roztoku sa odobral štandard 0,5 ml. 2 ml z každého označeného roztoku sa pridalo k danej vzorke. Miešanie fáz sa uskutočnilo v trepačke v časoch do 240 minút. Vzorky blízke času 0 min boli zatrepané ručne a minimálny čas od kontaktu a separácie fáz bol v tomto prípade 41 sekúnd. 0,5 ml z každého filtrátu po sorpcii bolo odobraných na meranie počtu impulzov. Experimenty boli vykonané bez nosiča.

### 2.1.3.1.3 KONKURENČNÉ SORPCIE ANIÓNOV NA VZORKÁCH AC

V kapitole 2.1.3.1 boli uvedené niektoré fyzikálne a chemické vplyvy na sorpciu  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ . Táto podkapitola je venovaná ďalšiemu vplyvu, a to vplyvu iných aniónov než je nosič  $\text{ReO}_4^-$  [PUBLIKÁCIA II]. Do 5 ml PP skúmaviek (P-LAB, Praha, ČR) sa navážilo 30 mg z každej vzorky. Boli pripravené roztoky  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCOO}^-$  a  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (p.a., Lach-Ner Ltd., Neratovice, ČR) s koncentráciou aniónu  $c_a$  rovné  $10^0$ ,  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$  a  $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , pričom kation bol vždy  $\text{Na}^+$ . Hodnota pH roztokov bola upravená s HCl (35 %, Lach-Ner Ltd., Neratovice, ČR) podľa Tab. 2.14 a čas miešania bol 60 minút. Experimenty boli uskutočnené bez nosiča.

### 2.1.3.1.4 IZOTERMY

Priebeh sorpcie je v tejto kapitole popísaný sorpčnými izotermami. Prvá a najjednoduchšia izoterma, ktorú odvodil Langmuir (1916, 1918) pre sorbenty s izotermou typu I (viď kapitolu 2.1.2.1) bola vytvorená za predpokladu že jedno povrchové aktívne miesto sorbuje iba 1 molekulu sorbátu, a to maximálne do nasýtenia povrchu monomolekulovou vrstvou, všetky aktívne miesta sú si rovnocenné (sorpčné teplo na všetkých aktívnych miestach je rovnaké a so stupňom pokrytia sa nemení) a že sorpcia a desorpcia sú dynamické procesy a za rovnováhy je rýchlosť sorpcie a desorpcie rovnaká. Matematický popis *Langmuirovej izotermy* je nasledovný:

$$q_L = \frac{q_{\max} \cdot k_L \cdot c_{\text{eq}}^{1-n_L}}{1 + k_L \cdot c_{\text{eq}}^{1-n_L}} \quad [\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}] \quad (43)$$

kde  $q_{\max}$  je maximálne množstvo sorbátu, ktoré vytvorí monomolekulovú vrstvu v  $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $k_L$  je rovnovážna konštanta sorpcie (podiel rýchlostných konštánt sorpcie a desorpcie),  $c_{\text{eq}}$  je rovnovážna koncentrácia sorbátu v  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $n_L$  je empirický

koeficient. Tvar Langmuirevej izotermy závisí od hodnoty rovnovážnej konštanty sorpcie  $k_L$ . Čím je  $k_L$  vyššia, tým rýchlejšie sa so vzrastajúcou  $c_{eq}$  dosahuje pokrytie povrchu sorbentu. Hodnota  $q_{max}$  je daná smernicou vzťahu (43).

Predpoklad ideálneho rovnocenného povrchu s konštantným sorpčným teplom na všetkých aktívnych miestach je pre väčšinu reálnych tuhých látok málo pravdepodobný. Dá sa predpokladať, že sorpcia prebehne najskôr na najaktívnejších sorpčných miestach a s rastom stupňa pokrytia (s rastúcou koncentráciou alebo množstvom sorbátu) bude sorpčné teplo klesať. *Freundlichova izoterma* je platná pre nízke stupne pokrytia povrchu. Exponenciálny pokles sorpčného tepla so stupňom pokrytia povrchu je charakteristický pre chemisorpciu pri nízkych  $c_{eq}$ , keď sorpcia prebieha prednostne na najaktívnejších miestach. Freundlichovu izotermu je možné popísať nasledujúcim vzťahom:

$$q_F = k_F \cdot c_{eq}^{n_F} \text{ [mmol} \cdot \text{g}^{-1}] \quad (44)$$

kde  $k_F$  je Freundlichova konštanta a  $n_F$  je regresná konštanta (niekedy sa udáva ako  $1/n$ ).

Závislosti sorbovaných množstiev  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  resp. nosiča  $\text{ReO}_4^-$  od ich rovnovážnej koncentrácie boli zistené nasledujúcim postupom. Bola pripravená sada roztokov neizotopického nosiča  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  ( $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich, Saint Louis, MO, USA) s analytickou koncentráciou ( $c_{anal}$ )  $1 \cdot 10^{-7}$ ,  $5 \cdot 10^{-7}$ ,  $1 \cdot 10^{-6}$ ,  $5 \cdot 10^{-6}$ ,  $1 \cdot 10^{-5}$ ,  $5 \cdot 10^{-5}$ ,  $1 \cdot 10^{-4}$ ,  $5 \cdot 10^{-4}$ ,  $1 \cdot 10^{-3}$ ,  $5 \cdot 10^{-3}$  a  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  s príslušným pH podľa Tab. 2.14. Každý pripravený zásobný roztok bol označený generátorovým roztokom  $[^{99m}\text{Tc}]\text{NaTcO}_4$  (DRN 4329 Ultra Technekow FM 2,15 – 43,00 GBq radionuclide generator, Mallinckrodt Medical B.V., Petten, Holandsko), pričom výsledná objemová aktivita bola  $\sim 1 \text{ MBq} \cdot \text{ml}^{-1}$ . Objem pridaného generátorového roztoku v ani jednom prípade neprekročil 100  $\mu\text{l}$ . Z každej koncentrácie bolo odobraných 0,5 ml štandardu. Do 2 ml Safe-Lock skúmaviek (Eppendorf, Hamburg, SRM) bolo navážených 20 mg z každej vzorky AC a BC pre každú z pripravených koncentrácií. Po spojení 2 ml kvapalnej a 20 mg pevnej fázy sa skúmavky miešali pri 250 rpm. Po prefiltrovaní na filtri zo sklenených mikrovlákién Whatman GF/C (Whatman plc., Maidstone, UK) bolo z každého filtrátu odobraných 0,5 ml na meranie počtu impulzov.

### 2.1.3.2 DYNAMICKÁ SORPCIA

Vo všeobecnosti sú dynamické sorpčné metódy široko využívané pre charakterizáciu poréznych materiálov a sú praktické napr. pri odstraňovaní ťažkých kovov a rádionuklidov z vodných médií (Sihilina, 2017). Oproti vsádzkovým experimentom sú dynamické experimenty dôležité napr. z hľadiska industriálnych separačných procesov. Dynamická sorpcia prebieha v kolónach, ktoré sú naplnené buď pevnou fázou, alebo kvapalnou fázou ukotvenou na pevnom nosiči (napr. pevné extraktanty). Sorpčný roztok je privádzaný na vstup do kolóny zväčša zospodu smerom hore. Pri tomto smere je potrebné dbať na rýchlosť kvapaliny, aby bola dostatočne malá pretože pri vyšších rýchlostiach, by mohlo dochádzať k dvíhaniu lôžka kolóny. Malou rýchlosťou sa dosiahne aj dostatočné zmáčanie lôžka. Ak roztok prúdi kolónou zhora nadol, jeho rýchlosť by mohla byť vyššia a nemuselo by dochádzať k dôkladnému zmáčaniu lôžka (Crittenden, 1998).

#### 2.1.3.2.1 DESORPCIA $\text{TcO}_4^-$

Cieľom týchto kolónových experimentov bolo poskytnutie obrazu o tom, aké látky a v akej miere pôsobia na desorpciu  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  z povrchu vzoriek AC. Valcová kolóna s priemerom 10 mm a výškou 15 mm ( $V = 0,47 \text{ cm}^3$ ) sa naplnila vzorkami AC, vždy 0,2 g. Kolóna sa umiestnila v olovenom tienení 7 cm od NaI(Tl) detektora (905 Series, 3" × 3", AMETEC Ortec®, Oak Ridge, USA) tak, že výška kolóny bola v rovnobežnej polohe s kruhovou plochou kryštálu NaI(Tl).

Sorpčný roztok obsahoval vždy 21 ml roztoku HCl (35 %, p.a., Centralchem, Bratislava, SR) s pH, ktoré zodpovedá vzorkám podľa Tab. 2.14. Sorpčný roztok sa označili generátorovým roztokom  $^{99\text{m}}\text{Tc}[\text{NaTcO}_4]$  (DRYTEC™ 2,5 – 100 GBq, GE Healthcare, Chicago, USA). Objem pridaného generátorového roztoku nepresiahol 100  $\mu\text{l}$ . 1 ml z pripraveného roztoku sa odobralo na kontrolu početnosti. 20 ml roztoku pretieklo cez kolónu rýchlosťou  $(2 \pm 0,2) \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  pomocou peristaltickej pumpy BT100M (Shenzhen, Baoding, Čína). Detektor pripojený cez USB/AVR (Atmel, San Jose, CA, USA) adaptér s PC, zaznamenával početnosť impulzov každých 5 sekúnd. Po prechode sorpčného roztoku kolónou sa nasávací hadička opláchla a ponorila do desorpčného roztoku. Množstvo desorpčného roztoku bolo 30 – 60 ml. Desorpčné

roztoky boli pripravené podľa Tab. 2.2. Výber zloženia týchto roztokov bol na základe výsledkov v kapitole 2.2.3.1.3 o konkurenčných sorpciách aniónov. Použili sa tri rôzne koncentrácie  $\text{NaClO}_4$  a  $\text{NaNO}_3$ . Ďalej bol skúmaný vplyv obsadenia aktívnych miest  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{NaClO}_4$  pred samotnou sorpciou  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ , vplyv 1 %  $\text{NaCl}$  na desorpciu  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  (ak by kolónami pretekal fyziologický roztok), vplyv chelatačného činidla EDTA v prítomnosti redukčného činidla  $\text{SnCl}_2$ , a vplyv peroxidu sodného ako oxidačného činidla pripraveného tesne pred desorpciou zmiešaním  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $\text{NaOH}$ . Sorpcia i desorpcia bola uskutočnená bez nosiča.

Tab. 2.2 Desorpčné roztoky.

#	Príprava roztoku a postup vymývania
1.	$0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{NaOH}$ (p.a., Centralchem s.r.o., Bratislava, SR)
2.	$1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{NaClO}_4$ (p.a., Centralchem s.r.o., Bratislava SR) v $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{NaOH}$ (p.a., Centralchem s.r.o., Bratislava, SR)
3.	$0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{NaClO}_4$ (p.a., Centralchem s.r.o., Bratislava SR) v $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{NaOH}$ (p.a., Centralchem s.r.o., Bratislava, SR)
4.	$0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{NaClO}_4$ (p.a., Centralchem s.r.o., Bratislava SR) v $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{NaOH}$ (p.a., Centralchem s.r.o., Bratislava, SR)
5.	A) Premývanie 20 ml $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{NaClO}_4$ (p.a., Centralchem s.r.o., Bratislava SR) v $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{HCl}$ (35 %, Centralchem s.r.o., Bratislava, SR). B) Premývanie 30 ml deionizovanej $\text{H}_2\text{O}$ . C) Sorpcia $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ . D) Vymývanie s $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{NaClO}_4$ (p.a., Centralchem s.r.o., Bratislava SR) v $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{NaOH}$ (p.a., Centralchem s.r.o., Bratislava, SR)
6.	$1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{NaNO}_3$ (p.a., Centralchem s.r.o., Bratislava SR) v $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{NaOH}$ (p.a., Centralchem s.r.o., Bratislava, SR)
7.	$0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{NaNO}_3$ (p.a., Centralchem s.r.o., Bratislava SR) v $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{NaOH}$ (p.a., Centralchem s.r.o., Bratislava, SR)
8.	$0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{NaNO}_3$ (p.a., Centralchem s.r.o., Bratislava SR) v $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{NaOH}$ (p.a., Centralchem s.r.o., Bratislava, SR)
9.	$0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ EDTA (p.a., Centralchem s.r.o., Bratislava, SR) + 10 mg $\text{SnCl}_2$ (p.a., Centralchem s.r.o., Bratislava, SR) v 30 ml výsledného roztoku
10.	6 % $\text{H}_2\text{O}_2$ (35 %, p.a., Centralchem s.r.o., Bratislava, SR) v $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{NaOH}$ (p.a., Centralchem s.r.o., Bratislava, SR)
11.	1 % $\text{NaCl}$ (p.a., Centralchem s.r.o., Bratislava, SR)

### 2.1.3.2.2 PRIENIKOVÉ KRIVKY

Prienikové krivky sa získavajú tak, že sorpčný roztok sa kontinuálne privádza na kolónu s počiatočnou koncentráciou rozpustenej látky ( $c_0$ ). V závislosti

od parametrov toku, kolóny, kvapalnej fázy a charakteru náplne lôžka nastáva difúzia rozpustenej látky (sorbátu) do pórov, kde nastáva sorpcia na voľné aktívne miesta. Na Obr. 2.2 je schéma koncentračnej distribúcie v lôžku kolóny. Pre distribúciu  $V_1/t_1$  (objem lebo čas) ani jedna časť lôžka sa nenasýtala sorbátom. V prípade  $V_2/t_2$  je lôžko takmer saturované vo vzdialenosti  $L_p$  a takmer bez sorbátu vo vzdialenosti  $L_k$ . V oblasti medzi vzdialenosťami  $L_p$  a  $L_k$  sa vytvára tzv. zóna prenosu hmoty (ZPH) z kvapalnej do pevnej fázy. ZPH postupuje od vrstvy k vrstve v smere prúdenia roztoku. V tejto ZPH klesá  $c_0$  sorpčného roztoku na rovnovážnu koncentráciu  $c^*$ . Z toho vyplýva, že koncentrácia látky na výstupe z kolóny sa mení v čase a s pretečeným objemom sorpčného roztoku. ZPH rozdeľuje kolónu na dve časti, na zónu s vyčerpanými aktívnymi miestami s koncentráciou sorbátu  $c^*$  (DES – dĺžka lôžka, kde prebieha ideálna rovnovážna sorpcia) a na zónu sorbenta bez sorbátu (NDL – nevyužitá dĺžka lôžka) (Obr. 2.3). ZPH má ideálnom prípade tvar symetrickej krivky v podobe písmena S. Z toho vyplýva, že využitie ZPH je iba na 50 %. V takom prípade sa praktická kapacita (tzn. za daných experimentálnych podmienok)  $Q_m$  resp.  $Q_V$  môže vypočítať nasledovne (Kameník, 2008; Lučaníková, 2008):

$$Q_m = c_0 \cdot \frac{V_{0,5} - V_0}{m_s} \quad [\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \text{ suchej vzorky}] \quad (45)$$

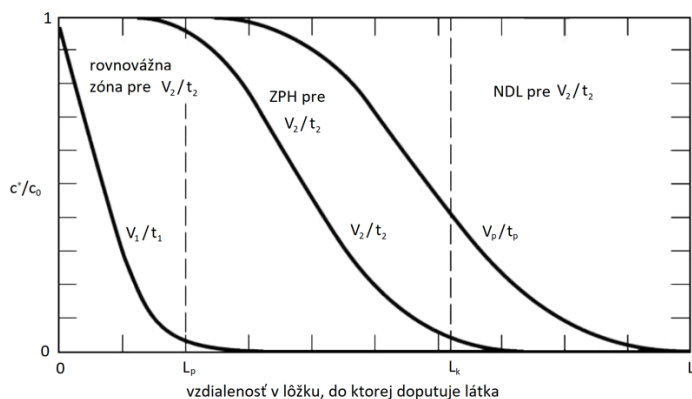
$$Q_V = c_0 \cdot \frac{V_{0,5} - V_0}{BV} \quad [\text{mmol} \cdot \text{ml}^{-1} \text{ lôžka}] \quad (46)$$

$$V_{0,5} = \frac{V_1 \cdot \left(\frac{c^*}{c_0} \cdot 100\right)_p - V_p \cdot \left(\frac{c^*}{c_0} \cdot 100\right)_1 + 50 \cdot (V_p - V_1)}{\left(\frac{c^*}{c_0} \cdot 100\right)_p - \left(\frac{c^*}{c_0} \cdot 100\right)_1} \quad (47)$$

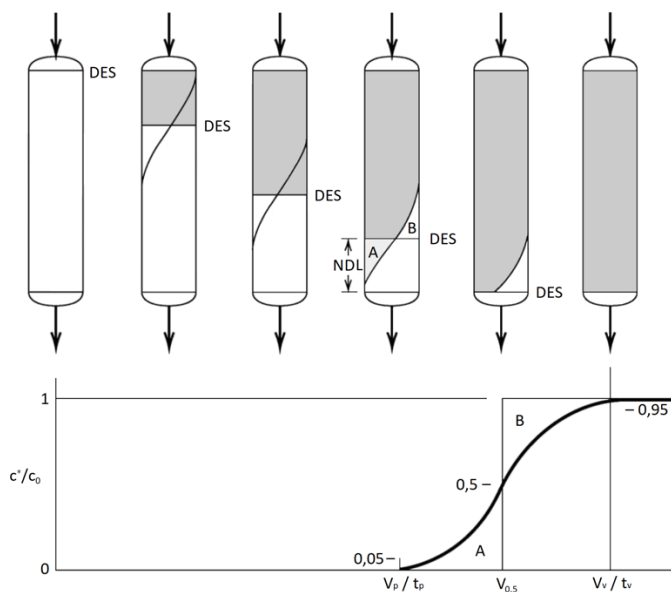
kde  $V_{0,5}$  [ml] je objem sorpčného roztoku pri dosiahnutí 50 % prieniku a určí sa lineárnou intrapoláciou medzi bodmi najbližšími tomuto prieniku zľava  $(100 \cdot c^*/c_0)_l$ ,  $V_l$  a sprava  $(100 \cdot c^*/c_0)_p$ ,  $V_p$ ,  $m$  [g] je suchá hmotnosť náplne lôžka,  $BV$  je objem lôžka,  $V_0$  [ml] je voľný objem kolóny. Podiel  $c^*/c_0$  je možné nahradiť za podiel početnosti frakcie k početnosti sorpčného roztoku, resp. štandardu.  $V_0$  sa stanovil experimentálne (viď nižšie).

Z vyššie uvedeného navyše vyplýva, že na konci sorpčného cyklu je NDL práve polovica ZPH (Obr. 2.2, krivka  $V_2/t_2$ ). Sorpcia pokračuje až kým je koncentrácia sorbovanej látky na výstupe z kolóny rovnaká ako na vstupe (Obr. 2.2, krivka  $V_p/t_p$ ). V priaznivom prípade má teda výsledná prieniková krivka S tvar a NDL je iba 1/5 až 1/4 dĺžky lôžka (Bart, 2016). Spodná hranica ZPH sa bežne udáva pre  $c^*/c_0 = 0,05$ . Nazýva sa *bod prieniku* ( $V_p$  [ml] alebo  $t_p$  [min]) a môže sa určiť i podľa minimálnej detegovateľnej

aktivity. Horná hranica sa bežne udáva  $c^*/c_0 = 0,95$  a nazýva sa *bod vyčerpania* kolóny ( $V_v$  [ml] alebo  $t_v$  [min]). Táto hranica môže byť stanovená napr. ako maximálna aktivita, ktorú je možné zmerať daným detekčným zariadením. Tento popis prienikových kriviek sa nazýva „constant pattern front“ (Watson, 2006). Existuje mnoho ďalších modelov prienikových kriviek, ktoré je možné nájsť v prehľadovom článku Xu (2013).



**Obr. 2.2** Distribúcia sorbovanej látky v kolóne.  $L_p, L_k$  – polohy, ktoré ohraničujú ZPH.  $L_1$  – celá dĺžka lôžka.



**Obr. 2.3** Idealizovaná prieniková krivka s fixovaným lôžkom. NDL – nevyužitá dĺžka lôžka, DES – dĺžka lôžka, kde prebieha ideálna rovnovážna sorpcia.

V tejto práci, experimentálne získané prienikové krivky sú preložené transportným modelom, ktorý je založený na doplnkovej chybovej funkcii  $erfc(x)$ . Tá bola získaná analytickým riešením jednodimenzionálnej advektívnej disperznej rovnice (48) pre priesakový tok v ustálenom stave (GEO-SLOPE, 2020; Rachinskii, 1965):

$$\varepsilon \cdot D_1 \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \varepsilon \cdot u \cdot \frac{\partial c}{\partial x} = \varepsilon \cdot \frac{\partial c}{\partial t} + \xi \cdot \frac{\partial q}{\partial t} - \varepsilon \cdot \lambda \cdot C - \varepsilon \cdot \lambda \cdot q \tag{48}$$

kde  $\varepsilon$  je porézita [ $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ ],  $D_l$  je pozdĺžna disperzivita [ $\text{cm}$ ],  $c$  je koncentrácia sorbátu (nosiča  $\text{ReO}_4^-$ ) [ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ],  $x$  je vzdialenosť, do ktorej doputuje sorbát v lôžku [ $\text{dm}$ ],  $u$  je lineárna rýchlosť kvapalnej fázy [ $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$ ],  $\xi$  je objemová hmotnosť pevnej fázy v lôžku kolóny ( $m/BV$ ) [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ],  $q$  je množstvo sorbovaného nosiča  $\text{ReO}_4^-$  [ $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ],  $t$  je čas [ $\text{min}$ ],  $\lambda$  je premenová konštanta rádionuklidu.

V prípade tejto práce nebola do rovnice (48) zahrnutá premenová konštanta, pretože úprava na dobu polpremeny  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  bola uskutočnená až po získaní všetkých frakcií podľa rovnice (28). Preto ďalej bola uvažovaná iba sorpcia sorbátu na vzorkách AC a BC. V kapitole 2.2.3.1.4 bolo zistené, že sorpcii  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  (resp.  $\text{ReO}_4^-$ ) vyhovuje Freundlichov model sorpčnej izotermy (rovnica (44)). Preto do odvodenia funkcie  $\text{erfc}(x)$  bola zahrnutá práve táto rovnica, dosadením do rovnice (48):

$$\varepsilon \cdot D_l \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \varepsilon \cdot u \cdot \frac{\partial c}{\partial x} = \varepsilon \cdot \frac{\partial c}{\partial t} + \xi \cdot \frac{\partial (k_F \cdot c^{\text{NF}})}{\partial t} \quad (49)$$

Ak sa v rovnici (49) zanedbá pozdĺžna disperzivita a vydolí sa porézitou, potom sa získa nasledujúci tvar (pri odvodzovaní rovníc (54) a (55) tento predpoklad nebol zahrnutý, viď  $P_e$  kritérium, ktoré obsahuje disperzný koeficient):

$$-u \cdot \frac{\partial c}{\partial x} = \left(1 + \frac{\xi}{c} \cdot k_F\right) \frac{\partial c}{\partial t} \quad (50)$$

pričom člen v zátvorke je výraz sorpčný retardačný koeficient  $R_s$ :

$$R_s = \left(1 + \frac{\xi}{c} \cdot k_F\right) \quad (51)$$

a

$$\frac{\partial c}{\partial t} = n_F \cdot k_F \cdot n_F^{-1} \sqrt{(n_{\text{rel}})_{\text{teor}} \cdot c_0} \quad (52)$$

kde  $(n_{\text{rel},s})_{\text{teor}}$  je teoretická relatívna početnosť, ktorá udáva podiel koncentrácie  $\text{ReO}_4^-$  v danom bode prienikovej krivky ( $c^*$ ) ku koncentrácii  $\text{ReO}_4^-$  na vstupe do kolóny  $c_0$ . Retardačný koeficient hovorí to, ako sa znižuje prietoková rýchlosť ( $u/R_s$ ). Z toho vyplýva, že čas kedy doputuje sorbát do  $c^*/c_0 = 0,5$  pre transport zahrňujúci iba advekciu je redukovaný faktorom  $R_s$ .

Proces sorpčnej dynamiky jednoznačne závisí od počiatkových a hraničných podmienok. Preto správna formulácia týchto podmienok je neoddeliteľnou súčasťou matematickej formulácie modelu. Za predpokladu, že proces sorpcie je izotermický, mobilná fáza je nestlačiteľná, tečie v jednom smere a má štatistický charakter,



koncentrácia sorbátu je taká malá, že lokálne zmeny v hustote kvapaliny sú zanedbateľné. Počiatočné a hraničné podmienky sú potom (Rachinskii; 1965):

$$t = 0, \quad 0 \leq x \leq x_0, \quad c^* = \frac{\partial c}{\partial t}, \quad c = f(c^*)$$

Za daných hraničných podmienok je možné rovnicu (49) prepísať do tvaru (Bear, 1972):

$$c = \frac{c_0}{2} \cdot \left[ \operatorname{erfc} \left( \frac{x - \frac{u}{R}t}{2\sqrt{\frac{D_1}{R}t}} \right) + e^{\frac{u \cdot x}{D_d}} \cdot \operatorname{erfc} \left( \frac{x - \frac{u}{R}t}{2\sqrt{\frac{D_1}{R}t}} \right) \right] \quad (53)$$

Po zanedbaní exponenciálneho člena a úprave na početnosť (Štamberg, 2012):

$$(n_{rel})_{teor} = \frac{(n_o)_{teor}}{n_s} = 0,5 \cdot \operatorname{erfc} \left( \frac{(R_s)_{teor} - n_{pv}}{2 \cdot \sqrt{\frac{(R_s)_{teor} \cdot n_{pv}}{P_e}}} \right) \quad (54)$$

$$(n_{rel})_{teor} = \frac{(n_o)_{teor}}{n_s} = 1 - \left[ 0,5 \cdot \operatorname{erfc} \left( - \frac{(R_s)_{teor} - n_{pv}}{2 \cdot \sqrt{\frac{(R_s)_{teor} \cdot n_{pv}}{P_e}}} \right) \right] \quad (55)$$

kde  $(n_o)_{teor}$  je teoretická hodnota opravenej početnosti kvapalnej fázy na výstupe z kolóny [ $s^{-1}$ ],  $n_s$  je početnosť impulzov štandardu, [ $s^{-1}$ ],  $n_{pv}$  je experimentálny počet objemov lôžka (BV), pričom  $n_{pv} = u \cdot t / L$ , kde  $L$  je dĺžka lôžka a  $t$  je čas sorpčného experimentu,  $P_e$  je Pecletovo číslo ( $= u \cdot L / D_d$ ),  $D_d$  je hydrodynamický disperzný koeficient [ $cm^2 \cdot min^{-1}$ ].

Výpočet podľa rovnice (54) je možný do  $(n_{rel})_{teor} \leq 0,5$ , tzn. kým  $(R_s)_{teor} - n_{pv} \geq 0$ . Ak je  $(n_{rel})_{teor} > 0,5$ , tzn.  $(R_s)_{teor} - n_{pv} < 0$  musí sa použiť rovnica (55), ktorá je odvodená z rovnice (54) pretože platí:  $\operatorname{erfc}(-x) = 2 - \operatorname{erfc}(x)$ . Výpočet bol uskutočnený kódom PNLRPa12.fm v programe Famulus (Dvořák, 1993).

Experimentálne získanie prienikových kriviek prebehlo nasledovne. Do kolón (Empty Rezorian™ Tube Kit s PE fritami) s výškou lôžka 2,1 cm, priemerom lôžka 0,45 cm a objemom  $BV = 1,336$  ml sa navážili vzorky podľa Tab. 2.3. Plnenie kolón prebiehalo tak, aby vzorka bola v kolóne mierne stlačená a nevytváral sa voľný priestor. Sorpčné roztoky neizotopického nosiča  $NH_4ReO_4$  ( $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich, Saint Louis, MO, USA) boli pripravené podľa Tab. 2.3. Koncentrácia nosiča sa odhadla podľa vsádzkových experimentov v kapitole 2.2.3.1.4.

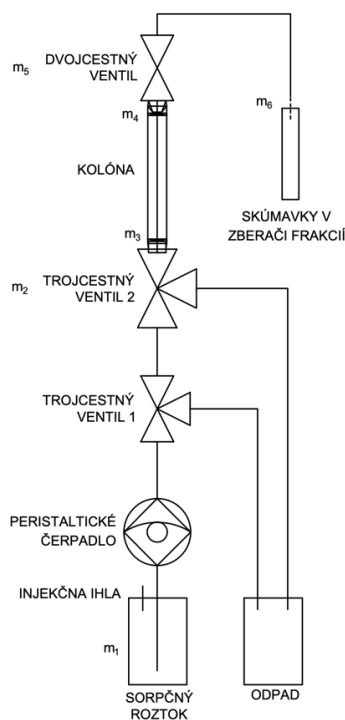
Tab. 2.3 Zloženie sorpčných roztokov a hmotnosti vzoriek  $m$  v lôžku kolóny.

kolóna		sorpčný roztok	
vzorka	$m$ [g]	pH	$c(\text{NH}_4\text{ReO}_4)$ [mol·dm <sup>-3</sup> ]
AC-A	0,2507	3	1·10 <sup>-4</sup>
AC-Bi	0,3576	3	1·10 <sup>-4</sup>
AC-C	0,2706	3	1·10 <sup>-3</sup>
AC-E1	0,2089	1	1·10 <sup>-4</sup>
AC-E2	0,2089	1	5·10 <sup>-5</sup>
AC-F	0,3744	1	1·10 <sup>-2</sup>
AC-SC	0,3159	2	1·10 <sup>-2</sup>
AC-SCi	0,3071	2	1·10 <sup>-2</sup>
BC-A	0,3437	4	1·10 <sup>-3</sup>
BC-B	0,4358	1	5·10 <sup>-4</sup>
BC-C	0,5769	4	1·10 <sup>-4</sup>
BC-D	0,4310	2	1·10 <sup>-4</sup>

100 ml každého sorpčného roztoku sa nalialo do uzatvárateľnej PE nádoby, ktorý bol označený generátorovým roztokom [<sup>99m</sup>Tc]NaTcO<sub>4</sub> (DRN 4329 Ultra Technecow FM 2,15 – 43,00 GBq radionuclide generator, Mallinckrodt Medical B.V., Petten, Holandsko), pričom výsledná objemová aktivita bola ~1 MBq·ml<sup>-1</sup>. Objem pridaného generátorového roztoku v ani jednom prípade neprekročil 100 µl. Z takto pripraveného roztoku sa odobral štandard 1. Plastová nádoba so sorpčným roztokom bola počas experimentu uzatvorená, do viečka bol urobený ihlou otvor pre vyrovnanie tlaku. Každá kolóna sa najskôr zavodnila a prepláchla približne 20 ml destilovanej vody. Potom sa zatvoril spodný trojcestný kohút, horná hadička sa demontovala a bola striekačkou odsatá prebytočná voda nad hornou fritou lôžka. Horná hadička sa usušila a nasadila späť na výstup z kolóny. Z prívodnej hadičky sa prebytočná voda vyčerpala do odpadu. Následne sa hadička z vonka dôkladne usušila a vložila do označeného sorpčného roztoku. Asi 10 ml roztoku pretekalo cez hadičku, kohút pred vstupom do kolóny do odpadu, aby sa zaistilo, že zloženie roztoku pred vstupom do kolóny je také ako v PE nádobe. Preto pred kolónou sa odobral vždy štandard 2, kvôli kontrole početnosti impulzov. Po prepláchnutí sa čerpadlo zastavilo a kohút pred kolónou sa otočil do priechodnej polohy, takisto i dvojcestný kohút na výstupe z kolóny. V okamihu zapnutia čerpadla sa spustil časovač na zberači frakcií. Časový interval odberu frakcií bol 6 minút. Každá frakcia bola zvážená za účelom zistenia pretečeného objemu. Za tento čas sa získalo približne 0,6 ml kvapaliny a 0,5 ml bolo potom odobraných

na meranie počtu impulzov na NaI(Tl) studňového typu NKG-314 s jednonábovým analyzátorom NV-3120 (Tesla VÚPJT Přemyšlení, Československo) s nastavením, ktoré je uvedené v kapitole 2.2.3.1. pH frakcií sa meralo kombinovanou pH elektródou XC161-9 (Radiometer Analytical, A Hach company, Little Island, Írsko). Experimentálne usporiadanie je na Obr. 2.4. Trojcestný ventil 1 slúžil na odvod vzduchových bublín z hadičky pred vstupom na kolónu.

Vzostupný tok sorpčného roztoku bol zabezpečený čerpadlom PCD22 (Dávkovací čerpadla Ing. Jindřich Kouřil, Kyjov, ČR), pričom lineára prietoková rýchlosť ležala v rozmedzí  $0,18 - 0,23 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$  (resp.  $4,5 - 4,6 \text{ BV} \cdot \text{h}^{-1}$ ). Záchyt a frakcionáciu kvapalnej fázy na výstupe z kolóny do PE 5 ml skúmaviek zaisťoval zberač frakcií Model 2110 Fraciton Collector (Bio-Rad, Hercules, CA, USA).



**Obr. 2.4** Experimentálne usporiadanie pre získanie prienikových kriviek.

Voľný objem kolón  $V_0$ , objem hadičiek bol stanovený vážením nádoby deionizovanou vodou. Na Obr. 2.4  $m_1$  zodpovedá hmotnosť samotnej nádoby s deionizovanou vodou, potom sa voda pomaly čerpala po trojcestný ventil 2, kde sa čerpadlo zastavilo a zvážila sa nádoba s vodou. Tomu zodpovedá úbytok hmotnosti  $m_2$ . Následne sa podobne zvážila nádoba na fritách na vstupe ( $m_3$ ) a výstupe ( $m_4$ ). Hmotnosť  $m_5$  zodpovedá hmotnosti pre dvojcestný kohút na výstupe z kolóny a  $m_6$  hmotnosť

nádoby, keď voda dosiahla koniec hadičky pred odkvapnutím do skúmavky v meniči frakcií. Toto meranie bolo uskutočnené pred samotnými experimentami s Tc pre každú vzorku v kolóne.

Do výpočtového modelu vstupujú veličiny, ktoré bolo potrebné zistiť experimentálne. Sú to porozita  $\varepsilon$  [ $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ ], hustota vzorky  $\rho_{vz}$  [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ], objemová hmotnosť vzorky v kolóne  $\xi$  [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ] a lineárna prietoková rýchlosť  $u$  [ $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$ ].  $\varepsilon$ ,  $\xi$  a  $\rho_{vz}$  boli stanovené pyknometricky, nasledujúcim postupom. Zvážil sa suchý, prázdny pyknometer ( $m_{\text{prázdny}}$ ) a naplnený deionizovanou vodou ( $m_{\text{plný}}$ ). Pyknometer sa dôkladne vysušil, a navážila sa do neho suchá vzorka AC alebo BC ( $m_{vz}$ ). Následne sa vzorka v pyknometri zmáčala tak, že objem deionizovanej vody bol približne polovice celkového objemu pyknometra. Vzduch zo zmáčanej vzorky sa odsával podtlakom vodnou vývevou 10 – 15 minút. Pyknometer sa potom naplnil po hrdlo, zatvoril, vysušil z vonka papierovou servítkou a zvážil ( $m_{vz+voda}$ ). Zo získaných hmotností je možné vypočítať objem vzorky  $V_{vz}$  a hustotu  $\rho_{vz}$  vzorky potom podľa vzťahov:

$$V_{vz} = (m_{\text{plný}} - m_{\text{prázdny}}) - [m_{vz+voda} - (m_{\text{suchý}} + m_{vz})] \quad [\text{ml}] \quad (56)$$

$$\rho_{vz} = \frac{m_{vz}}{V_{vz}} \quad [\text{g} \cdot \text{cm}^3] \quad (57)$$

Z údajov o hustote vzorky  $\rho_{vz}$  a jej hmotnosti v kolóne  $m$  (Tab. 2.3) sa vypočítal čistý objem  $V_{\xi}$ .

$$V_{\xi} = \frac{m}{\rho_{vz}} \quad [\text{ml}] \quad (58)$$

Ak je celkový objem vrstvy, resp. objem lôžka označený BV (1,336 ml), potom porozitu  $\varepsilon$  a objemovú hmotnosť vzorky v kolóne  $\xi$  je možné vypočítať nasledovne:

$$\varepsilon = \frac{BV - V_{\xi}}{BV} \quad [\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}] \quad (59)$$

$$\xi = \frac{m}{BV} \quad [\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}] \quad (60)$$

Vzorky boli takto merané každá trikrát, výsledné hodnoty  $\rho_{vz}$ ,  $\varepsilon$  a  $\xi$  boli spriemerované. Ak je známa porozita  $\varepsilon$ , priemerný objem, ktorý pretečie za minútu  $V_{f,avg}$  [ $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ] (bol stanovený vážením frakcií) je možné vypočítať lineárnu prietokovú rýchlosť roztoku cez kolónu  $u$ .

$$S_v = \pi \cdot r^2 \cdot \varepsilon \quad [\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}] \quad (61)$$

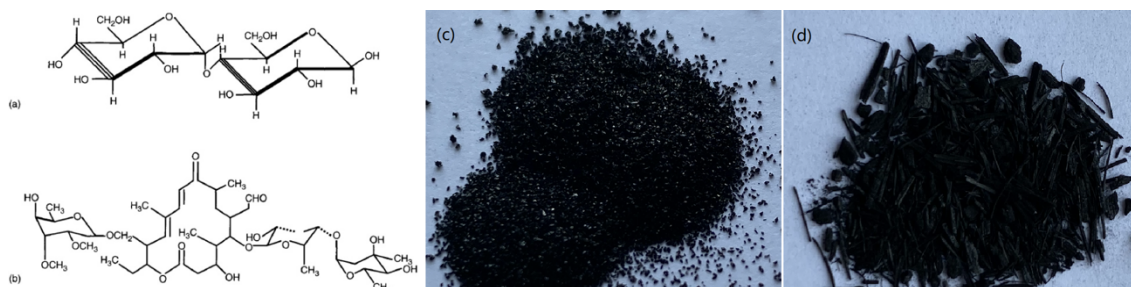
$$u = \frac{V_{f,avg}}{S_v} \quad [\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}] \quad (62)$$

kde  $S_v$  je voľný prierez vrstvy v kolóne.

## 2.2 VÝSLEDKY A DISKUSIA

### 2.2.1 PRÍPRAVA PUM

Štruktúrny vzorec vláknitej celulózy, intermediátu pri výrobe AC, komerčná vzorka AC a vzorka biouhlia po vysušení pred sitovaním sú zobrazené na Obr. 2.5.

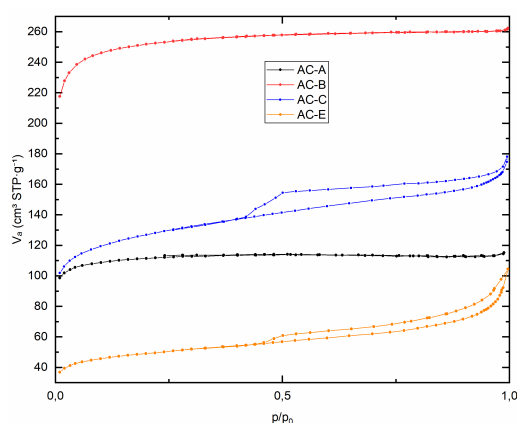


**Obr. 2.5** (a) Molekulová štruktúra prekursora celulóзовého typu a (b) možná štruktúra intermediátu medzi celulóзou a výsledným AC (c) snímok AC-SC (d) snímok BC-E.

### 2.2.2 CHARAKTERIZÁCIA PUM

#### 2.2.2.1 FYZIKÁLNA ADSORPCIA DUSÍKA

Výsledok merania sorpcie tekutého dusíka je na Obr. 2.6 [PUBLIKÁCIA I]. Dáta boli preložené izotermou BET, ktorá sa používa ako štandardná na výpočet merného povrchu z údajov fyzikálnej adsorpcie. Izoterma BET popisuje adsorpciu rozšírením aplikácie Langmuriovej izotermy z monovrstvy samostatne pre každú adsorbovanú vrstvu pri multivrstvovej adsorpcii, ktorá je charakteristická pre fyzikálnu adsorpciu.



**Obr. 2.6** Adsorpčné BET izotermy vzoriek AC.

Tvar adsorpčných izoteriem vzoriek má konkávny priebeh k osi relatívneho tlaku a adsorbované množstvo dosahuje limitnú hodnotu pri relatívnom tlaku blížiacom sa k hodnote 1. Adsorbované množstvo výrazne rastie už pri veľmi nízkom relatívnom

tlaku  $p/p_0 = 0,05$ . To je najviac zreteľné pri vzorke AC-A. Potom adsorbované množstvo rastie iba veľmi málo, čo zodpovedá mikropórovým látkam. Podstatné množstvo adsorbátu je adsorbované v objeme mikropórov. Podľa priebehu sa dá usudzovať, že ide o typ I izoteriem podľa klasifikácie IUPAC (Sing, 1985). V intervale  $p/p_0 < 0,05 - 0,30 >$  sú hodnoty  $C_{BET}$  negatívne v rozmedzí teplôt  $-68\text{ °C}$  až  $-38\text{ °C}$ , čo indikuje mikropórovú povahu vzoriek (Tab. 2.4). Je nutné podotknúť, že aj keď sa BET izoterma pre mikropórové látky veľmi často používa, hodnoty bývajú často nereálne, bez fyzikálneho zmyslu (viď nižšie).

Vzorky AC-C a AC-E vykazujú hysteréznú slučku v procese znižovania relatívneho tlaku. Hysterézia je výsledkom kapilárnej kondenzácie adsorbovaného plynu. Pri dosiahnutí určitého relatívneho tlaku rastie hrúbka polymolekulovej adsorbovanej vrstvy natoľko, že v najužšom mieste póru sa proti sebe rastúce vrstvy spoja, pričom sa vytvára meniskus. Vplyvom väčšieho počtu molekúl plynu, po dostatočnom zmáčaní sa vytvára dutý meniskus a molekuly dusíku sú vťahované do adsorbovanej fázy väčšou medzimolekulovou silou než na rovnom povrchu. Tenzia pár nad týmto zakriveným povrchom je potom menšia než nad rovným povrchom. Preto na tomto menisku prebehne kondenzácia pary, celý objem póru sa začína rýchlejšie zaplňať  $N_2$  a s rastúcim tlakom sa zaplňajú stále širšie póry. Z toho teda vyplýva, že vzorky AC-C a AC-E obsahujú i mezopóry. Hysterézne slučky sa vyznačujú veľkou škálou tvarov v závislosti od typu mezopórovej štruktúry (Sing, 1985). Adsorpčná aj desorpčná vetva prebiehajú v širokom rozsahu relatívneho tlaku. Hysterézna slučka je takmer horizontálna a rovnobežná s osou relatívneho tlaku. Z toho vyplýva že ide o typ H4.

**Tab. 2.4** Adsorpčné dáta vzoriek AC.

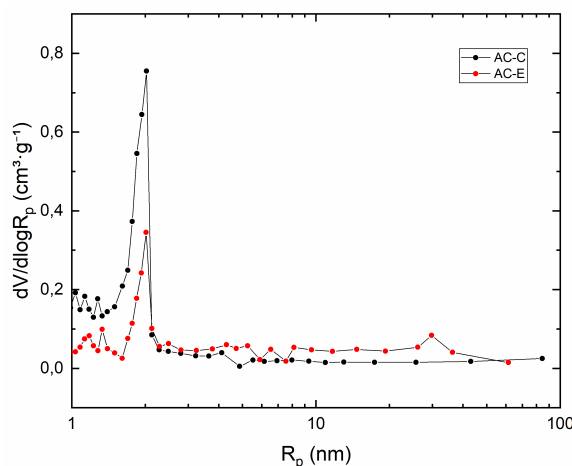
Vzorka	$S_{BET}$ [ $m^2 \cdot g^{-1}$ ]	$C_{BET}$	$V_{mikro}$ [ $cm^3 \cdot g^{-1}$ ]	$S_t$ [ $m^2 \cdot g^{-1}$ ]	$V_{tot}$ [ $cm^3 \cdot g^{-1}$ ]	$V_{mikro}/V_{tot}$ [%]
AC-A	337	-40,0	0,164	21,2	0,178	92
AC-B	759	-38,8	0,377	35,6	0,405	93
AC-C	466	-56,9	0,171	73,8	0,280	61
AC-E	157	-67,6	0,052	50,6	0,156	33
AC-SC	632	-	-	50,6	0,475	-
BC-A	3	-	-	-	-	-
BC-B	75	-	-	-	-	-
BC-C	7	-	-	-	-	-
BC-D	29	-	-	-	-	-
BC-E	0,5	-	-	-	-	-

V Tab. 2.4 sú tabelizované výsledky dát z fyzikálnej adsorpcie dusíka pre vzorky AC, pre vzorky BC tabuľka obsahuje iba hodnoty merného povrchu [PUBLIKÁCIA I]. Merný povrch bol vypočítaný z objemu dusíka spotrebovaného na vytvorenie monomolekulovej vrstvy určeného z izoteriem BET (Obr. 2.6). Označuje sa často ako merný povrch BET ( $S_{BET}$ ). Hodnoty konštant  $C_{BET}$  sa bežne pohybujú okolo 30 až 150. Vypočítané hodnoty konštant izotermy však majú záporné hodnoty, čo opäť značí fyzikálnu nezmyselnosť. V takomto prípade sa dáta hodnotia niektorou z metódik pre mikropórové látky, vybraná bola metóda  $t$ -priamky. Predpokladom je, že pri adsorpcii na mikropórových materiáloch sa najskôr dusík adsorbuje v mikropóroch a po ich zaplnení mechanizmom objemovej adsorpcie prebieha adsorpcia v mezopóroch, makropóroch a na vonkajšom povrchu mechanizmom multivrstvovej adsorpcie. Aplikácia  $t$ -priamky predstavuje transformáciu hodnôt relatívneho tlaku na hodnoty  $t$ . Zo smernice  $t$ -priamky sa počíta  $S_t$  – merný povrch mezo-, makropórov plus hodnoty vonkajšieho povrchu. Niekedy sa označuje ako externý povrch. K nemu prislúchajú hodnoty celkového objemu  $V_t$ . Ďalej sa z hodnoty interceptu extrapolácie linearizovanej časti  $t$ -priamky počíta objem mikropórov  $V_{mikro}$ . Na rozdiel od  $S_{BET}$ , hodnoty  $S_t$  a  $V_{mikro}$  a  $V_t$  majú fyzikálny zmysel.

Namerané hodnoty  $S_{BET}$  (i keď je nutné brať ich s rezervou) vzoriek AC sú vo všeobecnosti menšie v porovnaní s inými. Napríklad Hu (1999) pripravili AC z uhlia, ktoré bolo zohriate na 800 °C a upravené roztokom KOH. AC nadobudlo merný povrch 1 961 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. Bai (2016) pripravili AC z tela tekvice a impregnovali ho KOH. Veľkosť merného povrchu bola 2 968 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. Čo sa týka vzoriek BC, hodnoty  $S_{BET}$  sú porovnateľné so vzorkami BC. Napríklad pre kokosovú škrupinu 157 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, pomarančovú šupku 186 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, cukrovú trstinu 159 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> (Batista, 2018).

K dôležitým textúrnym parametrom patrí distribúcia pórov. Najčastejšie sa určuje z desorpčnej (ale i adsorpčnej) vetvy izotermy fyzikálnej adsorpcie dusíka použitím Kelvinovej rovnice za predpokladu ideálneho kruhového prierezu pórov valcovitého tvaru. Skutočný polomer póru  $R_p$  pri danom relatívnom tlaku  $p/p_0$  je súčtom polomeru zakrivenia z Kelvinovej rovnice a štatistickej hrúbky adsorbovaného dusíka (Hudec, 2012). Diferenciálna distribúcia pórov predstavuje závislosť objemu pórov od rozsahu polomerov. Distribúcie pre vybrané vzorky AC je na Obr. 2.7. Ako vidieť, vzorky AC

majú maximá na krivke diferenciálnej distribúcie pórov počítané z desorpčnej izotermy pri hodnote  $R_p = 1$  nm, zodpovedajúce poklesu na desorpčnej izoterme (Obr. 2.7) pri  $p/p_0 = 0,4 - 0,5$ . Strmý pokles vzorky AC-E v  $p/p_0 = 0,95 - 1$  zodpovedá prítomnosti mezopórov v oblasti  $R_p = 12$  nm (Obr. 2.7).



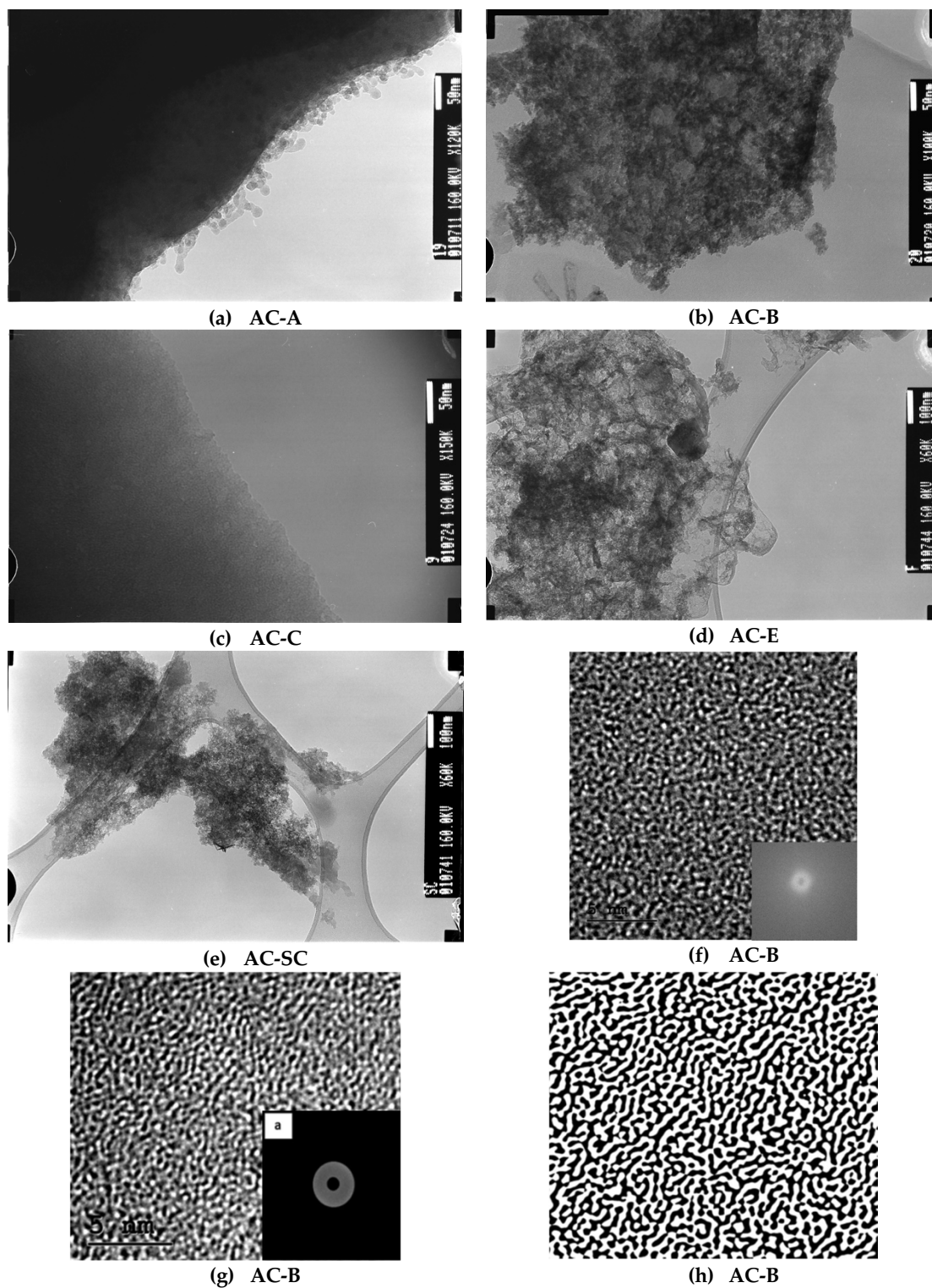
**Obr. 2.7** Diferenciálna distribúcia pórov hodnotených z adsorpčných i desorpčných vetiev BET izoteriem.

#### 2.2.2.2 ELEKTRÓNOVÁ MIKROSKOPIA S VYSOKÝM ROZLIŠENÍM

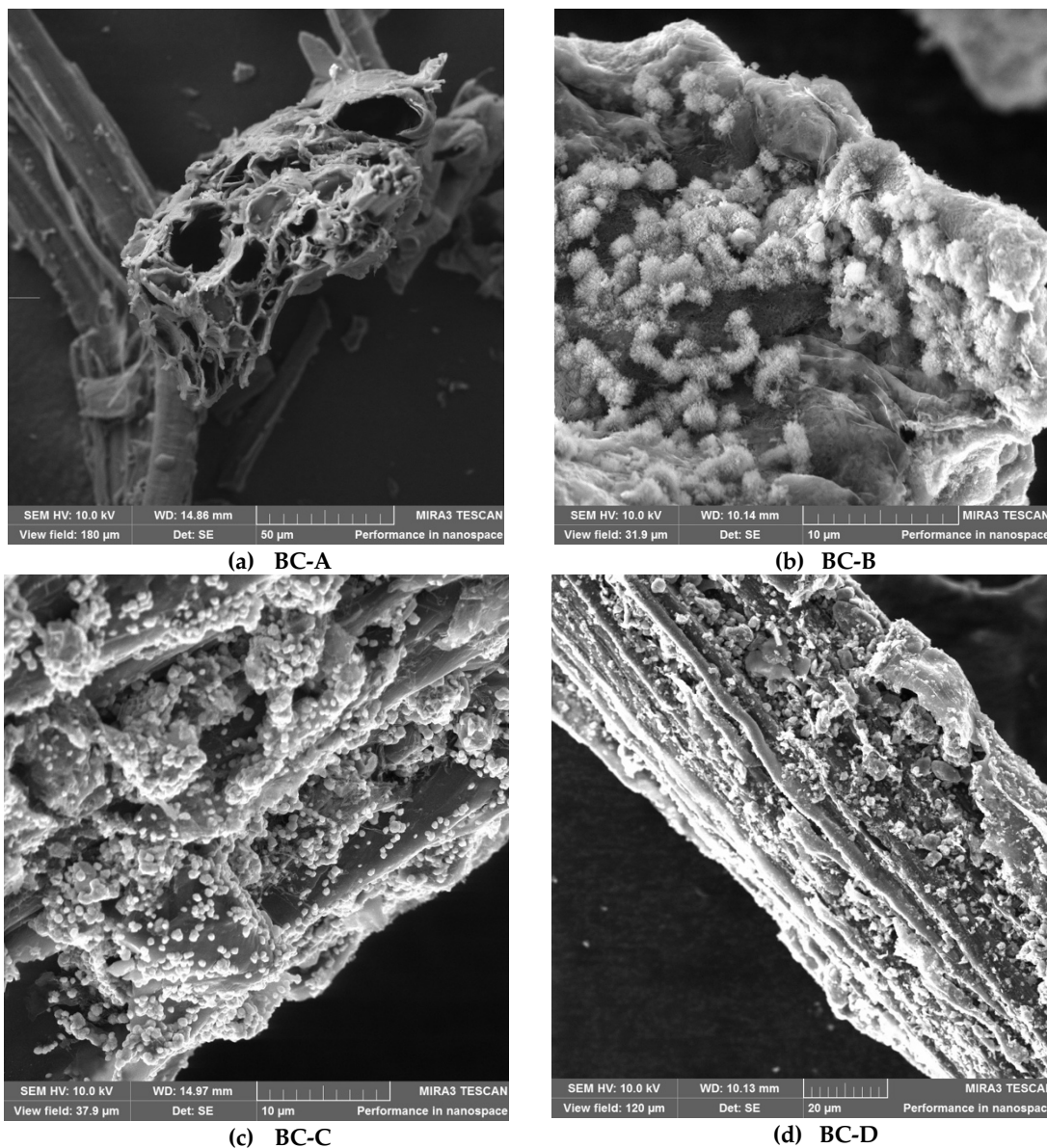
Z mikroskopu boli získané tzv. originálne alebo digitalizované snímky. Tie sú na Obr. 2.8(a) – (e) ako výsledok interakcie elektrónového zväzku a povrchu. Ako vidno, snímky sú si navzájom veľmi podobné. Dáta z tejto analýzy poskytlí tzv. silové spektrum a rekonštrukciu obrazu skutočného priestoru použitím dvojdimenzionálnej inverznej FFT pre verifikáciu. Originálny snímok vzorky AC-B na Obr. 2.8(f) s vloženým silovým spektrom. Na Obr. 2.8(g) je rekonštrukcia obrazu s vloženým silovým spektrom a na Obr. 2.8(h) je binarizovaný mikroskopický obrázok. Originálny obraz bol binarizovaný použitím softvéru ImageJ použitím funkcie „auto thresholding“. Stred silových spektier predstavuje nízku frekvenciu. Frekvencie rastú smerom von od stredu. Centrálny bod indikuje jas obrázku [PUBLIKÁCIA I].

Snímky vzoriek BC sú na Obr. 2.9(d). Ako vidieť z častice montmorillonitu K10 nepokrývajú kompletne celý povrch oproti vzorke BC-A na Obr. 2.9(a).





Obr. 2.8 Fotografie z TEM vzorky (a) AC-A pri 50 nm, (b) AC-B pri 50 nm, (c) AC-C pri 50 nm, (d) AC-E pri 100 nm (e) AC-SC pri 100 nm a (f) originálna snímka AC-B, (g) rekonštruovaná snímka AC-B s vloženým silovým spektrom a (h) binarizovaný obraz originálneho snímku AC-B.

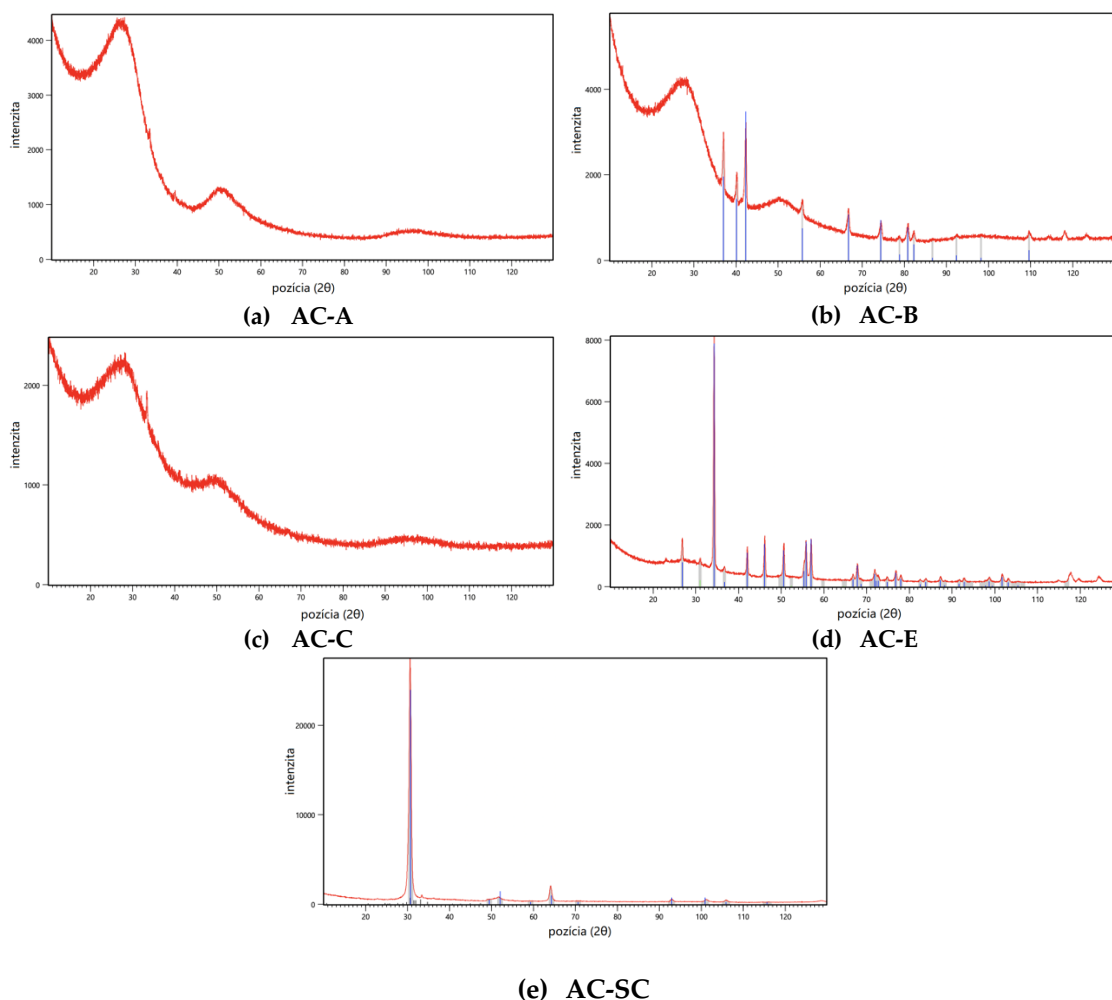


**Obr. 2.9** Snímky zo SEM (a) BC-A pri 50  $\mu\text{m}$ , (b) BC-B pri 10  $\mu\text{m}$ , (c) BC-C pri 10  $\mu\text{m}$  a (d) BC-D pri 20  $\mu\text{m}$ .

Povrch vzorky BC-D sa javí drsnejší než v porovnaní so vzorkou BC-A obsahujúcou iba bambus. Väčšie póry pochádzajú cievnych zväzkov a parenchým (pletiva) bambusu. Tie sú dôležité, pretože v procese prípravy cez nich prechádzajú pyrolytické pary. Povrchová štruktúra sa javí byť veľmi podobná i pre BC, ktoré nie sú pripravené z bambusu. Príkladom sú snímky SEM v publikácii od Nartey (2014).

### 2.2.2.3 XRD, XRF A EDX

Referenčná vzorka AC-A bez chemickej aktivácie (Obr. 2.10(a)) nevykazovala žiaden identifikovateľný v celom rozsahu uhlov. Spektrum zobrazuje amorfnú štruktúru. Podobné spektrum bolo získané i pre vzorku AC-C aktivovanej s  $H_3BO_3$ . Pík pre túto kyselinu by sa mal nachádzať v okolí  $2\theta$  rovné  $14,5^\circ$  a  $28,2^\circ$ . Veľmi malý pík pre vzorku AC-A a AC-C v okolí  $33,5^\circ$  je možné považovať za náhodnú kryštalickú štruktúru AC. Vzorka AC-B aktivovaná s  $ZnCl_2$  (Obr. 2.10(b)) a AC-E aktivovaná s  $FeCl_3$  (Obr. 2.10(d)) vykazovali píky zodpovedajúce daným zlúčeninám. Zakúpená vzorka AC-SC vykazovala intenzívny pík zodpovedajúci štruktúre  $ZnCl_2$ . Pre AC i BC je charakteristický pík v okolí  $23^\circ$  (Hu, 2016), ktorý zodpovedá tzv. (002) odrazu. Je však i možné, že ide o kryštalickú štruktúru grafitu v okolí  $25^\circ$  (Jiao, 2017).



Obr. 2.10 Spektrá XRD.

Metóda XRF poskytla nasledujúce výsledky, pričom prehľad zistených prvkov je v Tab. 2.5. Pozadie predstavujú prvky konštrukčného materiálu röntgenky, Fe, Ni a W,

a preto sú súčasťou každého spektra. Vzorka obsahujúca  $\text{FeCl}_3$  sa vyznačuje vyššou intenzitou píky Fe a Cl než ostatné vzorky. Zvýšená intenzita je pozorovateľná u vzorky AC-B, ktorá bola aktivovaná 20 % roztokom  $\text{ZnCl}_2$ .

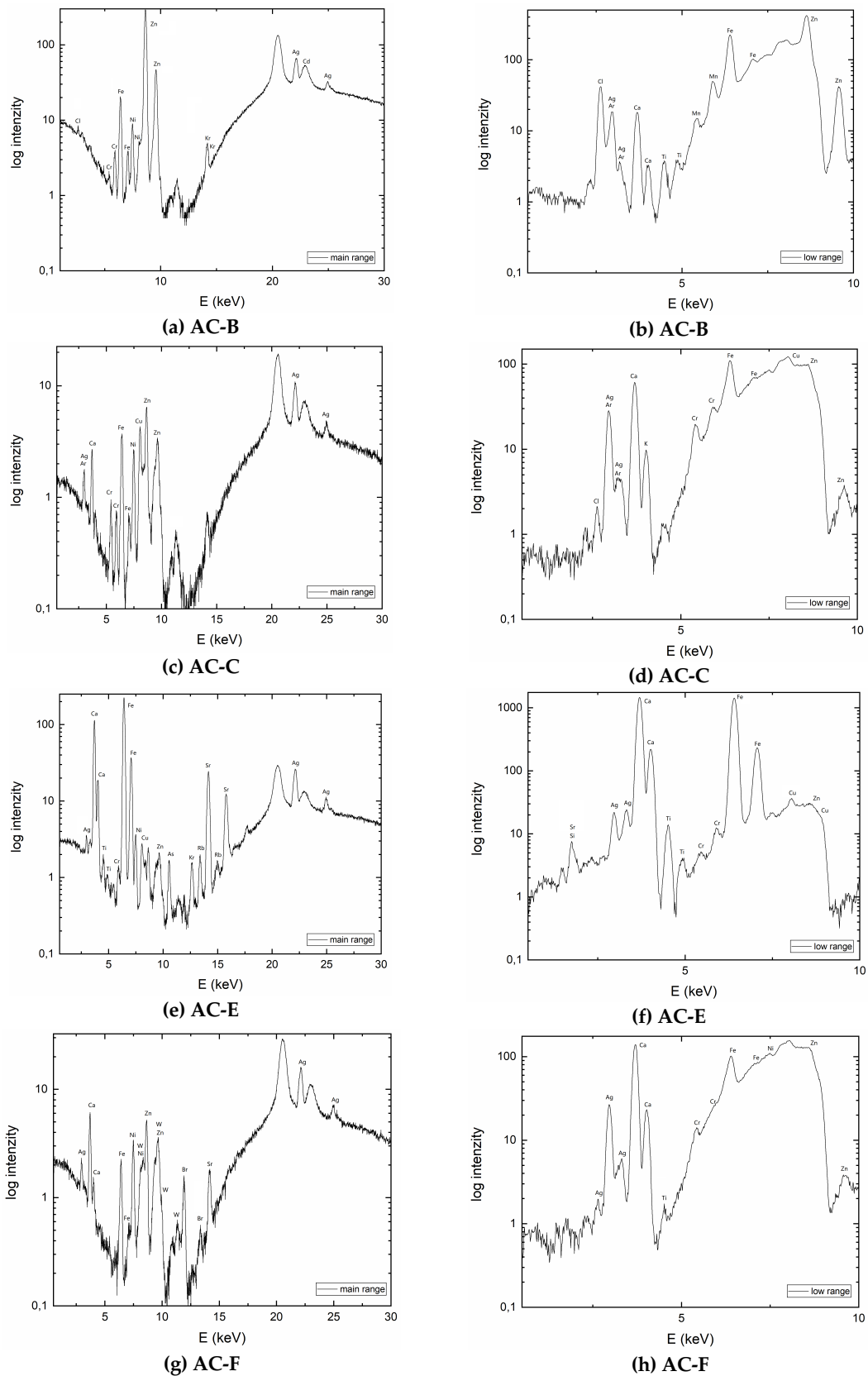
Vo všeobecnosti píky Ar (K hladina) sa prekrývajú s píkmi Ag (L hladina). Prekryv ďalej nastáva medzi K hladinami Cr a Mn, medzi K hladinami Kr a Sr, medzi Cl (K hladiny) s Ag (L hladiny) a s Ar (K hladiny) a medzi K hladinami Mn s Ti.

Všetky zistené prvky sú makro- a mikrobiogénneho charakteru. To znamená, že boli prijaté z vonkajšieho prostredia pričom ich rastlina začleňuje do svojho metabolizmu. Si nájdený vo vzorkách AC-E, AC-SC a AC-SCi nie je esenciálnym prvkom avšak tento polokov sa zdá byť prospešný pre rastlinstvo podľa (Luyckx, 2017).

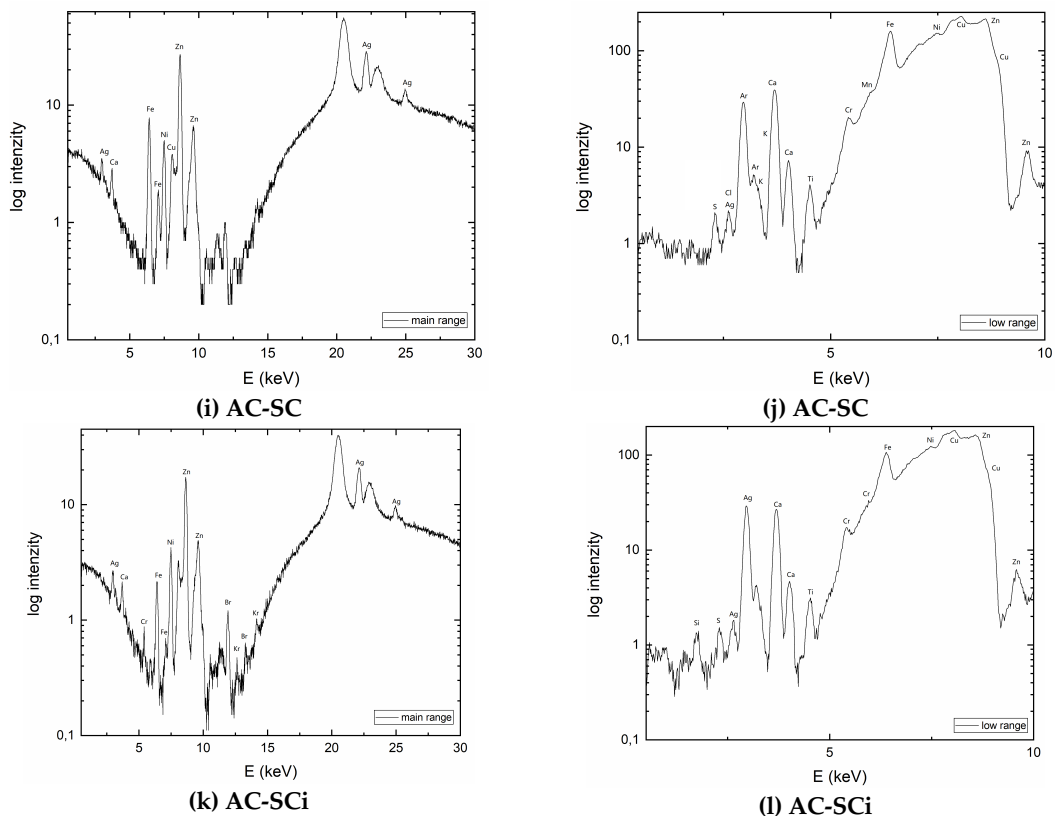
**Tab. 2.5** Prvky vzoriek AC zistené metódou XRF.

AC	K hladiny														L hladiny		
B		Cl	Ar	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn		Sr	Ag	Ag	W	
C		Cl	Ar	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn		Kr	Ag	Ag	W	
E		Cl	Ar	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu			Kr	Sr	Ag	Ag	W
F		Cl	Ar	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br		Sr	Ag	Ag	W
SC	Si	S	Cl	Ar	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn		Sr	Ag	Ag	W
SCi	Si	S	Cl	Ar	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn		Sr	Ag	Ag	W

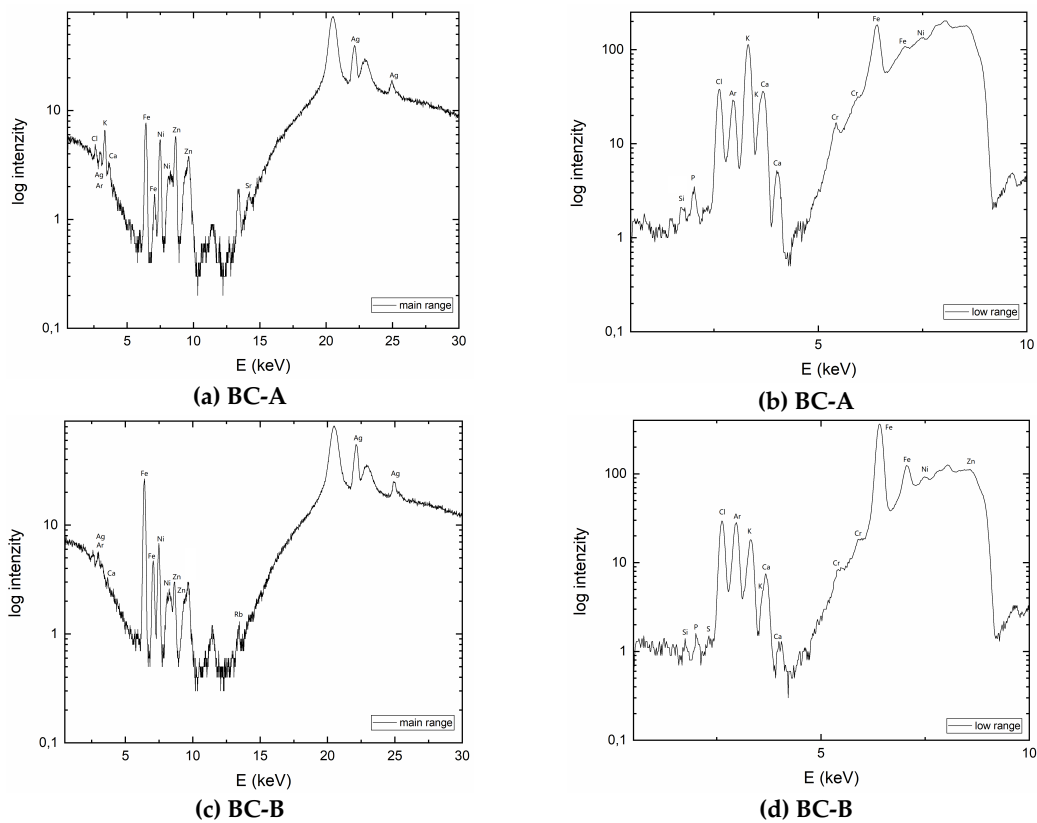
XRF spektrá vzoriek AC sú na Obr. 2.11 a vzoriek BC na Obr. 2.12. Ako pre vzorku AC-E, tak aj pre vzorku BC-C impregnovanú  $\text{FeCl}_3$  sa objavuje intenzívny pík železa. Pík Mg vo vzorke AC-B nebolo možné identifikovať, pretože energie charakteristického žiarenia pre K hladín pre Mg sú malé a splývajú s pozadím. Vzorka BC-D obsahujúca montmorillonit K10 mala oproti ostatným BC vzorkám v spektre píky pre Zr, Y, Al a Si a i pomerne intenzívny pík Fe. To je pravdepodobne spôsobené povahou filosilikátu K10. Jednak obsahuje vrstvy, na ktorých je možná iónová výmena a vo všeobecnosti na takýchto íloch prebieha i izomorfná substitúcia pri ktorej sa v rámci kryštálovej štruktúry nahrádzajú prvky. Napríklad  $\text{Al}^{3+}$  môže vymeniť  $\text{Si}^{4+}$  v tetraedrickej koordinácii a v oktaedrickej koordinácii  $\text{Al}^{3+}$  môže vymeniť za  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  alebo  $\text{Fe}^{3+}$  (Uddin, 2018). Prekrývanie píkov platí rovnako ako tomu je u vzoriek AC. Okrem toho sa K hladiny Zn prekrývajú s L hladinami W, K hladiny Ca sa prekrývajú s K hladinami draslíka. V Tab. 2.6 sú uvedené prvky zistené meraním röntgenovej fluorescence pre vzorky BC.



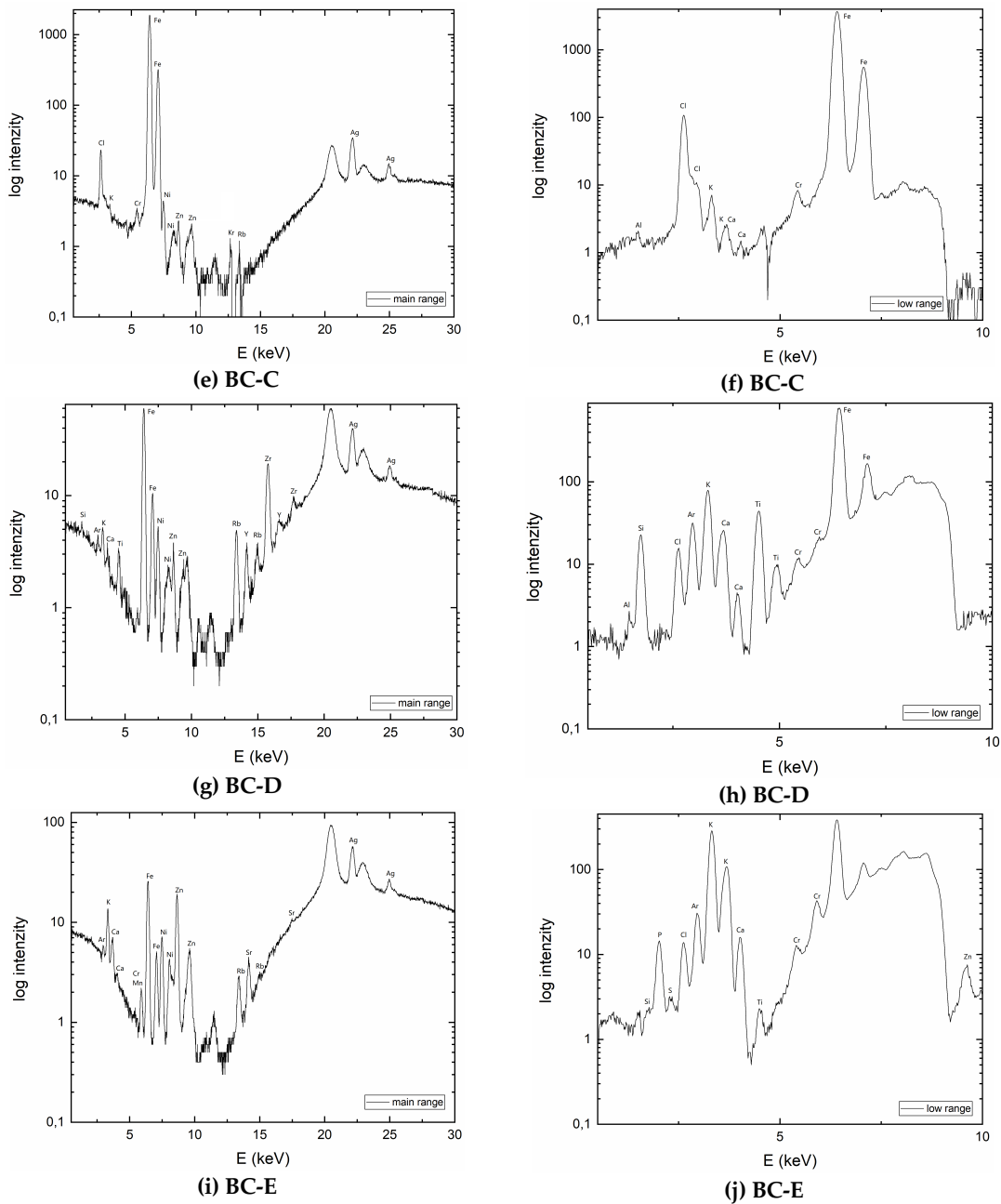
Obr. 2.11 Spektrum XRF (a) AC-B main range, (b) AC-B low range, (c) AC-C main range, (d) AC-C low range, (e) AC-E main range, (f) AC-E low range, (g) AC-F main range, (h) AC-F low range.



**Obr. 2.11-pokračovanie (i) AC-SC main range (j) AC-SC low range (k) AC-SCi main range, (l) AC-SCi low range.**



**Obr. 2.12 Spektrum XRF (a) BC-A main range, (b) BC-A low range, (c) BC-B main range, (d) BC-B low range.**



Obr. 2.12-pokračovanie Spektrum XRF (e) BC-C main range, (f) BC-C low range, (g) BC-D main range, (h) BC-D low range, (i) BC-E main range, (j) BC-E low range.

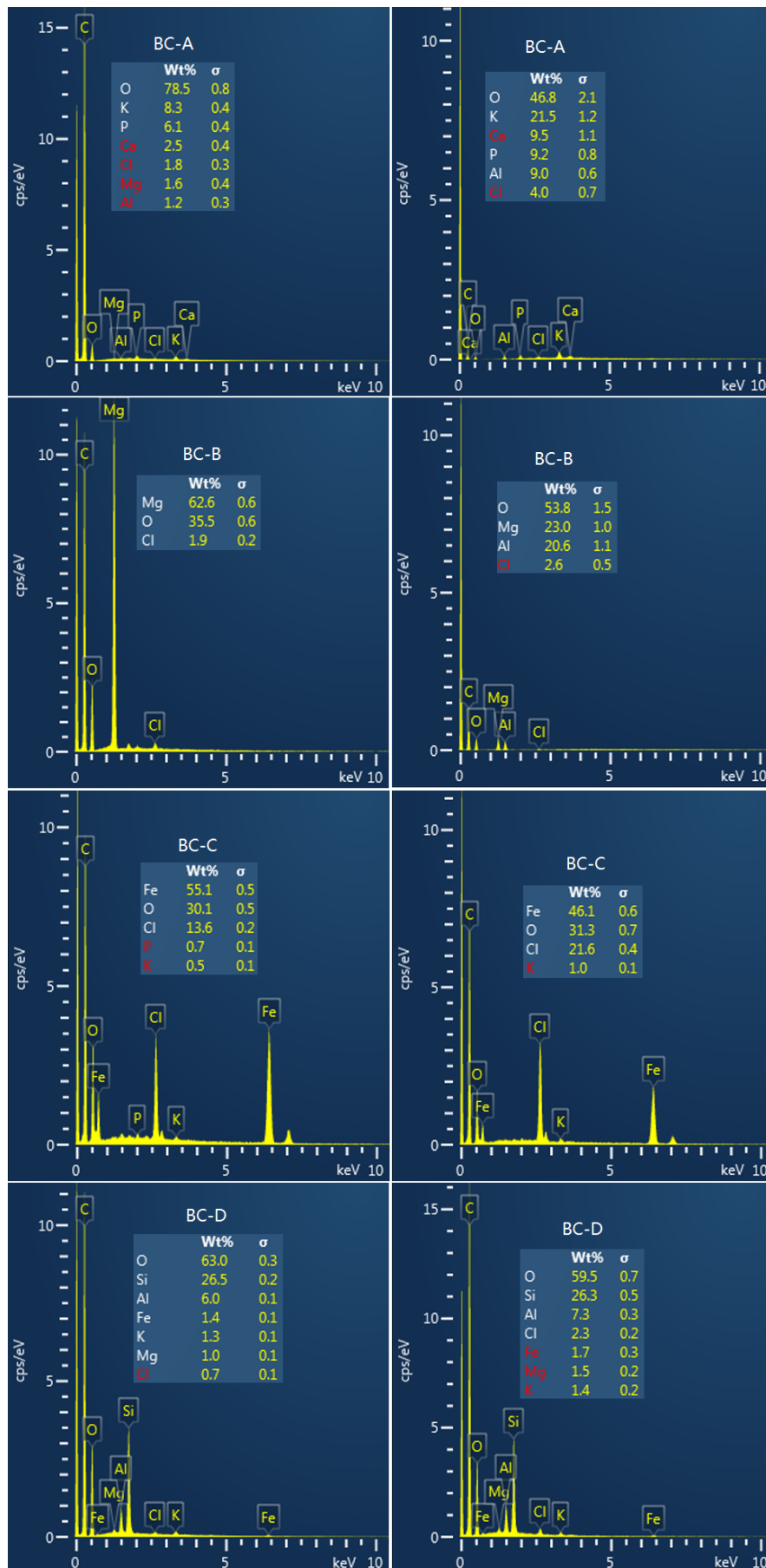
Tab. 2.6 Prvky vzoriek BC zistené metódou XRF.

BC	K hladiny															
A	Si	P	Cl	Ar	K	Ca	Cr	Fe	Ni	Zn		Sr	Ag			
B	Si	S	P	Cl	Ar	K	Ca	Cr	Fe	Ni	Zn	Rb	Ag			
C	Al			Cl		K	Ca	Cr	Fe	Ni	Zn	Kr	Rb	Ag		
D	Al	Si	S	P	Cl	Ar	K	Ca	Ti	Fe	Ni	Zn	Rb	Y	Zr	Ag
E		Si	S	P		Ar	K	Ca	Mn	Fe	Ni	Zn	Rb	Sr		Ag

Kvalitatívne a kvantitatívne XRF analýzy AC ale i BC sú väčšinou v zahraničnej literatúre uvedené iba pre prvky po Ca. Existuje len málo publikácií, v ktorých je možné nájsť i ťažšie prvky. Napríklad Manna (2020) vo svojej práci identifikovali rovnaké prvky aké boli nájdené pre BC-E, a to Mg, Mn, Fe, Zn and Sr v biouhlí pripraveného z ryžovej slamy. Vo vzorkách AC pripravených z pomarančových šupiek boli nájdené rovnaké prvky ako vo vzorkách AC pripravených z celulózy a v komerčnom AC-SC. Na, Al, Si, S, P, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Ni, Fe a I (Topare, 2015).

XRF spektroskopcia poskytla identifikovateľné prvky medzi Al a W. EDX bola použitá pre identifikáciu ľahších prvkov resp. prvkov ťažších než Be (Obr. 2.13). Meranie prebehlo na dvoch náhodne vybraných oblastiach v rámci jednej častice alebo na dvoch rôznych časticach BC, preto pre každú vzorku sú na obrázku dve spektrá. Majoritnú zložku tvoria C a O pre vzorku BC-A, pre ostatné vzorky majoritný podiel zodpovedá zlúčenine, ktorou boli impregnované. Hmotnostné percentá prvkov  $Wt < 1\%$  je možné považovať za mikrozložky a menšie za stopy. Na druhej strane veľmi záleží od miesta, na ktorom prebehlo meranie. To interpretuje vzorka BC-B, na ktorej je vidno veľmi veľký rozdiel v hmotnostných percentách Mg. Rozdiel tvorí až 39,6 %. Hodnoty  $Wt$  sa získavajú tak, že  $Wt$  prvku sa vydolí hmotnosťou všetkých prvkov a tento podiel sa vynásobí 100. Hodnoty sú teda normalizované, to znamená že nevyjadrujú absolútne hodnoty koncentrácií. Poskytujú iba hrubý náhľad na relatívny obsah prvku v meranej oblasti. Rozdiel medzi spektrami rovnakej vzorky svedčí aj o tom, že po úprave BC (ale aj AC) je povrch značne nehomogénny. Podobné rozdiely je možné vidieť i u píku Fe vzorky BC-C.

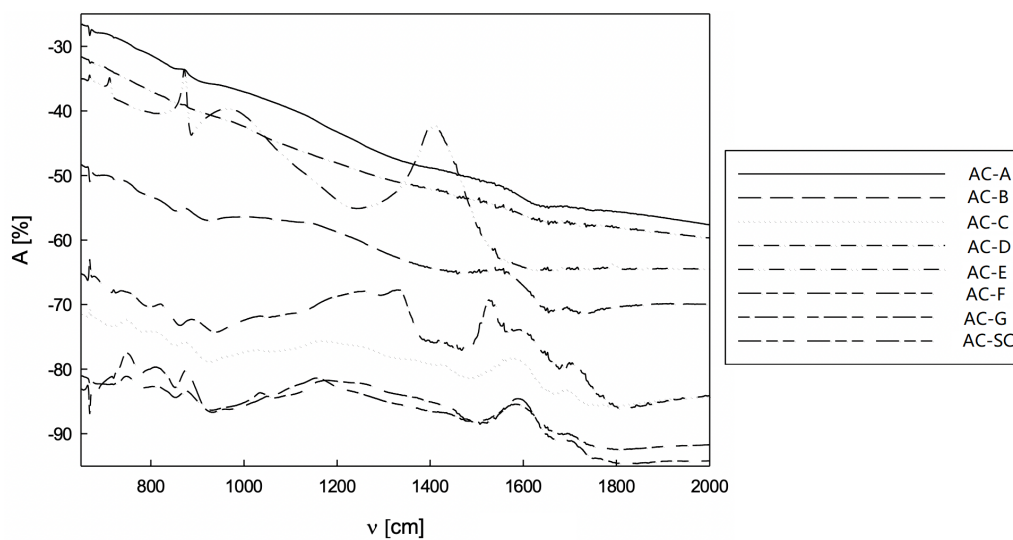




Obr. 2.13 EDX spektrá vzoriek BC.

## 2.2.2.4 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIA

IČ spektrá pre vzorky AC sú na Obr. 2.14 a priradenie skupín k vibráciám v Tab. 2.7. Vo všeobecnosti sú vibračné pásy vzoriek AC (ale i BC) málo intenzívne. Preto ich priradenie je len orientačné. Vzorka AC-A nevykazuje žiadne prítomnosť žiadnych funkčných skupín. Vzorky AC-C, AC-G a AC-SC vykazujú v princípe podobné vibračné pásy.



Obr. 2.14 IČ spektrá vzoriek AC.

Tab. 2.7 Nájdené absorpčné frekvencie funkčných skupín vo vzorkách AC.

	SC	C	F	G	B	E
-OH povrchové hydroxylové skupiny a chemisorbovaná voda	-	-	3400	-	-	-
C=O karbonylové skupiny v ketónoch a karboxylových kyselinách	1623	1695	1694	1705	1694	-
C=C valenčná vibrácia v anorganických kruhoch	1588	1575	1582	1593, 1526	1538	-
C-H deformačná vibrácia v alkénoch	-	-	-	1329	-	1410
HC=CH deformačná vibrácia	-	-	-	-	-	961
C-O valenčná vibrácia v alkoholoch	1178,	1162,	1155,	1259,	1008	-
-O- cyklické éterické skupiny	1050	1031	1035	1035		
C-H vibrácia	876, 811, 741	873, 796, 745	875, 811, 746	887, 821, 735	872	872, 711

Vo vzorkách BC boli identifikované C=C vibrácie v aromatických kruhoch ( $1585\text{ cm}^{-1}$ ), C-O vibrácie v okolí  $1160\text{ cm}^{-1}$ , aromatické C-H vibrácie ( $870, 808, 752, 742, 714\text{ cm}^{-1}$ ). Vo vzorke BC-D boli nájdené vibrácie zodpovedajúce chemickým väzbám atómov v montmorillonite. Valenčná vibrácia Si-O ( $798$  a  $1036\text{ cm}^{-1}$ ) a Si-O-Al deformačná vibrácia ( $522\text{ cm}^{-1}$ ).

FTIR spektrá PUM sú si navzájom podobné a konzistentné a závisí od postupu ich prípravy. Napríklad BC pripravené z ryžovej slamy (Wu, 2015), mandľových šupiek (Liu, 2015b) a z kukurice (Zhao, 2019) má veľmi podobné spektrum vzorky BC-D. Vo vzorkách AC pripravených z jablkovej dužiny jablkových šupiek boli nájdené vibračné pásy pre C-H vibrácie v aldehydoch, C=C vibrácie v anorganických cykloch, C-O v karboxylových kyselinách, v alkoholoch, vo fenoloch, v esteroch, podobné ako u všetkých vzoriek okrem AC-E. Vzorka pripravená z bambusu *Acidosasa edulis* obsahovala napr. symetrické a asymetrické vibrácie C-H, alebo C=C vibrácie v aromatických kruhoch (Hu, 2016).

### 2.2.2.5 POTENCIOMETRICKÉ TITRÁCIE, POVRCHOVO-KOMPLEXAČNÉ MODELÝ

#### A ŠPECIÁČNÁ ANALÝZA

Výsledok úpravy vzorky BC-D resp. označenej ako BC-Dn (neupravenej) (odstránenie uhličitanov) pre titračný experiment je nasledovný. Nová, upravená vozovka sa označila ako BC-Du. Po každej filtrácii bolo vo filtráte zmerané pH (Tab. 2.8). Výsledné pH vzorky BC-Du by malo byť okolo 3, ustálilo sa však pri 6,65. To je spôsobené pravdepodobne tým, že nejde o čistý montmorillonit.

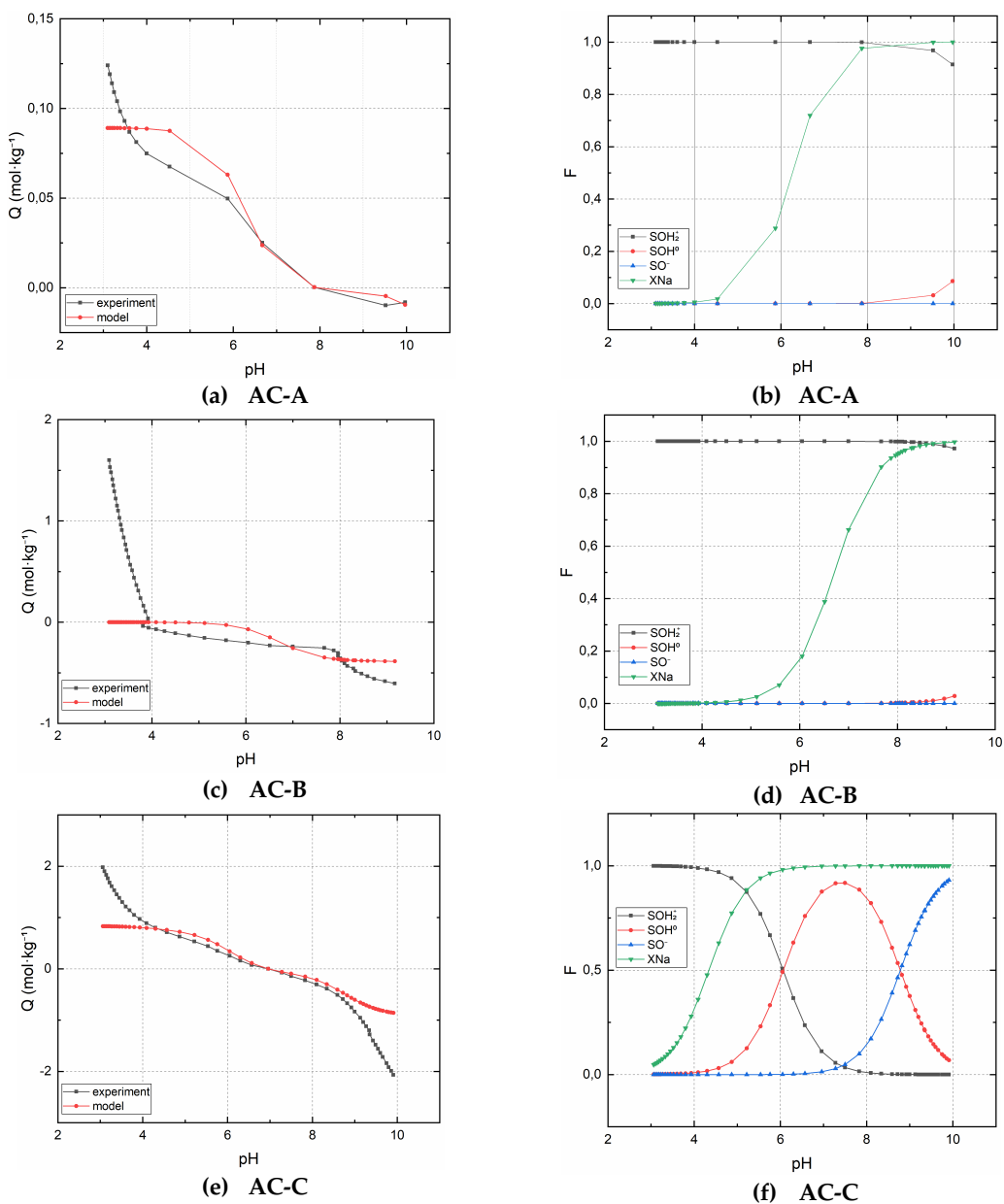
Tab. 2.8 pH vo filtrátoch po separácii fáz.

vzorka	pH v <i>i</i> -tom filtráte			
	1	2	3	4
A	3,56	3,81	3,40	3,58
B	4,40	3,72	3,64	3,47
BC-Du	5,60	6,44	6,65	–

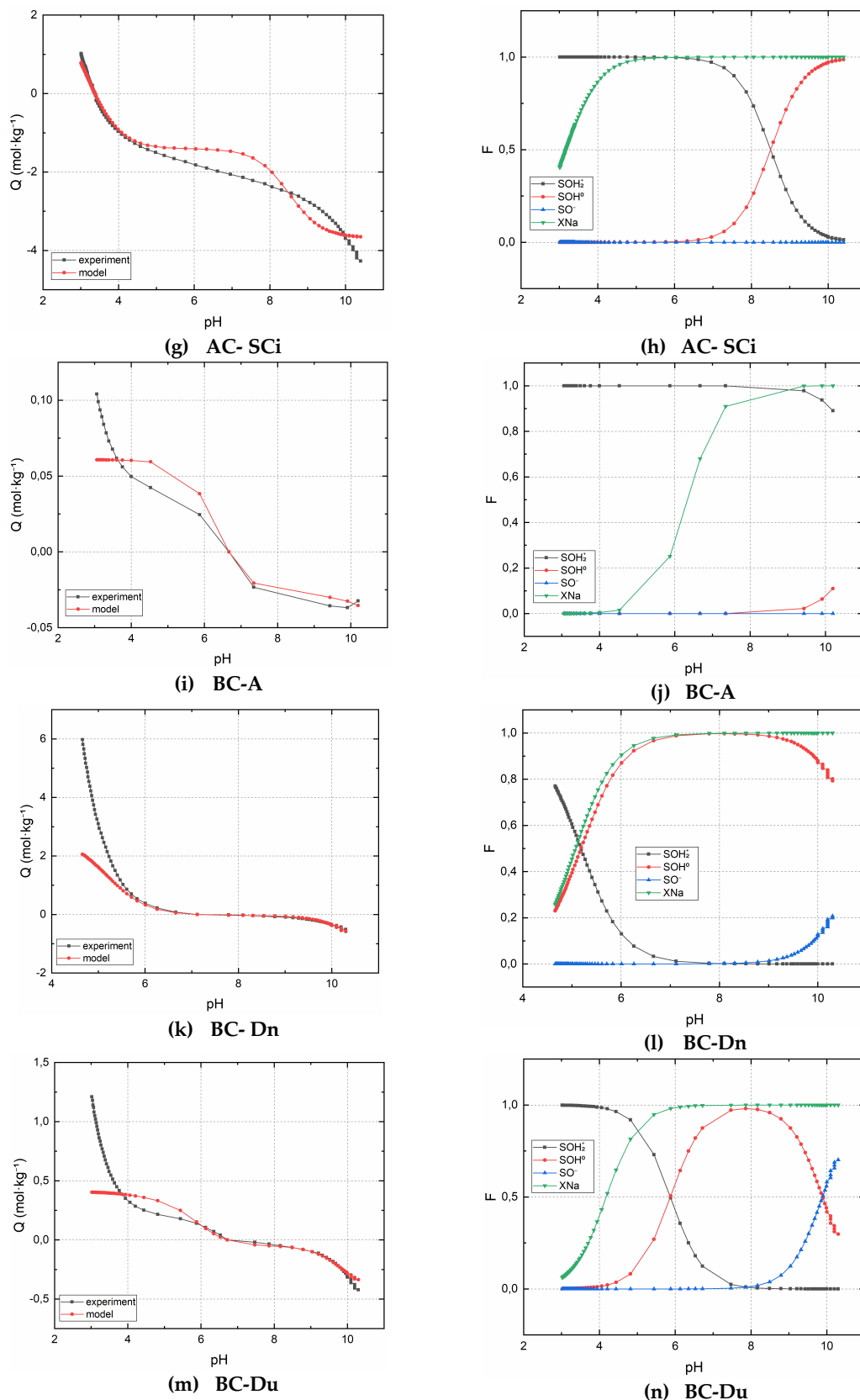
Výsledky titrácií sú nasledovné. Na Obr. 2.15 sú závislosti celkového náboja od pH pre experimentálne body titrácií a model. K danej titračnej krivke potom na pravej strane prislúcha závislosť mólovej frakcie danej špécie (model) od pH. Dôležitým výsledkom je pH pri ktorom je náboj na povrchu vzoriek nulový ( $pH_{PZC}$ ). Tieto hodnoty sú zoradené v Tab. 2.9. Hodnoty BC pripraveného z bambusu *Acidosasa edulis* sú porovnateľné s hodnotami, ktoré pripravil kolektív autorov Hu (2016). Pre vzorku pyrolyzovanú pri 300 °C bola hodnota 6,82, pri 500 °C 7,80, pri 700 °C bola hodnota 9.10. Ako vidno, so vzrastajúcou teplotou pyrolýzy rastú hodnoty  $pH_{PZC}$ .

Tab. 2.9 Približné hodnoty  $pH_{PZC}$  vzoriek AC a BC.

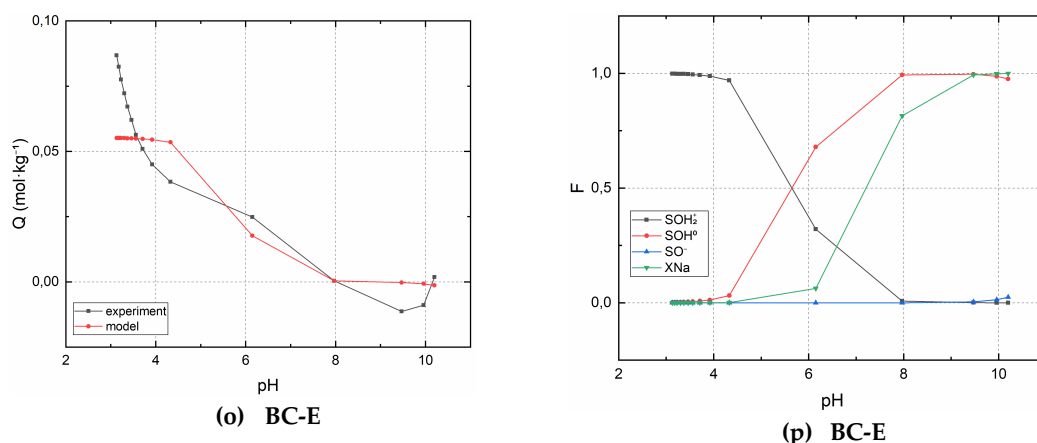
	AC-A	AC-B	AC-C	AC-SCi
$pH_{PZC}$	7,9	3,9	6,9	3,4
	BC-A	BC-Dn	BC-Du	BC-E
$pH_{PZC}$	6,7	7,5	6,5	7,9



Obr. 2.15 Vľavo: Titračné krivky vzoriek. Vpravo: mólové frakcie edge sites a layer sites. Modely CEM a IEXM.



Obr. 2.15-pokračovanie Vľavo: Titračné krivky vzoriek. Vpravo: mólové frakcie edge sites a layer sites. Modely CEM a IEXM.



**Obr. 2.15-pokračovanie** Vľavo: Titračné krivky vzoriek. Vpravo: mólové frakcie edge sites a layer sites. Modely CEM a IEXM.

Nelineárny regresný model vyžaduje odhady vstupných hodnôt (Tab. 2.10) aby bolo možné uskutočniť výpočet. Vypočítané modelové parametre sú uvedené v Tab. 2.11. Z grafov mólových frakcií na Obr. 2.15 vidno, že najvýznamnejšia je závislosť  $\equiv\text{SOH}_2^+$  od pH. Z toho vyplýva, že najvhodnejšie je pH v oblasti 2 – 4, v ktorom majú  $\equiv\text{SOH}_2^+$  prevahu a taktiež i aniónové formy Tc(VII) a Re(VII). Inými slovami, v týchto podmienkach sú najlepšie podmienky pre sorpciu na vzorkách PUM. To je v kapitole 2.2.3.1.1 overené za prítomnosti Tc(VII) a Re(VII) v roztoku.

**Tab. 2.10** Odhadované a vstupné dáta do kódu P46DNLRG.fm.

vzorka	$\log(K_1)$	$\log(K_2)$	$\log(K_{ex})$	$[\text{SOH}]_{\text{tot}}$ [mol·kg <sup>-1</sup> ]	$[\text{S}]_{\text{tot}}$ [mol·kg <sup>-1</sup> ]	$I$ [mol·dm <sup>-3</sup> ]
AC-A	17	10	5	0,1	0,1	0,1
AC-B	3	1	-	0,1	0	0,1
AC-C	10	6	4	0,5	0,15	0,1
AC-SCi	15	7	3	0,1	1	0,1
BC-A	15	10	5	0,1	0,1	0,1
BC-Dn	10	6	5	1	0,5	0,1
BC-Du	10	6	3	0,4	0,06	0,1
BC-E	12	6	5	0,1	0,1	0,1

Vypočítané hodnoty v Tab. 2.11 zodpovedajú splnenému predpokladu, že preloženie experimentálnych dát najviac vyhovuje modelu CEM a IEXM. Zaujímavý je vplyv úpravy vzorky BC-D na Obr. 2.15(k) až (n). Z porovnaní závislostí pre neupravenú vzorku BC-Dn a upravenú BC-Du a z dát vyplýva, že efekt predúpravy t. j. odstránenie uhličitanov alebo rozpustných látok v slabo kyslom roztoku, je významný. Zatiaľ čo závislosti na Obr. 2.15(n) majú priebeh, ktorý je známy pre montmorillonity (Filipská, 2006), závislosti na (l) sú v tejto súvislosti atypické. Kvantity získané pre

vzorky BC-Dn a BC-Du by sa mali brať iba indikatívne a nemala by byť im prikladaná veľká váha. Na vzdory tomu hodnoty  $WSOS/DF$  sú akceptovateľné [PUBLIKÁCIA V].

Tab. 2.11 Modelové parametre – výpočty.

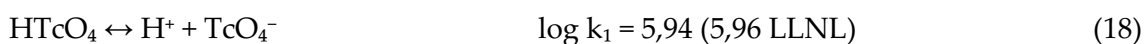
vzorka	$K_1$	$K_2$	$K_{ex}$	$[SOH]_{tot}$ [mol·kg <sup>-1</sup> ]
AC-A	$5,49 \cdot 10^{21} \pm 8,54 \cdot 10^7$	$(1,29 \pm 0,02) \cdot 10^{11}$	$(1,84 \pm 0,04) \cdot 10^5$	$(8,92 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}$
AC-B	$(2,54 \pm 76,4) \cdot 10^4$	$(4,51 \pm 1,28) \cdot 10^3$	-	$(2,64 \pm 0,21) \cdot 10^{-1}$
AC-C	$(7,78 \pm 2,63) \cdot 10^8$	$(1,49 \pm 0,98) \cdot 10^6$	$(2,12 \pm 3,82) \cdot 10^3$	$(8,35 \pm 0,21) \cdot 10^{-1}$
AC-SCi	$(4,67 \pm 0,23) \cdot 10^{20}$	$(4,06 \pm 2,02) \cdot 10^8$	$(155 \pm 5,38) \cdot 10^0$	$(2,27 \pm 0,05) \cdot 10^0$
BC-A	$(1,54 \pm 24,9) \cdot 10^{15}$	$(1,53 \pm 0,16) \cdot 10^{11}$	$(8,71 \pm 13,8) \cdot 10^{-1}$	$(6,07 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$
BC-Dn	$(9,54 \pm 0,15) \cdot 10^{10}$	$(1,97 \pm 0,22) \cdot 10^5$	$(1,06 \pm 11,0) \cdot 10^4$	$(2,69 \pm 0,35) \cdot 10^0$
BC-Du	$(9,94 \pm 0,79) \cdot 10^9$	$(9,60 \pm 0,25) \cdot 10^5$	$(1,49 \pm 0,44) \cdot 10^3$	$(4,06 \pm 0,54) \cdot 10^{-1}$
BC-E	$(8,97 \pm 0,06) \cdot 10^{11}$	$(1,06 \pm 11,0) \cdot 10^4$	$(2,11 \pm 25,5) \cdot 10^6$	$(5,52 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}$

vzorka	$WSOS/DF$	$\chi^2$	$\sigma_i$	$[S]_{tot}$ [mol·kg <sup>-1</sup> ]
AC-A	7,0	$7,73 \cdot 10^1$	0,1	$9,10 \cdot 10^{-2} \pm 8,72 \cdot 10^7$
AC-B	55,1	$2,04 \cdot 10^3$	0,1	0
AC-C	18,1	$7,96 \cdot 10^2$	0,1	$(8,19 \pm 10,7) \cdot 10^{-2}$
AC-SCi	15,1	$1,70 \cdot 10^3$	0,1	$3,68 \cdot 10^0 \pm 7,02 \cdot 10^8$
BC-A	10,3	$1,34 \cdot 10^2$	0,1	$(8,94 \pm 0,05) \cdot 10^{-2}$
BC-Dn	17,5	$1,15 \cdot 10^3$	0,1	$(3,07 \pm 8,91) \cdot 10^{-2}$
BC-Du	15,4	$9,06 \cdot 10^2$	0,1	$(5,04 \pm 0,77) \cdot 10^{-2}$
BC-E	55,2	$5,52 \cdot 10^2$	0,1	$(3,50 \pm 0,26) \cdot 10^{-6}$

V súčasnosti neexistuje analytická technika, ktorá by dokázala rozlíšiť funkčné skupiny na edge sites a layer sites. Na druhej strane výsledky titrácií naznačujú, že existujú dve skupiny na ktoré pôsobia kyseliny a zásady. To znamená že sú disociovatelné a majú pH závislý povrchový náboj. Model titračných kriviek vychádza z existencie dvoch skupín funkčných skupín. Na základe kritéria fitu  $WSOS/DF$  sa dá usudzovať, že model popisuje vlastnosti funkčných skupín veľmi dobre. To podporuje domnienku o existencii dvoch skupín funkčných skupín. Z toho vyplýva že funkčné skupiny nájdené pomocou FTIR sú lokalizované na hranách (edge sites) i na povrchu (layer sites) vzoriek. To platí i pre vzorku BC-Dn/BC-Du, ktorá obsahuje montmorillonit K10. Pretože montmorillonit má tiež pH závislú povrchovú distribúciu náboja. Napríklad, pri približne neutrálnom pH sú „layer sites“ nabité negatívne zatiaľ čo „edge sites“ nemajú náboj, eventuálne čiastočne kladne nabité (v závislosti od protonizačnej konštanty) (Guo, 2017; Liu, 2015a). Preto je možné tvrdiť, že v závislosti od hodnoty pH, edge sites a/alebo layer sites montmorillonitu vzorky BC-Dn majú nemalý vplyv na sorpciu  $TcO_4^-$  pri  $pH < 4$ , špecificky skupiny  $\equiv AlOH^+$  (Liu, 2013) [PUBLIKÁCIA V].

Úvahy a výsledky špeciálnej analýzy sú nasledovné. Z radiochemického hľadiska je v tomto systéme prítomný rádioaktívny izotop  $^{99m}\text{Tc}$  ako stopovač (rádioindikátor) a Re ako nosič s blízkyimi chemickými vlastnosťami. Disociačné konštanty pre iónovú silu  $I = 0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  boli nájdené iba pre  $\text{HTcO}_4$ ,  $\text{KTcO}_4$  a  $\text{NaTcO}_4$  v databáze HATCHES (v súčasnosti nahradená databázou ThermoChimie) a v databáze LLNL. Pre  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  a  $\text{ReO}_4^-$  neexistujú doposiaľ žiadne databázové údaje.



V databáze ThermoChemie je taktiež redoxná rovnica:



Z hodnoty  $\log k_4$  i zo zápisu reakcie je zrejmé, že v rovnováhe je reakcia výrazne posunutá doľava, a  $\text{NO}_3^-$  je dobrým oxidačným činidlom  $\text{Tc(IV)} \rightarrow \text{Tc(VII)}$ , a to v kyslom prostredí za vzniku  $\text{TcO}_4^-$  a  $\text{NH}_4^+$ . Vzhľadom na chemickú podobnosť Tc a Re je možné predpokladať, že rovnice (18) – (21) vrátane hodnôt rovnovážnych konštánt platia aj pre  $\text{ReO}_4^-$ . Z rovnice (18) vyplýva, že  $\text{HTcO}_4$ , resp.  $\text{HReO}_4$  sú silné kyseliny, o čom svedčí veľmi nízka hodnota mólových zlomkov  $F_2$  (stupeň disociácie) v Tab. 2.12.

Vzhľadom na to, že nie je známa disociačná konštanta  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$ , bola použitá konštanta  $\log k_2$  pre  $\text{KTcO}_4$ . Z toho dôvodu je možné predpokladať analógiu reaktivity  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  ( $\text{ReO}_4^-$ ) s reaktivitou (sorpciou) na silne kyslom katexe, t. j. s funkčnou skupinou  $\text{HSO}_3^-$ , ktorej reaktivity sú v poradí  $\text{Na}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{K}^+$ . Výberom  $\log k_2$  preto bolo relatívne znevýhodnené (znížené) zastúpenie voľného  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  ( $\text{ReO}_4^-$ ) v roztoku – vid'. F1.

Pre výpočet zastúpenia foriem  $^{99m}\text{TcO}_4^-$ , resp.  $\text{ReO}_4^-$  je potrebné odvodiť nasledujúce bilančné rovnice:

$$\begin{aligned} \Sigma(\text{TcO}_4^-) &= [\text{TcO}_4^-] + [\text{HTcO}_4] + [\text{KTcO}_4] = \\ &= [\text{TcO}_4^-] + \frac{[\text{H}^+][\text{TcO}_4^-]}{k_1} + \frac{[\text{K}^+][\text{TcO}_4^-]}{k_2} = [\text{TcO}_4^-] \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{k_1} + \frac{[\text{K}^+]}{k_2}\right) \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \Sigma(\text{ReO}_4^-) &= [\text{ReO}_4^-] + [\text{HReO}_4] + [\text{KReO}_4] = \\ &= [\text{ReO}_4^-] + \frac{[\text{H}^+][\text{ReO}_4^-]}{k_1} + \frac{[\text{K}^+][\text{ReO}_4^-]}{k_2} = [\text{ReO}_4^-] \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{k_1} + \frac{[\text{K}^+]}{k_2}\right) \end{aligned} \quad (23)$$

pričom

$$[\text{H}^+] = 10^{(-\text{pH})} \quad (24)$$



Následne z rovníc (22) a (23) je možné odvodiť:

$$[\text{TcO}_4^-] = \frac{\sum(\text{TcO}_4^-)}{\left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{k_1} + \frac{[\text{K}^+]}{k_2}\right)} \quad (25) \quad F1 = \frac{[\text{TcO}_4^-]}{\sum(\text{TcO}_4^-)} \quad (28)$$

$$[\text{HTcO}_4] = \frac{[\text{H}^+][\text{TcO}_4^-]}{\sum(\text{TcO}_4^-)} \quad (26) \quad F2 = \frac{[\text{HTcO}_4]}{\sum(\text{TcO}_4^-)} \quad (29)$$

$$[\text{KTcO}_4] = \frac{[\text{K}^+][\text{TcO}_4^-]}{\sum(\text{TcO}_4^-)} \quad (27) \quad F3 = \frac{[\text{KTcO}_4]}{\sum(\text{TcO}_4^-)} \quad (30)$$

$$[\text{ReO}_4^-] = \frac{\sum(\text{ReO}_4^-)}{\left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{k_1} + \frac{[\text{K}^+]}{k_2}\right)} \quad (31) \quad F1 = \frac{[\text{ReO}_4^-]}{\sum(\text{ReO}_4^-)} \quad (34)$$

$$[\text{HReO}_4] = \frac{[\text{H}^+][\text{ReO}_4^-]}{\sum(\text{ReO}_4^-)} \quad (32) \quad F2 = \frac{[\text{HReO}_4]}{\sum(\text{ReO}_4^-)} \quad (35)$$

$$[\text{KReO}_4] = \frac{[\text{K}^+][\text{ReO}_4^-]}{\sum(\text{ReO}_4^-)} \quad (33) \quad F3 = \frac{[\text{KReO}_4]}{\sum(\text{ReO}_4^-)} \quad (36)$$

Tab. 2.12 Výsledok výpočtu mólových zlomkov.

$\Sigma Tc$ [mol·dm <sup>-3</sup> ]	$\Sigma Re (\equiv KReO_4)$ [mol·dm <sup>-3</sup> ]	pH <sub>0</sub>	pH <sub>kon</sub>	F1 [ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	F2 [HReO <sub>4</sub> ]	F3 [KReO <sub>4</sub> ]
10 <sup>-10</sup>	10 <sup>-2</sup>	0	3,6	0,34	9,80·10 <sup>-11</sup> – 3,90·10 <sup>-7</sup>	0,66
10 <sup>-10</sup>	10 <sup>-3</sup>	0	3,6	0,84	2,40·10 <sup>-10</sup> – 0,96·10 <sup>-7</sup>	0,16
10 <sup>-10</sup>	10 <sup>-4</sup>	0	3,6	0,98	2,28·10 <sup>-10</sup> – 1,13·10 <sup>-6</sup>	0,02
10 <sup>-10</sup>	10 <sup>-5</sup>	0	3,6	0,99	2,88·10 <sup>-10</sup> – 1,15·10 <sup>-6</sup>	0,002
10 <sup>-10</sup>	10 <sup>-4</sup>	0	10	0,98	7,11·10 <sup>-17</sup> – 1,13·10 <sup>-6</sup>	0,02
10 <sup>-12</sup>	10 <sup>-3</sup>	0	3,6	0,84	2,41·10 <sup>-10</sup> – 9,60·10 <sup>-7</sup>	0,16
10 <sup>-12</sup>	10 <sup>-4</sup>	0	3,6	0,98	2,83·10 <sup>-10</sup> – 1,43·10 <sup>-6</sup>	0,02

Tab. 2.13 Zoznam špeciácií Tc z rôznych databáz.

FACT	Tc(s), TcO <sub>2</sub> (s), TcO <sub>3</sub> (s), Tc <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (s)
SUPCRT	TcO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
LLNL	TcO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , Tc <sup>3+</sup> , TcO <sup>2+</sup> , TcO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , TcO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , TcO(OH) <sub>2</sub> (aq), TcO(OH) <sup>+</sup> , [TcO(OH) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (aq), HTcO <sub>4</sub> (s), Tc(OH) <sub>2</sub> (s), Tc(OH) <sub>3</sub> (s), Tc(c), Tc <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (s), Tc <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (s), Tc <sub>4</sub> O <sub>7</sub> (s), TcO <sub>2</sub> ·2 H <sub>2</sub> O(am), TcO <sub>3</sub> (s), TcOH(s)
JNC-TDB	TcO <sup>2+</sup> , TcO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , TcO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , TcO(OH) <sup>+</sup> , TcO(OH) <sub>2</sub> (aq), TcO(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Tc(c), TcO <sub>2</sub> (c), TcO <sub>216</sub> H <sub>2</sub> (s), Tc <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (c), Tc <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·H <sub>2</sub> O(s), Tc(g), TcO(g), Tc <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (g)
HATCHES	TcO <sup>2+</sup> , Tc <sup>3+</sup> , TcO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , TcO(OH) <sup>+</sup> , TcO(OH) <sub>2</sub> (aq), TcO(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup> , HTcO <sub>4</sub> (s), Tc(c), Tc <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Tc(OH) <sub>2</sub> , Tc(OH) <sub>3</sub> , Tc <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·H <sub>2</sub> O, Tc <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Tc <sub>4</sub> O <sub>7</sub> , TcO <sub>2</sub> (am), TcO <sub>216</sub> ·6 H <sub>2</sub> O, TcO <sub>3</sub> , Tc(OH)
OECD-NEA	TcO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , TcO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , TcO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , TcO(OH) <sup>+</sup> , TcO(OH) <sub>2</sub> (aq), TcO(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Tc(c), TcO <sub>2</sub> (c), Tc <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (c), TcO <sub>2</sub> ·1,6 H <sub>2</sub> O, Tc <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·H <sub>2</sub> O(s)
OECD-NEA aktualizácia	TcO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , TcO <sup>2+</sup> , TcO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , TcO(OH) <sup>+</sup> , TcO(OH) <sub>2</sub> (aq), TcO(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Tc(cr), TcO <sub>2</sub> ·1,6 H <sub>2</sub> O, Tc <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·H <sub>2</sub> O(s)

Poznámka JNC-TDB: Vzhľadom na TcO<sub>216</sub>H<sub>2</sub>(s) bol navrhnutý vzorec TcO<sub>3,6</sub>H<sub>3,2</sub>.

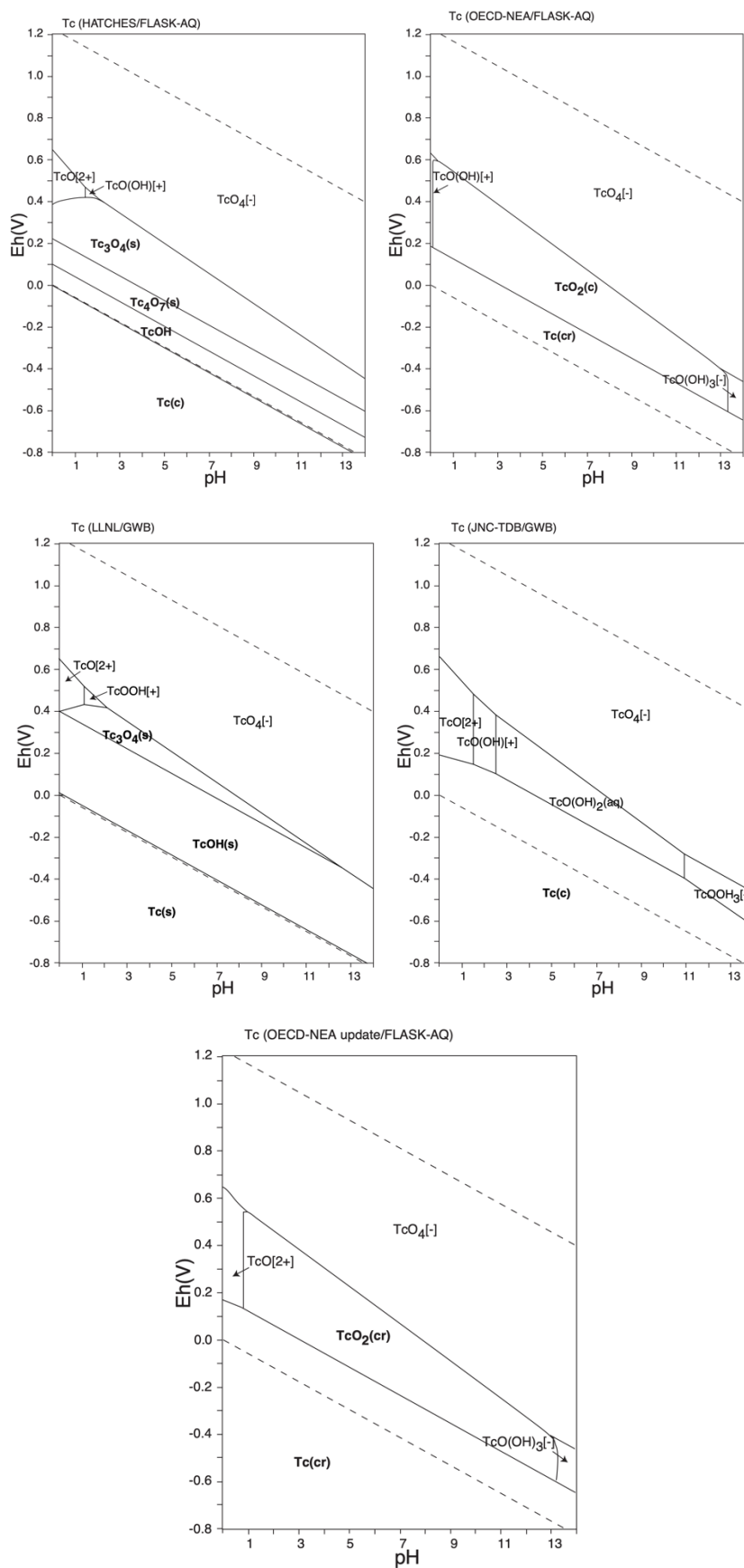
Vysvetlivky: (am) – amorfný, (c) alebo (cr) – kryštalický, (s) alebo bez zátvorky – amorfný alebo kryštalický, (aq) – akvatovaný.

Výsledné hodnoty  $F1$ ,  $F2$  a  $F3$ , dané rovnicami (34) – (36), pre rôzne vstupné koncentrácie  $KReO_4$  a dva intervaly pH sú v Tab. 2.12. Výsledky výpočtu boli uskutočnené v softvéri FAMULUS s programom PTC\_2.fm sú v Tab. 2.12. Interval pH 0 – 12 bol zvolený preto, aby sa overil vplyv i v alkalickéj oblasti. Vplyv v zásaditej oblasti je prakticky nulový, iba hodnoty  $F2$  majú pri pH 10 o niekoľko rádov nižšiu hodnotu, čo je logické avšak nevýznamné. Hodnoty  $F1$ , t. j. zastúpenie voľného  $[ReO_4^-]$ , resp.  $[^{99m}TcO_4^-]$  sú ovplyvnené predovšetkým koncentráciou nosiča  $KReO_4$  resp.  $NH_4ReO_4$  a to pri koncentráciách väčších než  $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , čo dokladajú hodnoty  $F3$ . Vo všetkých uvažovaných príkladoch, zastúpenie voľnej kyseliny  $[HReO_4]$ , resp.  $[HTcO_4]$  prezentované hodnotou  $F2$ , je zanedbateľné. Je však potreba doplniť, že je veľmi pravdepodobné, že znížená koncentrácia  $[ReO_4^-]$  resp.  $[TcO_4^-]$  neznamená i zníženie účinnosti sorpcie tejto aniónovej formy. Z analógie sorpcie napr. U(VI) z roztokov obsahujúcich  $SO_4^{2-}$ , kde existujú aniónové i kationové formy U(VI) je známe, že sorpcia na meničoch aniónov tak i na meničoch kationov prebehne prakticky na 99 % (Ang, 2017). To je dané tým, že v priebehu sorpcie dochádza k dekomplexácii, prípadne komplexácii, a tým ku vzniku formy, ktorá sa sorbuje.

Podstatné je, aby redox potenciál Eh(V) systému bol taký, aby prakticky existovala iba jedna forma Tc –  $^{99m}TcO_4^-$  resp.  $ReO_4^-$ . Tomu zodpovedajúce grafy, prebrané z atlasu Eh(V) – pH diagramov (Takeno, 2005) na Obr. 2.16. Vstupné údaje do týchto diagramov boli z rôznych databáz, ktoré sú uvedené v Tab. 2.13. Je zrejmé, že pri pH 2 by Eh(V) malo byť väčšie než 500 mV. To by malo platiť ako pre Tc(VII) tak i pre Re(VII). Praktické overenie meraní Eh(V) je v Tab. 2.14.

**Tab. 2.14** Výsledky meraní Eh a pH v roztokoch  $NH_4ReO_4$  s rádioindikátorom  $[^{99m}Tc]NaTcO_4$ .

$c(NH_4ReO_4)$ (mol·dm <sup>-3</sup> )	Eh(mV)	pH
5·10 <sup>-5</sup>	270,8	2
5·10 <sup>-4</sup>	321,0	1
5·10 <sup>-4</sup>	269,5	2
5·10 <sup>-4</sup>	265,4	2
1·10 <sup>-4</sup>	269,3	2
1·10 <sup>-4</sup>	269,9	2
1·10 <sup>-3</sup>	270,7	2
1·10 <sup>-2</sup>	270,5	2
Zobellov roztok 1	-98,9	8,4
Zobellov roztok 2	-99,7	8,4



Obr. 2.16 Eh-pH diagramy systému Tc-O-H. Podmienky:  $\Sigma Tc = 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p = 10^5 \text{ Pa}$ .

Prepočet hodnôt Eh na ŠVE nie je potrebný, pretože nameraná hodnota Eh Zobellovho roztoku je ~99 mV. Absolútny rozdiel oproti Eh oproti ŠVE je potom ~530 mV. Keďže Eh vzoriek bolo ~270 mV, je po pridaní diferencie 530 mV, Eh vzoriek rovné ~800 mV. To je dostatočne vysoká hodnota potenciálu (Obr. 2.16), aby sa dalo tvrdiť, že pri sorpčných experimentoch sú prítomné výhradne  $\text{ReO}_4^-$  a  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ . To aká chemická forma je prítomná v roztoku je veľmi dôležitá informácia, a to i v nadväznosti na vsádzkové experimenty. Pretože jedným z najvýznamnejších obmedzení, ktoré sa spája so vsádzkovou metódou je, že meraním počtu impulzov nie je možné nájsť rozdiel medzi jednotlivými špeciami chemických látok.

Je nutné podotknúť, že koncentrácia stopovača  $\Sigma\text{Tc}$  môže byť o niekoľko rádov podhodnotená, preto je ju treba brať len informatívne. Dôvodom je premena  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  na  $^{99}\text{Tc}$ , ktoré sa správa rovnako ako metastabilný izotop, ale nie je detegovateľný použitou metódou. Avšak jeho koncentrácia je malá a z vyššie uvedeného vyplýva, že prítomnosť  $^{99}\text{Tc}$  po premene  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  nemá a nemôže mať vplyv na špeciáciu a samotné experimentálne výsledky.

## 2.2.3 SORPČNÉ EXPERIMENTY

### 2.2.3.1 VSÁDZKOVÁ METÓDA

#### 2.2.3.1.1 VPLYV PH KVAPALNEJ FÁZY NA PERCENTO SORPCIE R

Výsledky merania závislosti percenta sorpcie od pH sú na Obr. 2.17 a v ani jednom prípade nebol použitý nosič. Grafy boli skonštruované v programe Origin 9.5.1. Čierne body korešpondujú hodnotám pH roztokov pred sorpciou, červené ekvivalentným hodnotám pH po sorpcii. Vzorka AC-SC, AC-F (pripravená z AC-SC oxidáciou povrchu so 68 %  $\text{HNO}_3$ ) a AC-G (pripravená z AC-SC redukciou povrchu s 10 %  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) nejavia žiaden významný rozdiel medzi pH pred a po sorpcii. Vzorky AC-A, AC-B a AC-C majú v oblasti pH 6 – 8 tlmivú vlastnosť, hodnoty rovnovážneho pH sú posunuté do kyslej oblasti – nastáva neutralizácia zásaditého roztoku pôsobením kyslých organických funkčných skupín na povrchu AC. Navyše vidno, že v oblasti pH > 6 značne klesajú hodnoty R. Z toho sa dá usudzovať, že v zásaditej oblasti pH bude prebiehať desorpcia  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  z povrchu týchto vzoriek. Pre vzorky BC je situácia rôzna. Jednak hodnoty R svedčia o nízkych hodnotách merných povrchov a rozdiely medzi pH pred a po sorpcii

$^{99m}\text{TcO}_4^-$  sú rôznorodé oproti vzorkám AC. Vzorku BC-A je možné pouvažovať za referenčnú vzorku pre všetky ostatné vzorky biouhlia. Podobne ako u vyššie spomenutých AC, i v tomto prípade u BC-A sa hodnoty  $\text{pH}_{\text{eq}}$  držia pod 6 (Obr. 2.17(h)). Z toho je možné usudzovať, nadbytok  $\text{H}^+$  spôsobil zníženie  $R$ , ktoré rastie až do  $\text{pH}$  4, kde dosahuje maximum. Potom počet aktívnych miest pre sorpciu s rastúcim  $\text{pH}$  klesá. Prekvapujúci výsledok závislosti  $R$  od  $\text{pH}$  bol získaný pre vzorku BC-B, ktorá bola netepelne predupravená roztokom  $\text{MgCl}_2$ . Prípadne ak by sa  $\text{MgCl}_2$  dostal z povrchu BC-B a rozpustil vo vodnej fáze, hydrolyzuje za vzniku rôznych hydrátov  $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  a mierne kyslých roztokov ( $\text{pH} \sim 6$ ) (Huinink, 2017). Preto bolo očakávané, že  $\text{pH}_{\text{eq}}$  budú mať podobný trend ako vzorka BC-A Na Obr. 2.17(i) ale vidno, že všetky  $\text{pH}_{\text{eq}}$  sa pohybujú okolo hodnoty 10. Podľa encyklopédie špeciálnych Eh-pH diagramov (Takeno, 2005) je pri v oblasti  $\text{pH}$  0 – 11,9 prítomný iba horčíkový kation  $\text{Mg}^{2+}$  a chloridy vo forme  $\text{Cl}^-$ . Nie je teda úplne jasné, čo spôsobuje takýto úbytok  $\text{H}^+$  iónov bez ohľadu na ich koncentráciu v roztoku. Môže to byť spôsobené rôznymi reakciami polyatómových a/alebo hydratovaných molekúl v roztoku s funkčnými skupinami BC alebo inými interakciami. Navyše v zásaditej oblasti dochádza k zníženiu počtu aktívnych miest a teda hodnôt  $R$  iba o pár jednotiek %. To znamená, že táto vzorka je využiteľná pre sorpciu  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  v oblasti  $\text{pH}$  od 1 do 10, ale desorpcia  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  nebude za týchto podmienok možná.

Vzorka BC-C (Obr. 2.17(j)) vykazuje v polohách  $\text{pH}_{\text{eq}}$  opak oproti BC-B. Bez ohľadu na počiatkové  $\text{pH}$  sa hodnoty  $\text{pH}_{\text{eq}}$  pohybujú medzi 1 a 2. Chlorid železitý, ktorým bola netepelne predupravená táto vzorka, má silnú tendenciu hydrolyzy a k tvorbe rozmanitých monojadrových a polyjadrových komplexov  $\text{Fe}_x\text{O}_i(\text{OH})_v\text{Cl}_u$  (Hellman, 2006).  $\text{FeCl}_3$  je soľ slabej zásady a silnej kyseliny, preto jeho roztoky majú  $\text{pH} < 7$ . Avšak podobne to platilo i pre vzorku BC-B, takéto okyslenie roztoku je vzhľadom k výsledkom zanedbateľné. I u tejto vzorky je sorpcia  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  možná v celom skúmanom rozsahu  $\text{pH}$ .

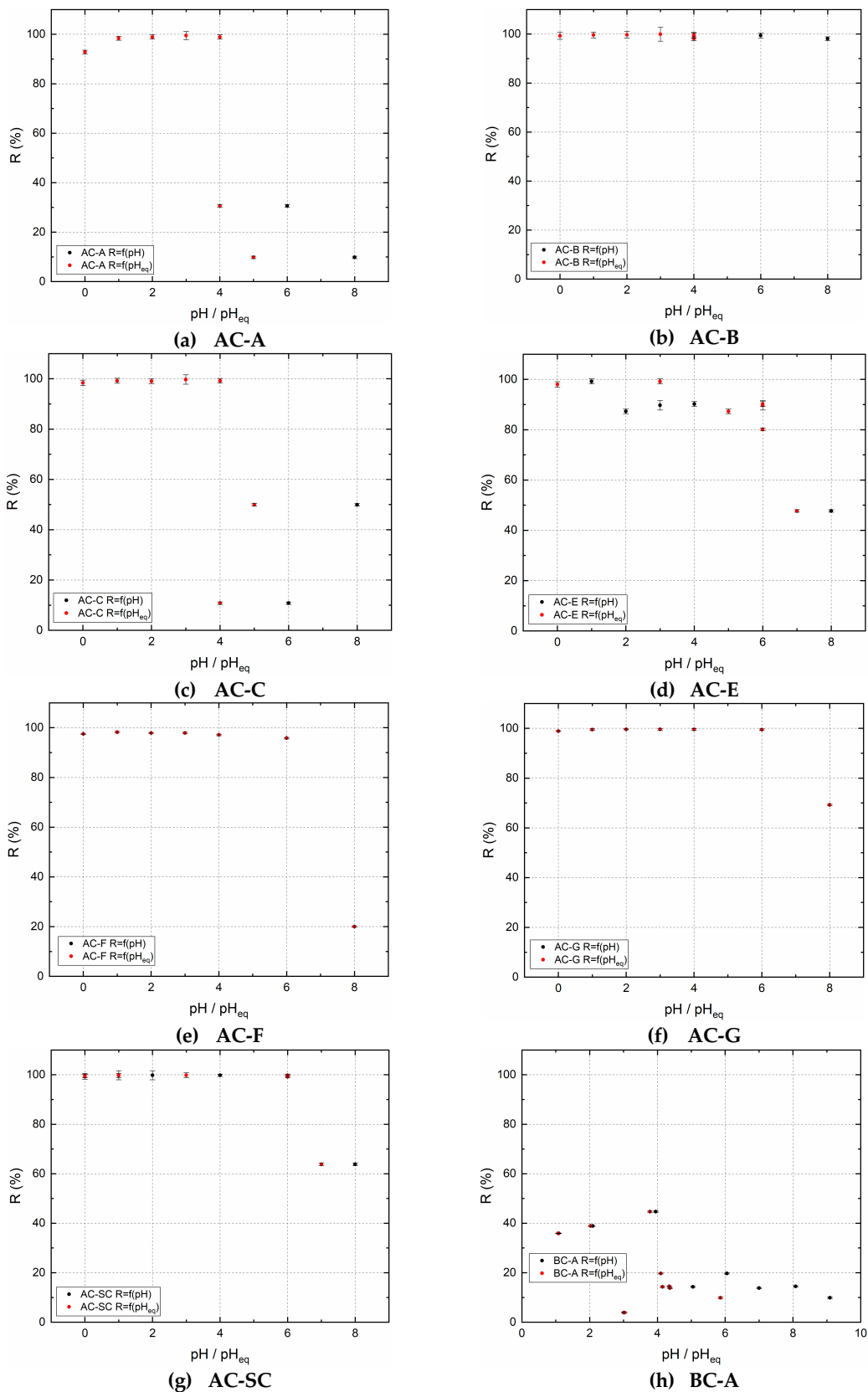
Výsledky merania  $\text{pH}$  pre vzorku BC-D sú na Obr. 2.17(k). Rovnovážne hodnoty  $\text{pH}_{\text{eq}}$  sú rovnako ako pre BC-A posunuté pod hodnotu 6. Hodnoty  $R$  stúpajú po  $\text{pH}$  2 a potom s rastúcim  $\text{pH}$  klesajú. Vzorka BC-E bola pripravená z DDGS. Priebeh  $R$  v závislosti od  $\text{pH}$  je podobný vzorke BC-A. Táto vzorka má síce najmenší merný povrch

( $0,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) avšak stále vyššie  $R = 62,5 \%$  oproti BC-A s  $3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  a maximom  $R = 44,7 \%$ . Maximálne hodnoty  $R$  a k nim prislúchajúce hodnoty pH a  $D_g$  pre vzorky AC a BC sú uvedené v Tab. 2.15. Maximálnym hodnotám prislúchajúce hodnoty pH boli zvolené ako jednou z podmienok, pri ktorých boli uskutočnené všetky ostatné vsádzkové sorpčné experimenty. Hodnoty v tejto tabuľke platia aj pre prípravu sorpčných roztokov pre dynamické experimenty. Je treba zdôrazniť, že sorpcia  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  na AC-A, AC-B, AC-C, AC-G, AC-SC dosahujú maxima  $R$  v rozsahu pH 2 – 3, v ktorom sú prakticky identické.

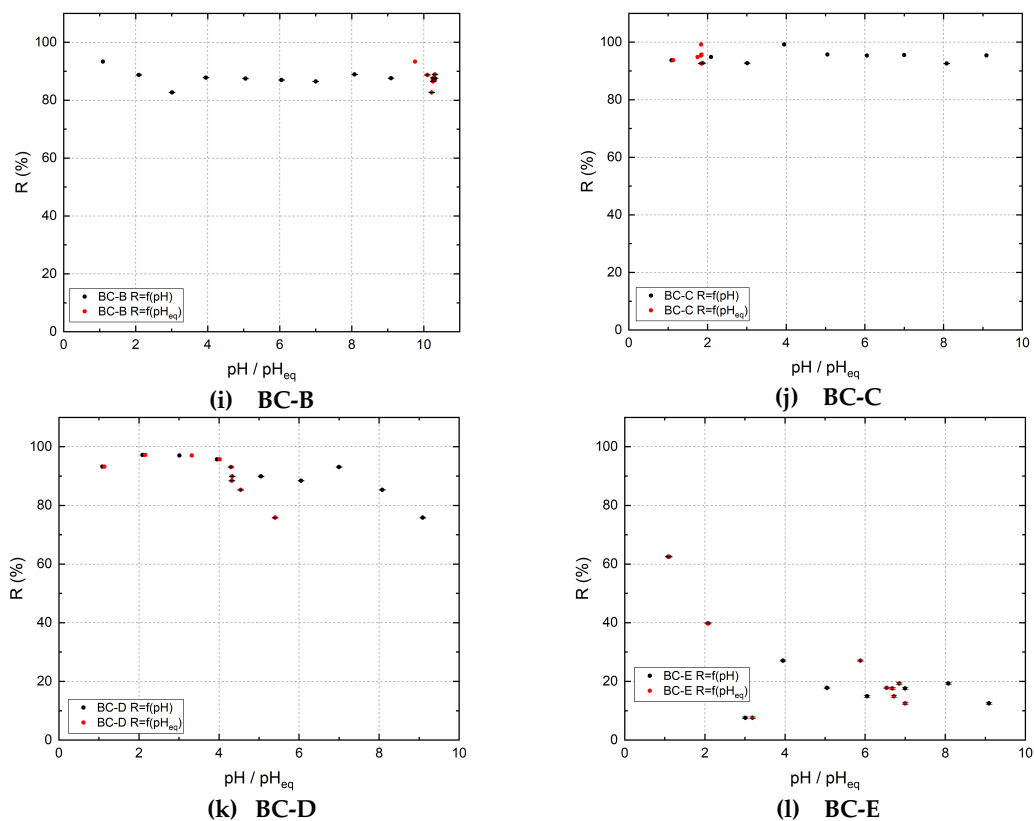
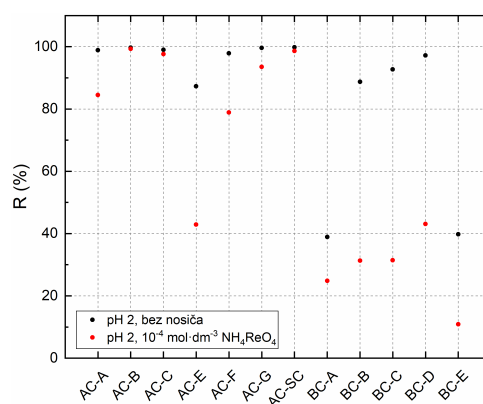
Pre porovnanie vplyvu prítomnosti nosiča  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  s koncentráciou  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  na  $R$ , je jeho závislosť pre každú vzorku pri na Obr. 2.18. Pre porovnateľnosť hodnôt  $R$  bolo zvolené pH 2 vodného roztoku pre všetky vzorky. Grafy boli skonštruované v programe Origin 9.5.1. Vo všeobecnosti sú hodnoty  $R$  menšie pre roztoky, ktoré obsahovali nosič. To je spôsobené rôznymi veľkosťami merných povrchov. Vysvetlenie podáva vzorka AC-B a AC-SC, ktoré majú merný povrch zo všetkých najväčší a preto sa hodnoty  $R$  s a bez nosiča prekrývajú [PUBLIKÁCIA I a IV].

**Tab. 2.15** Hodnoty pH vodnej fázy pred sorpciou, pri ktorých je po sorpcii a separovaní fáz  $R$  a  $D_g$  maximálne.

vzorka	pH	$R$ [%]	$D_g$ [ $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$ ]	$D_{g,\text{min}}$ [ $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$ ]	$D_{g,\text{max}}$ [ $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$ ]
AC-A	3	$99,5 \pm 0,2$	$20\ 140 \pm 328$	59	50 090
AC-B	3	$99,9 \pm 0,1$	$76\ 649 \pm 2\ 169$	89	77 900
AC-C	3	$99,7 \pm 0,1$	$28\ 490 \pm 530$	55	63 983
AC-E	1	$99,1 \pm 0,2$	$12\ 683 \pm 152$	56	51 903
AC-F	1	$98,2 \pm 0,3$	$5\ 568 \pm 106$	60	49 611
AC-G	3	$99,6 \pm 0,2$	$4\ 625 \pm 91$	91	50 589
AC-SC	2	$99,8 \pm 0,1$	$41\ 182 \pm 1\ 010$	55	69 892
BC-A	4	$44,7 \pm 0,2$	$80 \pm 1$	58	51 502
BC-B	1	$93,3 \pm 0,1$	$1\ 383 \pm 8$	57	76 680
BC-C	4	$99,2 \pm 0,1$	$12\ 268 \pm 284$	58	52 015
BC-D	2	$97,2 \pm 0,1$	$3\ 470 \pm 41$	90	49 556
BC-E	1	$62,5 \pm 0,1$	$165 \pm 0,7$	57	49 277



Obr. 2.17 Vplyv pH na R.

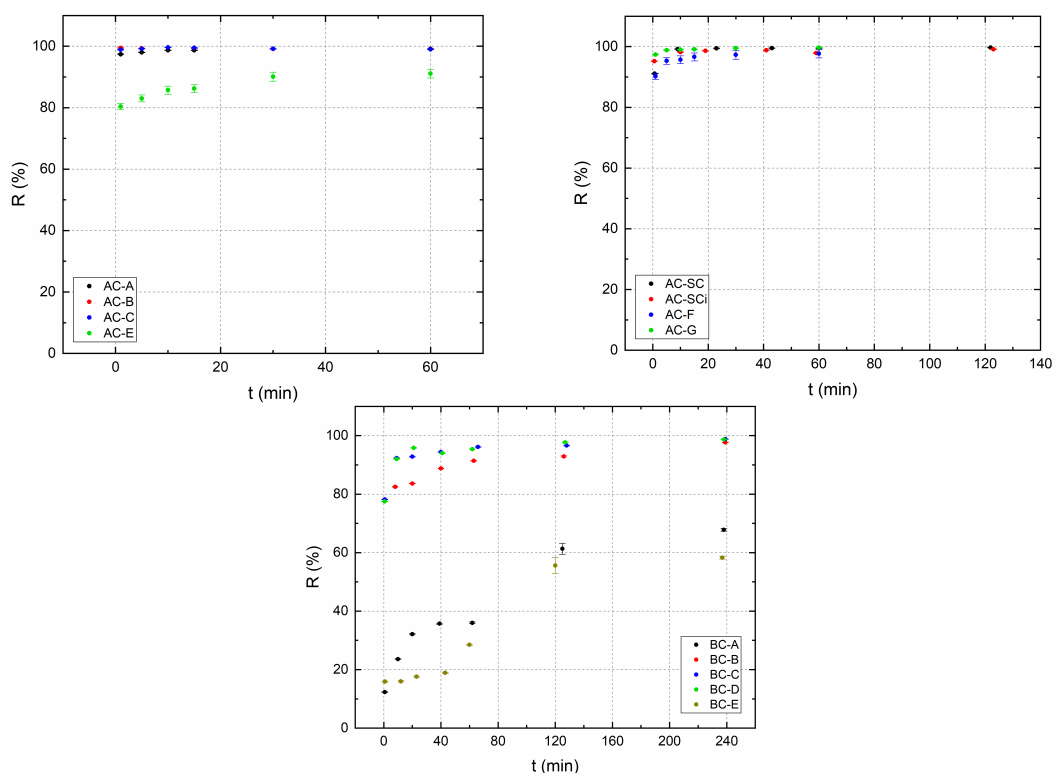
Obr. 2.17-pokračovanie Vplyv pH na  $R$ .Obr. 2.18 Hodnoty  $R$  pri pH 2 vzoriek bez a v prítomnosti nosiča  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  ( $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ).

### 2.2.3.1.2 STANOVENIE ROVNOVÁŽNEHO ČASU SORPCIE

Najrýchlejšie ustálenie hodnôt  $R$  bolo pre vzorku AC-SC a vzorky z nej pripravené (Obr. 2.19). Z celulózy pripravené vzorky AC-A až AC-E majú taktiež rýchly priebeh sorpcie  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ . Výnimkou je vzorka AC-E, ktorá ma zo všetkých AC vzoriek najmenší povrch ( $124 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) a hodnota  $R$  (91,1 %) sa ustálila až po 60 minútach. Vo všeobecnosti, vzorky BC vyžadujú dlhší čas kontaktu fáz oproti AC na ustálenie rovnováhy medzi



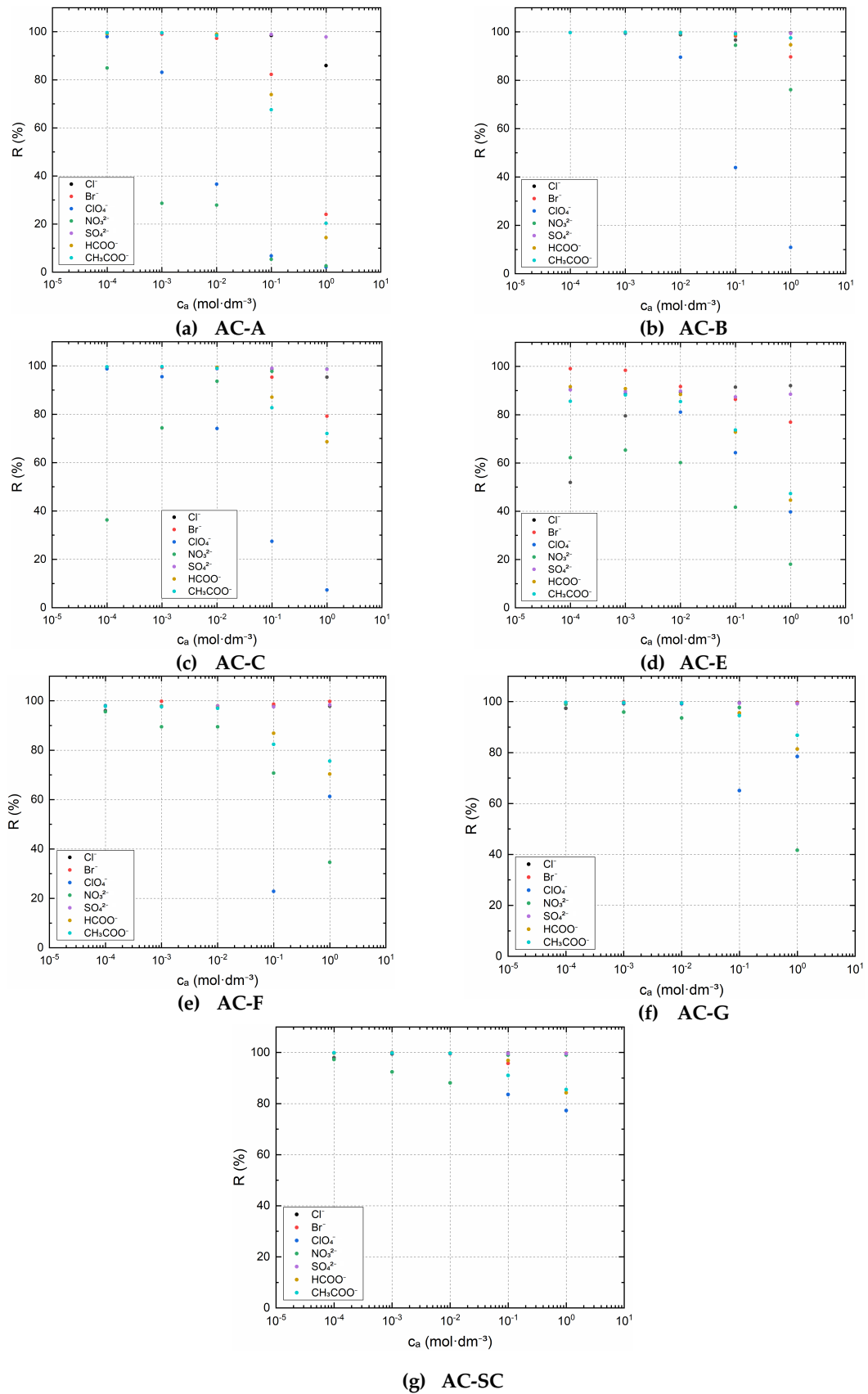
pevnou a kvapalnou fázou. Navyiac BC s najmenším povrchom dosahujú maximálnu hodnotu  $R$  okolo 60 %. Ďalšou podmienkou pod ktorou boli uskutočnené ďalšie vsádzkové experimenty (kapitola 2.2.3.1.3 a 2.2.3.1.4) je doba kontaktu fáz. Pre vzorky AC bola zvolená 60 minút a pre vzorky BC vzhľadom na  $T_{1/2}({}^{99m}\text{Tc})$  a času potrebného pre manipuláciu a meranie vzoriek bol zvolený čas 240 minút ako maximálny možný [PUBLIKÁCIA I, II, IV a V].



Obr. 2.19 Závislosť percenta sorpcie  $R$  od času kontaktu fáz  $t$ .

### 2.2.3.1.3 KONKURENČNÉ SORPCIE ANIÓNOV NA VZORKÁCH AC

Výsledky konkurenčnej sorpcie aniónov na vzorkách AC sú zobrazené v grafoch na Obr. 2.20. Okrem grafického znázornenia sú v Tab. 2.16 pre každú vzorku zoradené anióny podľa  $R$ , resp. stúpajúceho vplyvu na potlačenie sorpcie  ${}^{99m}\text{TcO}_4^-$ . Susedné anióny v radoch sú si vzájomne zameniteľné. Nie je jednoznačne možné určiť ich poradie, pretože sa medzi sebou odlišujú iba v rámci pár desiatín percent  $R$ .



**Obr. 2.20** Sorpcia  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  bez nosiča na vzorkách AC, v prítomnosti rôznych aniónov s analytickými koncentráciami  $c_a$ .

Tab. 2.16 Poradie aniónov podľa stúpajúceho vplyvu na sorpciu  $^{99m}\text{TcO}_4^-$ .

AC-A												
$\text{SO}_4^{2-}$	<	$\text{Cl}^-$	<	$\text{Br}^-$	<	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	<	$\text{HCOO}^-$	<	$\text{NO}_3^-$	<	$\text{ClO}_4^-$
$c_a = 10^0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$												
$\text{SO}_4^{2-}$	<	$\text{Cl}^-$	<	$\text{Br}^-$	<	$\text{HCOO}^-$	<	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	<	$\text{ClO}_4^-$	<	$\text{NO}_3^-$
$c_a = 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$												
$\text{HCOO}^-$	<	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	<	$\text{SO}_4^{2-}$	<	$\text{Cl}^-$	<	$\text{Br}^-$	<	$\text{ClO}_4^-$	<	$\text{NO}_3^-$
$c_a = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$												
AC-B												
$\text{Cl}^-$	<	$\text{SO}_4^{2-}$	<	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	<	$\text{HCOO}^-$	<	$\text{Br}^-$	<	$\text{NO}_3^-$	<	$\text{ClO}_4^-$
$c_a = 10^0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$												
$\text{SO}_4^{2-}$	<	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	<	$\text{Br}^-$	<	$\text{HCOO}^-$	<	$\text{Cl}^-$	<	$\text{NO}_3^-$	<	$\text{ClO}_4^-$
$c_a = 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$												
$\text{SO}_4^{2-}$	<	$\text{Cl}^-$	<	$\text{HCOO}^-$	<	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	<	$\text{Br}^-$	<	$\text{NO}_3^-$	<	$\text{ClO}_4^-$
$c_a = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$												
AC-C												
$\text{NO}_3^-$	<	$\text{SO}_4^{2-}$	<	$\text{Cl}^-$	<	$\text{Br}^-$	<	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	<	$\text{HCOO}^-$	<	$\text{ClO}_4^-$
$c_a = 10^0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$												
$\text{SO}_4^{2-}$	<	$\text{Cl}^-$	<	$\text{NO}_3^-$	<	$\text{Br}^-$	<	$\text{HCOO}^-$	<	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	<	$\text{ClO}_4^-$
$c_a = 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$												
$\text{Cl}^-$	<	$\text{HCOO}^-$	<	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	<	$\text{Br}^-$	<	$\text{SO}_4^{2-}$	<	$\text{NO}_3^-$	<	$\text{ClO}_4^-$
$c_a = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$												
AC-E												
$\text{Br}^-$	<	$\text{Cl}^-$	<	$\text{SO}_4^{2-}$	<	$\text{ClO}_4^-$	<	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	<	$\text{HCOO}^-$	<	$\text{NO}_3^-$
$c_a = 10^0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$												
$\text{Cl}^-$	<	$\text{SO}_4^{2-}$	<	$\text{Br}^-$	<	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	<	$\text{HCOO}^-$	<	$\text{NO}_3^-$	<	$\text{ClO}_4^-$
$c_a = 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$												
$\text{SO}_4^{2-}$	<	$\text{Cl}^-$	<	$\text{HCOO}^-$	<	$\text{Br}^-$	<	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	<	$\text{ClO}_4^-$	<	$\text{NO}_3^-$
$c_a = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$												
AC-F												
$\text{Br}^-$	<	$\text{SO}_4^{2-}$	<	$\text{Cl}^-$	<	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	<	$\text{HCOO}^-$	<	$\text{ClO}_4^-$	<	$\text{NO}_3^-$
$c_a = 10^0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$												
$\text{Br}^-$	<	$\text{Cl}^-$	<	$\text{SO}_4^{2-}$	<	$\text{HCOO}^-$	<	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	<	$\text{NO}_3^-$	<	$\text{ClO}_4^-$
$c_a = 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$												
$\text{Cl}^-$	<	$\text{SO}_4^{2-}$	<	$\text{Br}^-$	<	$\text{HCOO}^-$	<	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	<	$\text{ClO}_4^-$	<	$\text{NO}_3^-$
$c_a = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$												
AC-G												
$\text{Cl}^-$	<	$\text{Br}^-$	<	$\text{SO}_4^{2-}$	<	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	<	$\text{HCOO}^-$	<	$\text{ClO}_4^-$	<	$\text{NO}_3^-$
$c_a = 10^0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$												
$\text{Cl}^-$	<	$\text{SO}_4^{2-}$	<	$\text{NO}_3^-$	<	$\text{HCOO}^-$	<	$\text{Br}^-$	<	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	<	$\text{ClO}_4^-$
$c_a = 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$												
$\text{Cl}^-$	<	$\text{SO}_4^{2-}$	<	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	<	$\text{HCOO}^-$	<	$\text{ClO}_4^-$	<	$\text{Br}^-$	<	$\text{NO}_3^-$
$c_a = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$												
AC-SC												
$\text{Cl}^-$	<	$\text{Br}^-$	<	$\text{SO}_4^{2-}$	<	$\text{NO}_3^-$	<	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	<	$\text{HCOO}^-$	<	$\text{ClO}_4^-$
$c_a = 10^0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$												
$\text{Cl}^-$	<	$\text{SO}_4^{2-}$	<	$\text{NO}_3^-$	<	$\text{HCOO}^-$	<	$\text{Br}^-$	<	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	<	$\text{ClO}_4^-$
$c_a = 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$												
$\text{Cl}^-$	<	$\text{SO}_4^{2-}$	<	$\text{HCOO}^-$	<	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	<	$\text{ClO}_4^-$	<	$\text{Br}^-$	<	$\text{NO}_3^-$
$c_a = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$												

**Tab. 2.17** Absolútne hodnoty štandardnej molárnej entalpie hydratiónov  $\Delta_{hyd}H^0(X^-,g)$  [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ].

$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{HCOO}^-$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{ClO}_4^-$	$\text{TcO}_4^-$
-986,1 <sup>a</sup>	-380 <sup>c</sup>	-425 <sup>c</sup>	-304,7 <sup>a</sup>	-348 <sup>b</sup>	-314 <sup>b</sup>	-245 <sup>c</sup>	-201,6 <sup>a</sup>
-1035 <sup>c</sup>	<	-384 <sup>d</sup>	<	-378 <sup>b</sup>	<	-310 <sup>c</sup>	<
-1099 <sup>d</sup>	<	<	-374 <sup>d</sup>	<	-335 <sup>c</sup>	<	-305 <sup>d</sup>
-1113 <sup>e</sup>			-365 <sup>c</sup>	<	-328 <sup>d</sup>	<	-280 <sup>e</sup>
			-359 <sup>d</sup>				
			-337 <sup>e</sup>				

<sup>a</sup>Williams (2015), <sup>b</sup>Smith (1977), <sup>c</sup>Alexander (1996) <sup>d</sup>[PUBLIKÁCIA I], <sup>e</sup>Marcus (2012) <sup>f</sup>[PUBLIKÁCIA III]

Ako vidieť z Tab. 2.16 a Obr. 2.20, niektoré anióny majú väčší, niektoré menší vplyv na sorpciu  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ . Bolo predpokladané, že so stúpajúcimi hodnotami absolútnych štandardných molárnych entalpií hydratiónu ( $\Delta_{hyd}H^0(X^-,g)$ ) klesá percento sorpcie  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  [PUBLIKÁCIA II].  $\Delta_{hyd}H^0(X^-,g)$  je teplo, ktoré sa uvoľní alebo spotrebuje ak sa 1 mól plynného iónu rozpustí v dostatočnom množstve vody za vzniku nekonečne zriedeného roztoku pri tlaku 100 kPa. Absolútne hodnoty  $\Delta_{hyd}H^0(X^-,g)$  sú tabelované a jednotkou je  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Anióny podľa stúpajúcej absolútnej hodnoty  $\Delta_{hyd}H^0(X^-,g)$  sú v Tab. 2.17.

Tc v roztoku pri konkurenčných reakciách je podľa kapitoly 2.2.2.5 vo forme  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ . To však nezaručuje nezávislosť od ostatných iónov a ich koncentrácie. Zdá sa, že v konkurencieschopnosti zohráva dôležitú úlohu koncentrácia aniónu, resp. iónová sila, ktorá mení poradie aniónov. Príkladom môže byť vzorka AC-C, kde  $\text{NO}_3^-$  má najmenší vplyv na sorpciu  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  pri  $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  a najväčší pri  $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ .

$^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  je prítomné v tomto type vsádzkových experimentoch v malých koncentráciách ( $10^{-13} - 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) oproti koncentráciám aniónov. Vysoké hodnoty koncentrácií môže byť jeden z dôvodov, prečo je ovplyvnené poradie hodnôt  $\Delta_{hyd}H^0(X^-,g)$ .

Vzorky AC-A až AC-E, pripravené z vláknitej celulózy avšak s rôznym spôsobom prípravy nevykazujú medzi sebou žiadnu podobnosť podľa Tab. 2.16. Vzorka AC-G (redukovaný povrch) má pri koncentrácii aniónu  $10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  identické poradie ako jej východisková AC-SC. Rozdiel medzi AC-F (oxidovaný povrch) a AC-G pri koncentrácii aniónu  $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  je minimálny.

Vzhľadom k výsledkom sorpcie  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  v prítomnosti rôznych aniónov s rôznymi koncentraciami je nutné posudzovať takéto typy experimentov jednotlivo, pretože neexistuje jednoznačný vzor, podľa ktorého sa aniónová konkurencia sorpcie  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  uskutočňuje.

## 2.2.3.1.4 IZOTERMY

Langmuirove a Freundlichove izotermy pre vzorky AC a BC sú na Obr. 2.21. Modelovanie izoteriem bolo uskutočnené v programe Origin 9.5.1 použitím funkcií LangmuirEXT1 a FreundlichEXT. Parametre Freundlichovej izotermy boli neskôr overené programom Famulus (Dvořák, 1993) v kapitole 2.2.3.2.2. Maximálne hodnoty  $q_{max}$   $\text{ReO}_4^-$  resp.  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  získané z Langmuirovej izotermy prepočítané na nosič a vyjadrené v  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  sú uvedené v Tab. 2.16. Ako vidno, v tabuľke nie sú uvedené všetky hodnoty  $q_{max}$ . Je to preto, lebo fitovaním získané hodnoty  $q_{max}$  alebo  $nL$  nedávajú fyzikálny zmysel. Najčastejšie používanými izotermami pre popis sorpcie aniónov na AC a BC sú práve Freundlichova a Langmuirova izoterma (Fidel, 2018; Long, 2019; Zhou, 2019).

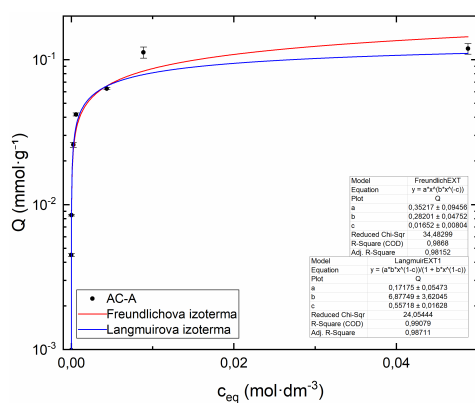
Ako bolo vyššie spomenuté, predpoklad rovnocenných sorpčných miest s konštantným sorpčným teplom je málo pravdepodobný. Tomu nasvedčuje i porovnanie hodnôt koeficientu determinácie  $R^2$  v Tab. 2.19. Z toho vyplýva, že pre popis sorpcie  $\text{ReO}_4^-$  resp.  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  vyhovuje viac Freundlichov model sorpčnej izotermy než Langmuirov. Navyše čím vyššia je hodnota  $R^2$ , tým stúpa i reprodukovateľnosť výsledkov. Preto väčšiu výpovednú hodnotu majú  $R^2$  než  $q_{max}$ , ktoré sú skôr informatívne.

Tab. 2.18 Hodnoty  $q_{max}$   $\text{ReO}_4^-$  resp.  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  na vzorkách AC a BC.

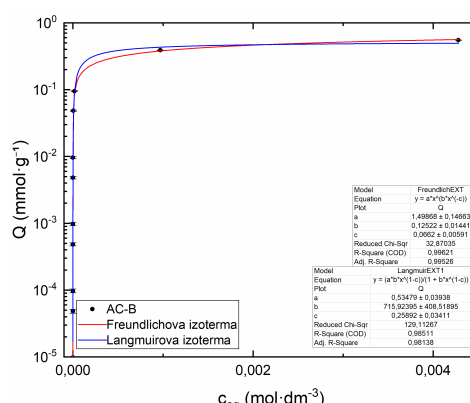
vzorka	$q_{max}$ [ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	vzorka	$q_{max}$ [ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ]
AC-A	$42,97 \pm 13,96$	AC-SC	$141,65 \pm 22,83$
AC-B	$133,81 \pm 9,85$	AC-SCi	$98,12 \pm 19,38$
AC-C	$89,02 \pm 33,10$	BC-B	$1,10 \pm 1,46$
AC-F	$36,50 \pm 4,74$	BC-C	$3,71 \pm 1,19$
AC-G	$29,54 \pm 5,84$	BC-D	$2,08 \pm 1,47$

Tab. 2.19 Koeficienty determinácie  $R^2$  získané trendu Langmuirovej a Freundlichovej izotermy.

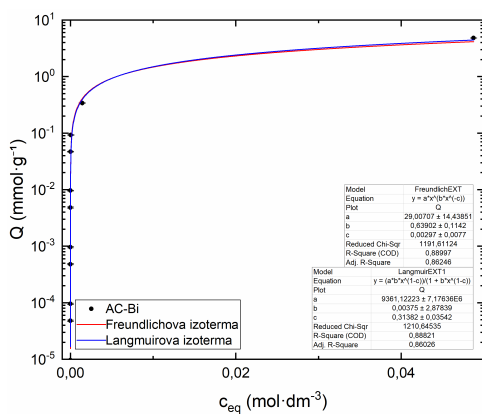
vzorka	$R^2$		vzorka	$R^2$	
	Freundlich	Langmuir		Freundlich	Langmuir
AC-A	0,98680	0,99079	AC-SC	0,99895	0,98737
AC-B	0,99621	0,98511	AC-SCi	0,99867	0,96297
AC-Bi	0,88997	0,88821	BC-A	0,85487	0,74133
AC-C	0,98309	0,95306	BC-B	0,86398	0,88979
AC-E	0,99512	0,99501	BC-C	0,98994	0,98570
AC-F	0,99449	0,99964	BC-D	0,93962	0,93385
AC-G	0,99728	0,99018	BC-E	0,92048	0,94500



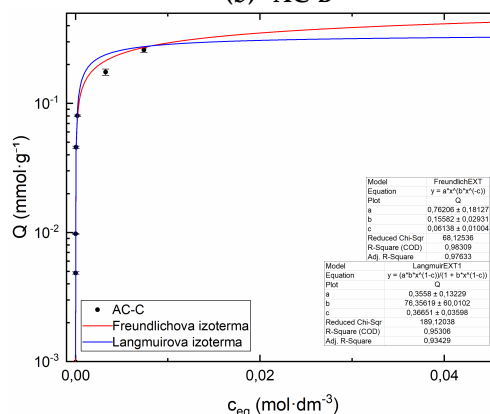
(a) AC-A



(b) AC-B

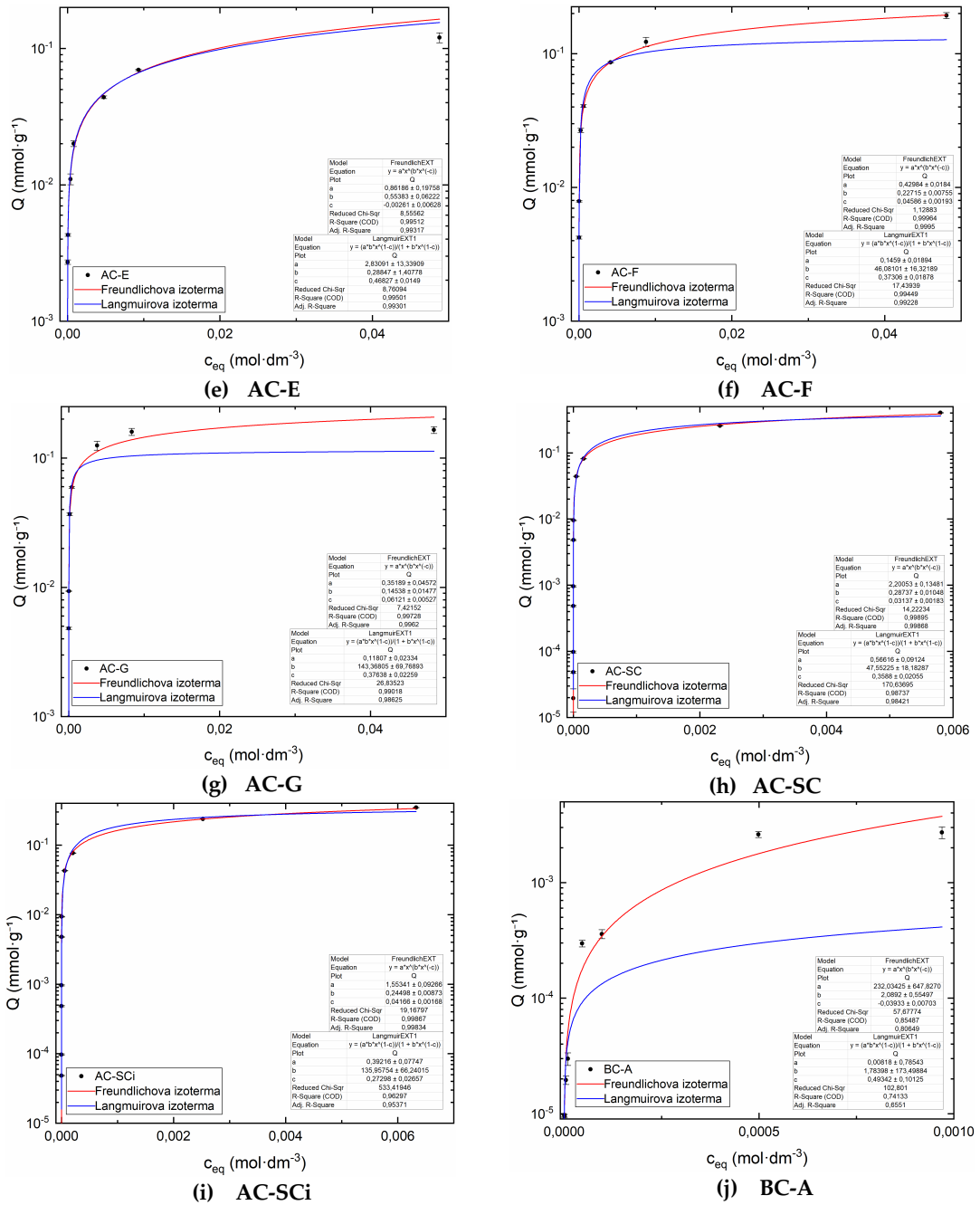


(c) AC-Bi

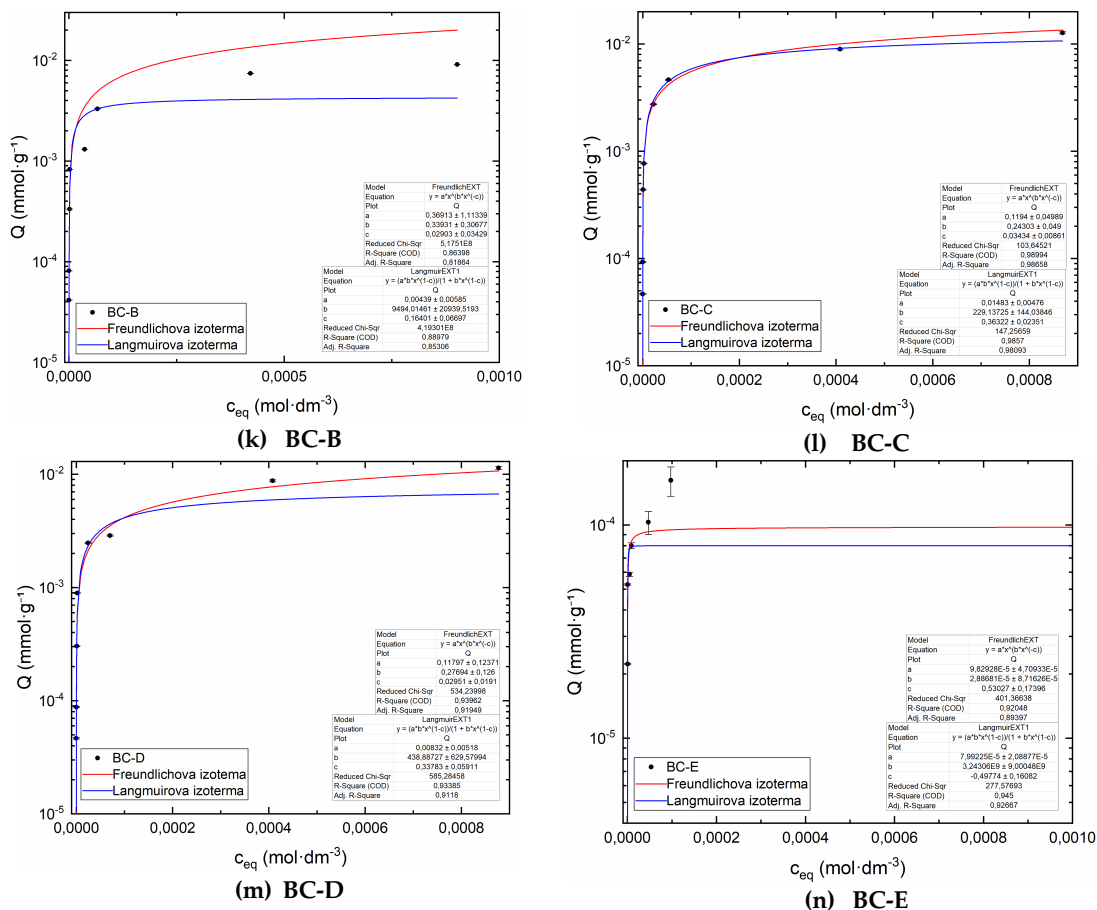


(d) AC-C

Obr. 2.21 Sorpčné izotermy  $\text{TcO}_4^-$  resp.  $\text{ReO}_4^-$  na vzorkách AC a BC.



Obr. 2.21-pokračovanie Sorpčné izotermie  $\text{TcO}_4^-$  resp.  $\text{ReO}_4^-$  na vzorkách AC a BC.



Obr. 2.21-pokračovanie Sorpčné izotermy  $\text{TcO}_4^-$  resp.  $\text{ReO}_4^-$  na vzorkách AC a BC.

### 2.2.3.2 DYNAMICKÁ SORPCIA

#### 2.2.3.2.1 DESORPCIA $\text{TcO}_4^-$

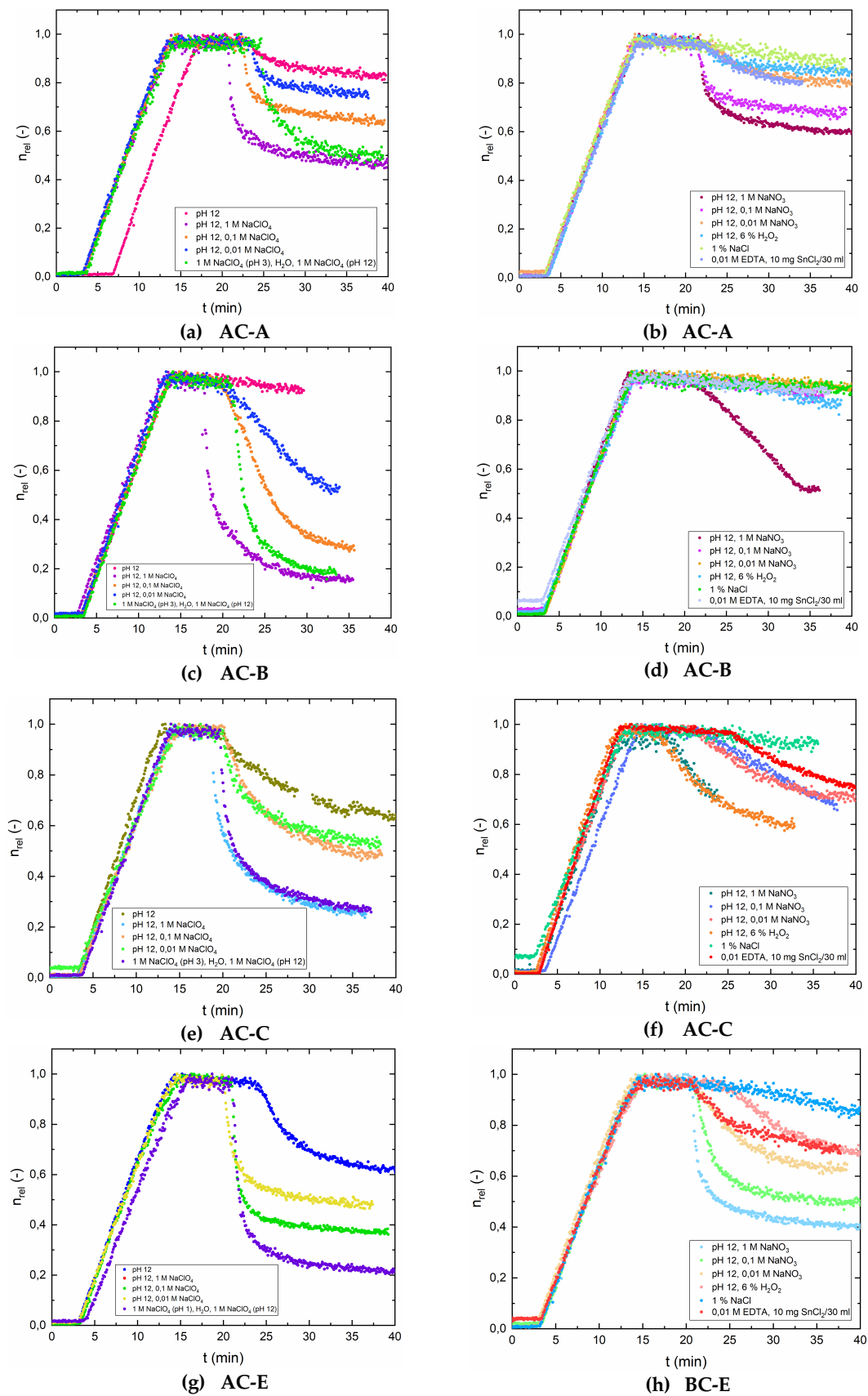
Výsledky dynamických sorpcií a desorpcií  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  sú na Obr. 2.22, závislostiach relatívnych početností  $n_{rel}$  od času. Relatívna početnosť bola zvolená z toho dôvodu, pretože nie je možné označiť roztok vždy úplne presne rovnakým množstvom generátorového roztoku. Preto bola nájdená maximálna hodnota početnosti a k nej relatívne prepočítané nižšie hodnoty početností.

Desorpčné časti kriviek nie sú popísané kvantitatívne, avšak podľa miery poklesu je možné usudzovať vplyv desorpčného roztoku. Pomalý pokles desorpčnej časti kriviek je možné prisudzovať pomalému procesu desorpcie  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  z povrchu AC a/alebo malému mernému povrchu. Strmý pokles k rýchlemu procesu desorpcie. Po čase sa však krivky zakrivujú a desorpcia sa stáva pomalšou.

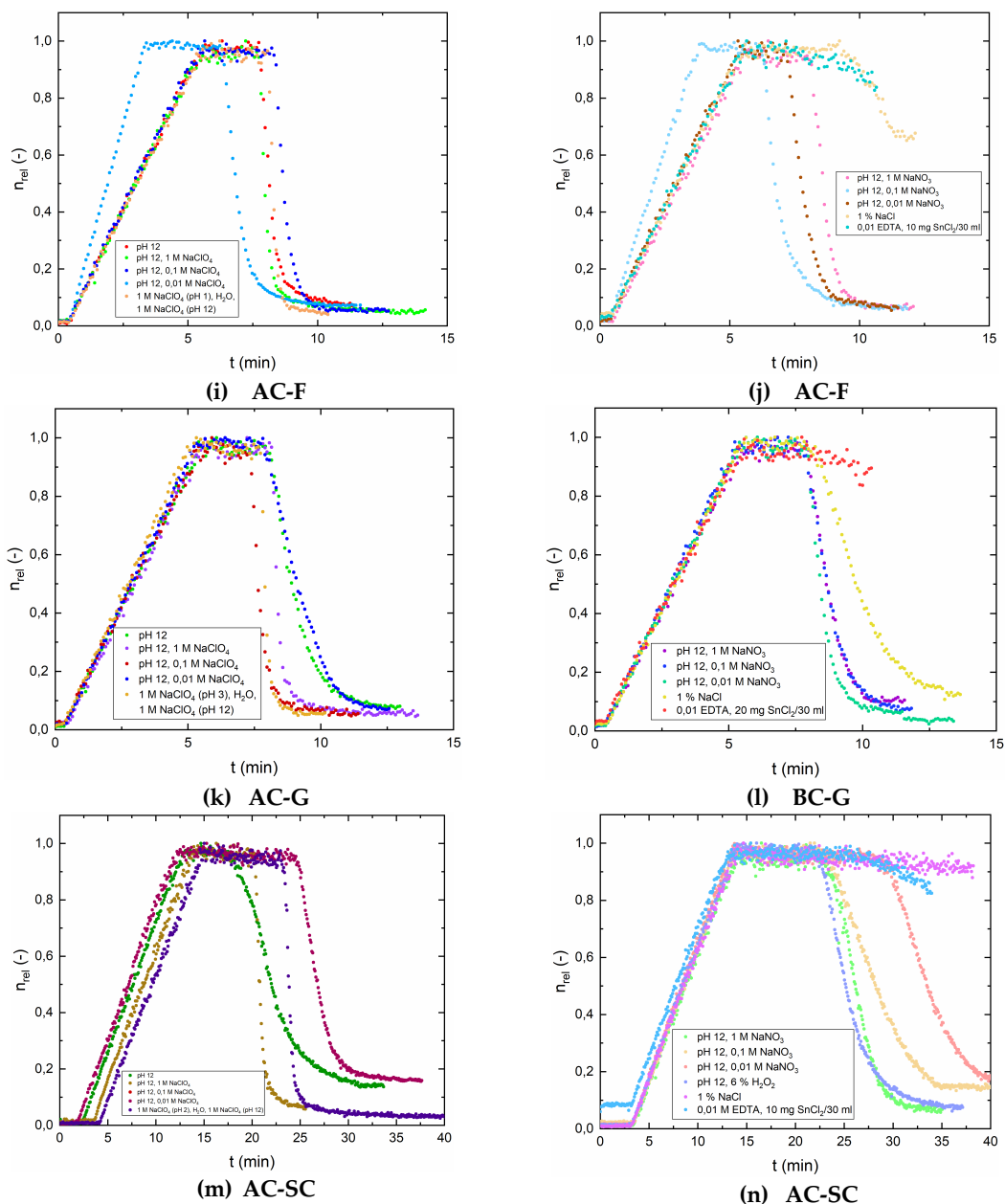


Najmenší vplyv na desorpciu  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  zo vzorky AC-A má 1 % NaCl, 6 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  (pH 12), roztok NaOH (pH 12) a  $0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  EDTA s 10 mg  $\text{SnCl}_2$ . Najväčší vplyv na desorpciu mal  $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{NaClO}_4$  a  $\text{NaNO}_3$ . Ako však z priebehov desorpcií vidieť, nie všetok  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  bol vymytý z kolóny. Po 40 minútach celkového času zostalo v kolóne okolo 43 % technécia ( $\text{NaClO}_4$ ) a 59 % technécia pri desorpcii s  $\text{NaNO}_3$ . Znovupoužiteľnosť tejto vzorky nie je možná. To neplatí pre vzorku AC-B, ktorá má iný priebeh desorpcie. Z Obr. 2.22(d) vidieť, že minimálny alebo žiaden vplyv na desorpciu mali  $0,1$  a  $0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{NaNO}_3$ , 1 % NaCl, 6 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  (pH 12) a  $0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  EDTA s 10 mg  $\text{SnCl}_2$ . Roztok  $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{NaNO}_3$ . Pre roztoky  $\text{NaClO}_4$  je situácia taká, že s ich rastúcou koncentráciou rastie i množstvo desorbovaného  $^{99m}\text{TcO}_4^-$ . Pre  $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{NaClO}_4$  po 35 minútach zostalo v kolóne približne 16 % beznosičového  $^{99m}\text{TcO}_4^-$ . Obdobné priebehy je možné pozorovať i pre vzorky AC-C a AC-E. Pri vzorke AC-E je značný vplyv prítomnosti NaCl (Obr. 2.22(h)). Za približne 20 minút desorpčná krivka klesla na asi 40 %. Z toho vyplýva, že ak by sa sorpcia uskutočňovala iba z fyziologického roztoku, množstvo sorbovaného  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  by bolo veľmi malé. Na Obr. 2.22(i) – (n) sú desorpcie pre vzorky AC-SC, AC-F a AC-G. U týchto vzoriek je možné pozorovať takmer identický priebeh pre roztoky  $\text{NaClO}_4$ , NaOH (pH 12). Navyše, je vidno že samotný proces desorpcie je rýchly, behom pár minút nastalo úplné vymytie  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  z kolón. Dá sa povedať že roztoky  $\text{NaNO}_3$  sú rovnako efektívne ako  $\text{NaClO}_4$ . Roztoky NaCl a EDTA nemali žiaden podporný vplyv na desorpciu  $^{99m}\text{TcO}_4^-$ .

Desorpciu  $\text{ReO}_4^-$  (s platnosťou i pre  $^{99m}\text{TcO}_4^-$ ) z povrchu BC pripraveného z bambusu uskutočnil Hu (2016). Použili  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  KOH, pričom z povrchu vzorky vymyli 97,1 % z celkového množstva renistanu. Rajec (2016) zo vzoriek BC pripravených zo záhradného odpadu dosiahol 91 % vymytie beznosičového  $^{99m}\text{TcO}_4^-$ .



Obr. 2.22 Dynamická sorpcia a desorpcia  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  na vzorkách AC.

Obr. 2.22-pokračovanie Dynamická sorpcia a desorpcia  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  na vzorkách AC.

### 2.2.3.2.2 PRIENIKOVÉ KRIVKY

Výsledky merania porezity  $\varepsilon$  a objemovej hmotnosti vzorky v kolóne  $\xi$  ako aj  $u$  sú uvedené v Tab. 2.20. Výsledky merania prienikových kriviek sú na Obr. 2.23. Grafy pre každú vzorku zahŕňajú závislosti relatívnych experimentálnych početností ( $n_{rel}$ ) od BV a pH, závislosti relatívnych experimentálnych ( $n_{rel}$ ) a teoretických ( $(n_{rel})_{teor}$ ) početností v závislosti od počtu voľných objemov ( $n_{pv}$ ). Na Obr. 2.24 sú závislosti sorpčných retardačných koeficientov ( $R_s$ ) od  $n_{pv}$ .

Z grafov prienikových kriviek vidno, že okrem AC-F a AC-SCi nebolo dosiahnutých 100 % relatívnej početnosti. Jedným z možných dôvodov je vysoký hmotnostný koeficient prenosu hmoty, ktorý závisí od koncentračného gradientu, rýchlosti prenosu hmoty, ZPH atď. Z toho vyplýva, že s najväčšou pravdepodobnosťou je to spôsobené pomalou rýchlosťou sorpcie. Pretože povrch týchto vzoriek je malý, množstvo pórov je malé, a teda počet aktívnych miest je malý.

**Tab. 2.20** Do kódu PNLRPa12.fm vložené hodnoty  $L$ ,  $u$ ,  $c(ReO_4^-)$ ,  $\varepsilon$ ,  $\xi$  a odhady parametrov  $k_f$ ,  $P_e$ ,  $n_f$ ,  $R_s$  dôležitých pre nelineárnu regresnú procedúru.

vzorka	$k_f$	$P_e$	$n_f$	$R_s$	$L$ (cm)	$u$ (cm·min <sup>-1</sup> )
AC-A	20	5	1	5	2,1	0,178
AC-Bi	100	1	1	5	2,1	0,178
AC-C	5	3	1	15	2,1	0,195
AC-E1	1	2	3	1	2,1	0,169
AC-E2	1	2	1	5	2,1	0,172
AC-F	3	1	1	5	2,1	0,196
AC-SC	20	20	1	1	2,1	0,188
AC-SCi	2	40	1	7	2,1	0,187
BC-A	100	5	1	100	2,1	0,185
BC-B	20	1	1	7	2,1	0,236
BC-C	100	2	1	50	2,1	0,214
BC-D	1	1	20	10	2,1	0,223

vzorka	$c(ReO_4^-)$ (mol·dm <sup>-3</sup> )	$\varepsilon$ (cm <sup>3</sup> ·cm <sup>-3</sup> )	$\xi$ (g·cm <sup>-3</sup> )
AC-A	1·10 <sup>-4</sup>	0,874	0,188
AC-Bi	1·10 <sup>-4</sup>	0,823	0,268
AC-C	1·10 <sup>-3</sup>	0,844	0,202
AC-E1	1·10 <sup>-4</sup>	0,928	0,156
AC-E2	5·10 <sup>-5</sup>	0,928	0,156
AC-F	1·10 <sup>-2</sup>	0,792	0,280
AC-SC	1·10 <sup>-2</sup>	0,843	0,236
AC-SCi	1·10 <sup>-2</sup>	0,847	0,229
BC-A	1·10 <sup>-3</sup>	0,877	0,351
BC-B	5·10 <sup>-4</sup>	0,672	0,326
BC-C	1·10 <sup>-4</sup>	0,744	0,431
BC-D	1·10 <sup>-4</sup>	0,752	0,323

I keď nebol dosiahnutý 100 % prienik u väčšiny vzoriek, na experimentálne výsledky sa môže aplikovať transportný model založený na doplnkovej chybovej funkcii. O tom vypovedajú modré body (model) oproti čiernym (experiment) v na pravej strane Obr. 2.23. O vhodnosti fitu hovorí kritérium  $WSOS/DF$  (rovnica (15) – (17)), ktoré vyhovuje podmienke, že jeho hodnota je  $\leq 20$  (Tab. 2.21). Z toho vyplýva, že použitý model korešponduje s experimentálnymi podmienkami. Hodnoty Pecletovho čísla  $P_e$ , ktoré charakterizujú prietok sú prijateľné (Tab. 2.21) a tým je zaťaženie kolóny

optimálne. Hodnoty sorpčných retardačných koeficientov  $R_s$  (Obr. 2.24) nie sú konštantné, pretože priebehy izoteriem sú nelineárne.

Zaujímavý je priebeh pH frakcií na Obr. 2.23(c) a (s). V týchto prípadoch nekleslo pH na hodnotu sorpčného roztoku 1 pre. Okrem sorpcie  $TcO_4^-$  dochádza k spotrebe  $H^+$  iónov, resp. až k alkalizácii frakcií na výstupe z kolón. Vzorka BC-B obsahuje  $MgCl_2$ , pričom  $Mg^{2+}$  tak i  $Cl^-$  hydrolyzujú významne za tvorby neutrálneho roztoku. Preto by sa dalo očakávať, že sorpčný roztok s pH 1 bude mať za následok rýchly pokles pH frakcií na výstupe z kolóny. Je to však práve naopak. pH veľmi rýchlo rastie a už v 2 BV je nad hodnotou 9,5. Musí teda existovať iný mechanizmus, ktorým dochádza buď to k spotrebe  $H^+$  iónov zo sorpčného roztoku, alebo k uvoľňovaniu  $OH^-$  iónov do roztoku na výstupe z kolóny. V ostatných prípadoch klesne pH na hodnotu sorpčného roztoku do 5 BV.

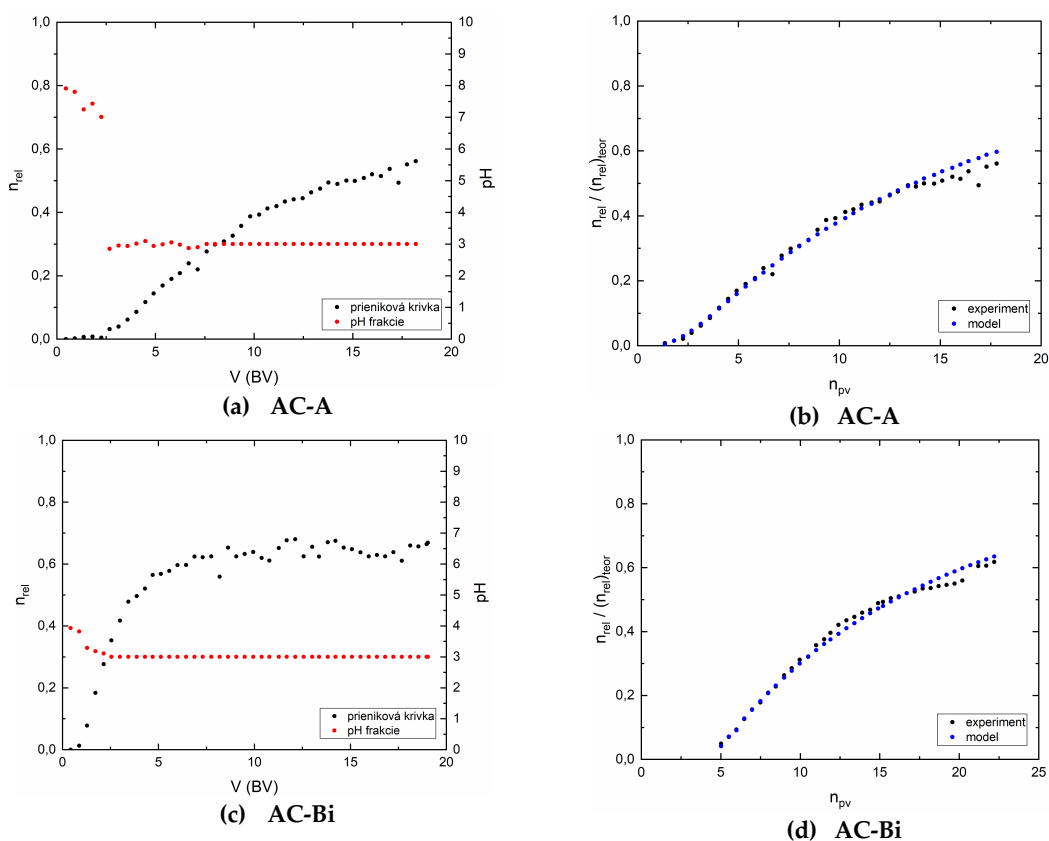
**Tab. 2.21** Vypočítané hodnoty hľadaných modelových parametrov a kritérium fitu.

	$k_F$	$P_e$	$n_F$
AC-A	$(5,86 \pm 0,18) \cdot 10^1$	$(181 \pm 2,03) \cdot 10^{-2}$	$(1010 \pm 3,26) \cdot 10^{-3}$
AC-Bi	$(5,98 \pm 0,19) \cdot 10^0$	$(16 \pm 0,12) \cdot 10^{-1}$	$(76,8 \pm 0,38) \cdot 10^{-2}$
AC-D	$(130 \pm 0,10) \cdot 10^0$	$(4,44 \pm 0,02) \cdot 10^0$	$1,09 \pm 4,06 \cdot 10^{-5}$
AC-E1	$(0,1 \pm 316) \cdot 10^0$	$(25 \pm 2,09) \cdot 10^{-1}$	$3,87 \pm 5,29 \cdot 10^4$
AC-E2	$(14,1 \pm 1,92) \cdot 10^{-1}$	$(92,7 \pm 2,56) \cdot 10^{-2}$	$(58,5 \pm 1,53) \cdot 10^{-2}$
AC-F	$(130 \pm 6) \cdot 10^{-2}$	$(46,7 \pm 2,17) \cdot 10^{-1}$	$(661 \pm 6,74) \cdot 10^{-3}$
AC-SC	$(22,4 \pm 0,54) \cdot 10^0$	$(9,54 \pm 0,15) \cdot 10^0$	$(964 \pm 4,29) \cdot 10^{-3}$
AC-SCi	$(20,1 \pm 0,03) \cdot 10^0$	$(25,9 \pm 0,03) \cdot 10^0$	$0,982 \pm 1,29 \cdot 10^{-4}$
BC-A	$(1,95 \pm 0,17) \cdot 10^1$	$(1,93 \pm 0,06) \cdot 10^0$	$(8,71 \pm 0,14) \cdot 10^{-1}$
BC-B	$(6,24 \pm 2,08) \cdot 10^{28}$	$(19,5 \pm 1,72) \cdot 10^{-2}$	$(965 \pm 3,31) \cdot 10^{-2}$
BC-C	$(215 \pm 1,16) \cdot 10^{-1}$	$(544 \pm 4,68) \cdot 10^{-2}$	$(946 \pm 0,67) \cdot 10^{-3}$
BC-D	$(5,69 \pm 0,53) \cdot 10^{-1}$	$(3,65 \pm 0,03) \cdot 10^{-1}$	$(6,41 \pm 0,11) \cdot 10^{-1}$
	$WSOS/DF$	$\chi^2$	$\sigma_i$
AC-A	2,04	71,4	0,1
AC-Bi	0,168	5,55	0,1
AC-C	0,586	34	0,1
AC-E1	1,48	39,8	0,1
AC-E2	0,205	7,79	0,1
AC-F	0,906	30,8	0,1
AC-SC	0,793	26,2	0,1
AC-SCi	4,83	111	0,1
BC-A	0,301	16	0,1
BC-B	0,627	23,8	0,1
BC-C	1,16	72,9	0,1
BC-D	0,004	1,53	0,1

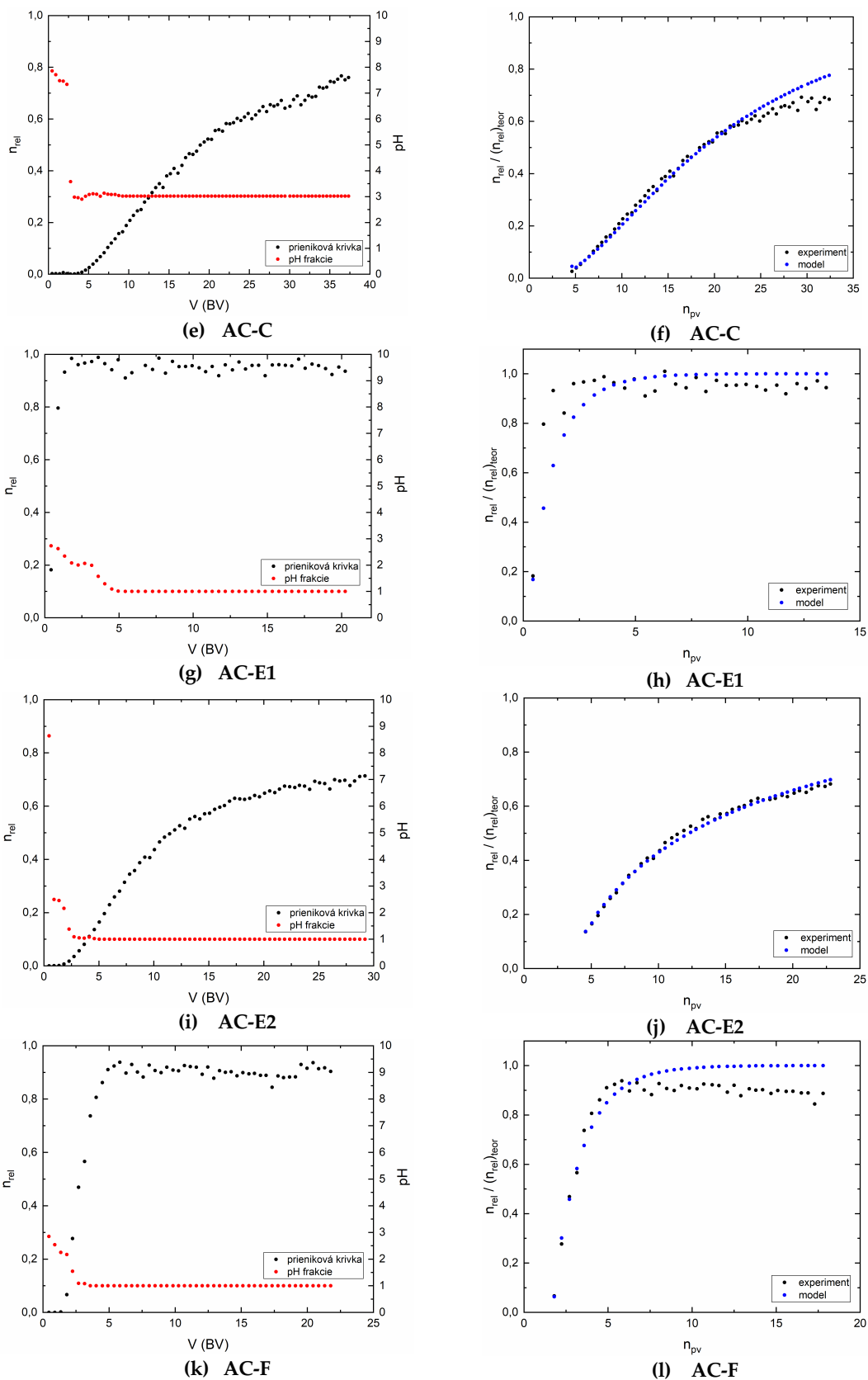
Ako vidno z Obr. 2.23(o), prienikovú krivku  $\text{TcO}_4^-$  (resp.  $\text{ReO}_4^-$ ) pre AC-SCi je možné považovať za symetrickú, preto pre ňu platia rovnice (45) – (47). Predtým je však potrebné dosadiť do týchto vzťahov voľný objem kolóny  $V_0$ , ktorý bol stanovený vážením. Hodnoty  $V_0$ ,  $V_{0.5}$ ,  $Q_v$  a  $Q_m$  sú v Tab. 2.22.

Tab. 2.22 Hodnoty objemov a kapacít.

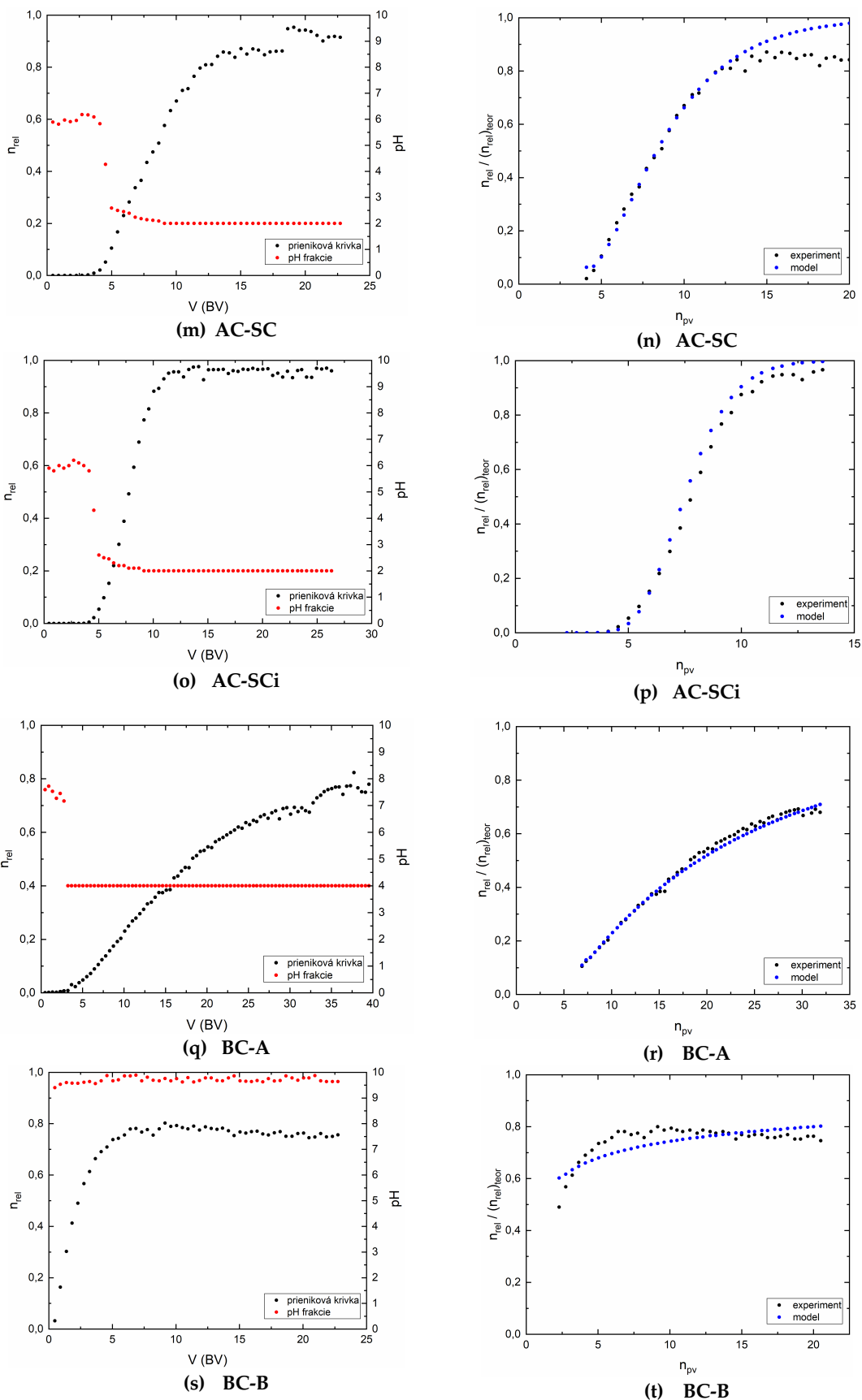
vzorka	$V_0$ [ml]	$V_{0.5}$ [ml]	$Q_v$ [mmol·ml <sup>-1</sup> ]	$Q_m$ [mmol·g <sup>-1</sup> ]	$Q_m$ [mg $\text{ReO}_4^-$ ·g <sup>-1</sup> ]
AC-A	0,8901	–	–	–	–
AC-Bi	0,7812	–	–	–	–
AC-C	0,9778	–	–	–	–
AC-E1	0,5866	–	–	–	–
AC-E2	0,4205	–	–	–	–
AC-F	1,0183	2,314	0,009	0,035	8,76
AC-SC	1,0258	–	–	–	–
AC-SCi	0,9824	3,243	0,017	0,074	18,51
BC-A	0,8605	–	–	–	–
BC-B	0,8064	–	–	–	–
BC-C	0,8686	–	–	–	–
BC-D	0,7686	–	–	–	–



Obr. 2.23 Vľavo: experimentálne prienikové krivky s hodnotami pH frakcií. Vpravo: prienikové krivky experimentálne a model.

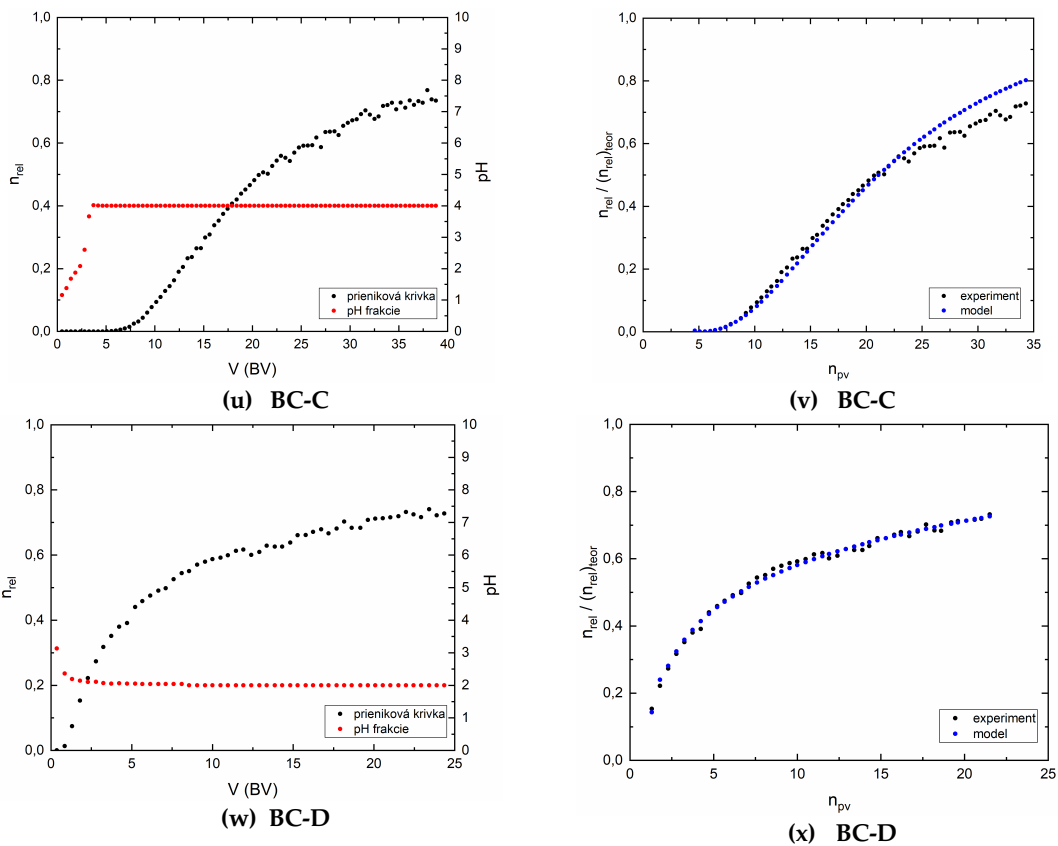


Obr. 2.23-pokračovanie Vľavo: experimentálne prienikové krivky s hodnotami pH frakcií. Vpravo: prienikové krivky experimentálne a model.

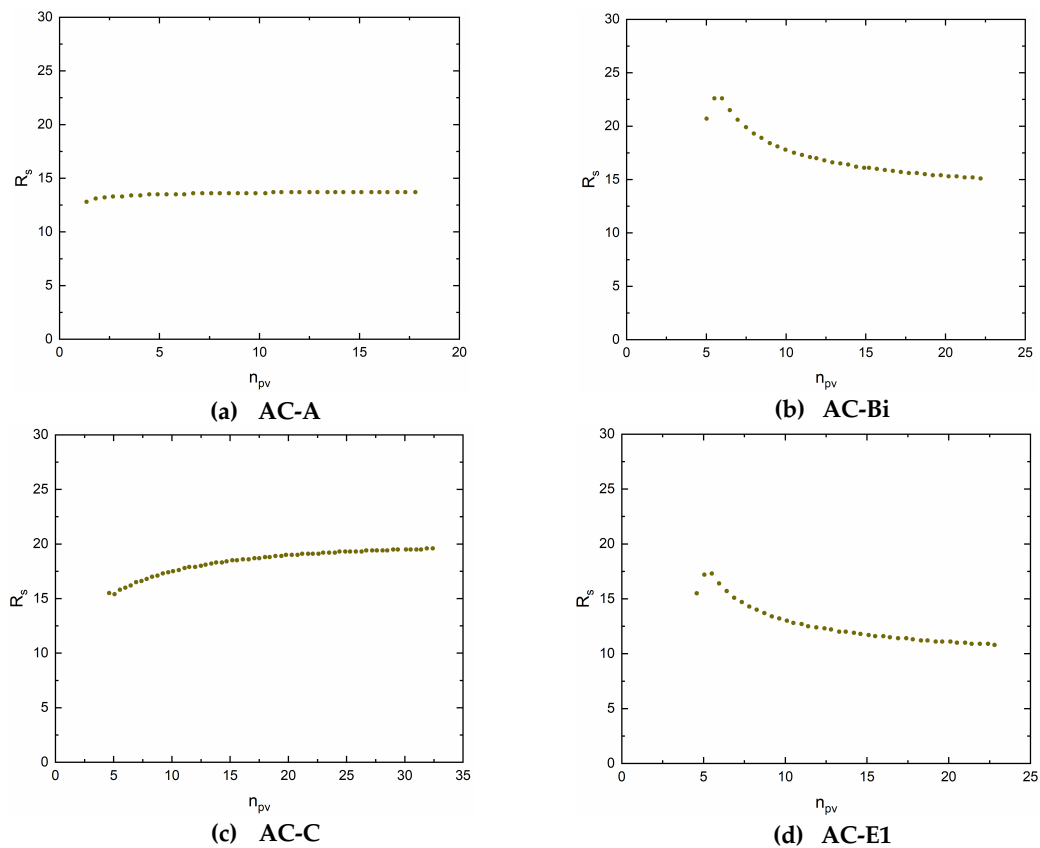


Obr. 2.23-pokračovanie Vľavo: experimentálne prienikové krivky s hodnotami pH frakcií. Vpravo: prienikové krivky experimentálne a model.

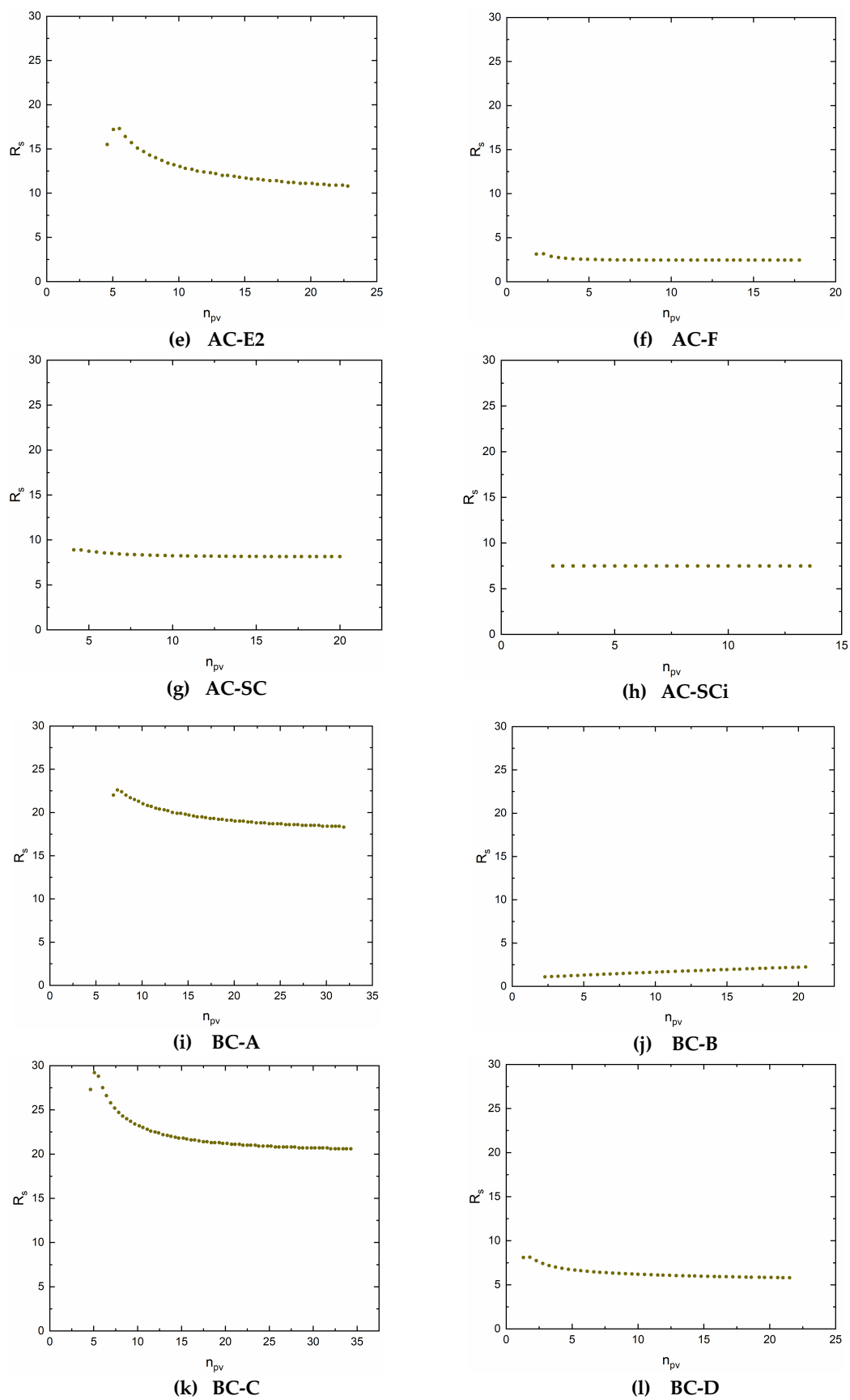




**Obr. 2.23-pokračovanie** Vľavo: experimentálne prienikové krivky s hodnotami pH frakcií. Vpravo: Prienikové krivky experimentálne a model.



**Obr. 2.24** Retardačné sorpčné koeficienty.



Obr. 2.24-pokračovanie Retardačné sorpčné koeficienty.

# 3 ZHRNUTIE A CELKOVÉ ZÁVERY

Hlavným cieľom tejto dizertačnej práce bolo preskúmanie sorpčných vlastností pripravených vzoriek aktivovaného uhlíka a vzoriek biouhlia. Tieto materiály, súhrnne označované ako pyrogenické uhlíkaté materiály sú ľahko pripraviteľné v rôznych variáciách, s čím súvisí ich nepreberné množstvo aplikácií. Pripravené vzorky aktivovaného uhlíka a vzorky biouhlia boli charakterizované metódami: fyzikálnou adsorpciou dusíka, elektrónovou mikroskopiou s vysokým rozlíšením, röntgenovou difrakčnou analýzou, röntgenfluorescenčnou analýzou, energiovo-disperznou röntgenovou spektroskopiou, infračervenou spektroskopiou a potenciometrickými titráciami. Sorpcia  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  bola skúmaná bez použitia nosiča alebo s použitím neizotopového nosiča  $\text{ReO}_4^-$ . Skúmal sa vplyv pH kvapalnej fázy, rovnovážny čas sorpcie, sorpčná konkurencia aniónov, vplyv množstva nosiča, vplyv konkurenčných iónov na sorpciu technecistanu v kolónovom usporiadaní a prienikové krivky. Nakoniec boli na výsledky potenciometrických titrácií a prienikových kriviek aplikované matematické modely. Niektoré výsledky boli publikované celkom v piatich recenzovaných prácach v impaktovaných časopisoch a sú súčasťou prílohy tejto práce.

⇒ Boli pripravené 4 vzorky aktivovaného uhlíka z vláknitej celulózy (AC-A až E). 3 vzorky aktivovaného uhlíka (AC-F,G a AC-SCi) boli získané fyzikálnou a chemickou úpravou komerčne dostupného granulovaného AC-SC. Príprava 4 vzoriek biouhlia je uvedená v práci Viglašová (2018b).

⇒ Niektoré vzorky AC charakterizované sorpciou  $\text{N}_2(l)$  vykazujú hysteréznú slučku, ktorej zodpovedajú makropórom. Hodnoty  $S_{\text{BET}}$  sú informatívne, kvôli záporným hodnotám  $C_{\text{BET}}$ . Výpovednú hodnotu majú veličiny získané aplikáciou metódy  $t$ -priamky. Sú to merný povrch mikro- a mezopórov, objem mikropórov a celkový objem. Najvyššiu hodnotu  $S_{\text{BET}}$  majú vzorky AC-B ( $759 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) a komerčná vzorka AC-SC ( $632 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ). Snímky z mikroskopov poskytli detailný pohľad na povrchy. Zaujímavá je nerovnomerná distribúcia častíc montmorillonitu na povrchu vzorky BC-D.

⇒ XRF spektroskopia ukázala prvky medzi Al a W, ktoré sú bežne identifikovateľné v materiáloch rastlinného pôvodu. XRD analýza poskytla očakávané píky daných chemických zlúčenín použitých pre modifikáciu a píky zodpovedajúce amorfnej štruktúre vzoriek. EDX odhalila prítomnosť ľahších prvkov, ktoré nie sú zistiteľné pomocou XRF. Boli to C, O a Mg.

⇒ IČ spektroskopiou boli nájdené vibračné pásy: –OH povrchové hydroxylové skupiny a chemisorbovaná voda, C=O karbonylové skupiny v ketónoch a karboxylových kyselinách, C=C valenčná vibrácia v anorganických kruhoch, C–H deformačná vibrácia v alkénoch, HC=CH deformačná vibrácia, C–O valenčná vibrácia v alkoholoch, –O– cyklické éterické skupiny, C–H vibrácia. Vo vzorke BC-D boli navyše nájdené valenčné vibrácie Si–O a deformačné vibrácie Si–O–Al.

⇒ Potenciometrické titrácie vzoriek AC a BC boli uskutočnené so zámerom nájsť náboj povrchu a vhodný povrchovo-komplexačný model. Náboj, ktorý existuje na povrchu vzoriek počas sorpcie  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  má kladný náboj a je ovplyvniteľný pH kvapalnej fázy. Bolo zistené, že sorpcia  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  na povrchu prebieha iónovou výmenou na protonizovaných funkčných skupinách typu  $\equiv\text{SOH}_2^+$  pri pH 3 a nižšie a je popísateľná modelom chemickej rovnováhy (CEM).

⇒ Skúmanie vplyvu pH kvapalnej fázy na sorpciu  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  ukázalo, že sorpcia prednostne prebieha v kyslej oblasti pH a desorpciu je možné očakávať v zásaditom pH. Čas, v ktorom sa dosahuje rovnováha sorpcie  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  je pre vzorky rôzna. Vo všeobecnosti je kratší pre vzorky AC než pre BC. Okrem vzorky AC-E je pre AC rovnováha dosiahnutá do 10 až 20 min. Pre BC je tento čas 2 h.

⇒ Konkurenčné sorpcie na povrchu vzoriek boli skúmané pre rôzne anióny. Najväčší vplyv na obsadenie aktívnych miest oproti  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  mali  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{HCOO}^-$ . Vplyv množstva nosiča v kvapalnej fáze bol preverený konštrukciou sorpčných izoteriem. Najvhodnejšou je Freundlichov model.

⇒ Úprava vzorky biouhlia BC-A montmorillonitom (BC-D) má za následok zvýšenie sorbovaného množstva  $^{99m}\text{TcO}_4^-$ . Preto je takýto kompozit resp. zmes BC alebo AC s montmorillonitom alebo bentonitom perspektívna pre záchyt ako kationových tak i aniónových foriem rádionuklidov v multibarérovom systéme hlbinného úložiska.

⇒ Desorpcia  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  z povrchu vzoriek bola skúmaná v kolónach. Prebieha buď s čistým roztokom NaOH (pH 12), účinnejšie 0,1 mol·dm<sup>-3</sup> roztokom NaClO<sub>4</sub> (pH 12).

⇒ Prienikové krivky u väčšiny vzoriek nedosiahli 100 %. Dôvodom je, že sorpcia  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  vďaka malému mernému povrchu je pomalá. Navyše vzhľadom ku krátkej dobe polpremeny  $^{99m}\text{Tc}$ , k malej rýchlosti toku sorpčného roztoku a vzhľadom na malý objem získavaných frakcií, nebolo možné uskutočniť v týchto prípadoch experiment do

prieniku 100 %. Navyiac bolo zistené že zvýšenie toku kvapalnej fázy nijak neprispieva k zrýchleniu sorpcie  $^{99m}\text{TcO}_4^-$ . Pre vzorky, ktoré dosiahli prieniku 100 % boli vypočítané praktické kapacity, pre AC-SCi:  $Q_v = 0,017 \text{ mmol}\cdot\text{ml}^{-1}$  a  $Q_m = 0,074 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ , pre AC-F:  $Q_v = 0,009 \text{ mmol}\cdot\text{ml}^{-1}$  a  $Q_m = 0,035 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ .

⇒ Úprava vzorky AC-SC ( $632 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) oxidačným činidlom (68 %  $\text{HNO}_3$ ) a redukčným činidlom (10 %  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) mala za následok zvýšenie merného povrchu. Pre oxidovanú formu to je hodnota  $644 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  (AC-E) a redukovanú  $942 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  (AC-F). V oboch prípadoch sorpcia prebieha v kyslej oblasti avšak oxidovaná forma vykazuje pomalší nárast sorbovaného množstva. O tom svedčia i prienikové krivky, kde sa na oxidovanej forme nedosiahovalo 100 %.

*V predloženej dizertačnej práci bola prezentovaná komplexná charakterizácia vybraných vzoriek pyrogenických uhlíkatých materiálov. Výsledky prispeli k identifikácii mechanizmu povrchovej komplexácie Tc(VII), ktorý bol popísaný teoretickým modelom.*

# ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

---

**A**

---

ABDELLAH WM, EL-AHWANY HI, EL-SHEIKH R. *Removal of Technetium (<sup>99</sup>Tc) from Aqueous Waste by Manganese Oxide Nanoparticles Loaded into Activated Carbon*. J Anal Sci, Methods Instrum **2020**, 10, 12-35. DOI 10.4236/jasmi.2020.101002.

AKHTAR A a SARMAH AK. *Novel biochar-concrete composites: Manufacturing, characterization and evaluation of the mechanical properties*. Sci Total Environ **2018**, 616–617, 408–416. DOI 10.1016/j.scitotenv.2017.10.319.

ANG KL, LI D, NIKOLOSKI AN. *The effectiveness of ion exchange resins in separating uranium and thorium from rare earth elements in acidic aqueous sulfate media. Part 1. Anionic and cationic resins*. Hydrometallurgy **2017**, 174, 147-155. DOI 10.1016/j.hydromet.2017.10.011.

ANGER HO. *Scintillation Camera*. Rev Sci Instrum **1958**, 29(1), 27. DOI 10.1063/1.1715998.

ASTM C1733. *Standard Test Method for Distribution Coefficients of Inorganic Species by the Batch Method*. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, **2010**. DOI 10.1520/C1733-20.

AWORN A, THIRAVETYAN P a NAKBANPOTE W. *Preparation and characteristics of agricultural waste activated carbon by physical activation having micro- and mesopores*. J Anal Appl Pyrolysis **2008**, 82(2), 279–285. DOI 10.1016/j.jaap.2008.04.007.

---

**B**

---

BAI S, TAN G, LI X, ZHAO Q, MENG Y, WANG Y, ZHANG Y a XIAO D. *Pumpkin-Derived Porous Carbon for Supercapacitors with High Performance*. Chem Asian J **2016**, 11, 1828-1836. DOI 10.1002/asia.201600303.

BAIYAN L, DONG X, WANG H, MA D, TAN K, JENSEN S, DEIBERT BJ, BUTLER J, CURE J, SHI Z, THONHAUSER T, CHABAL YJ, HAN Y a LI J. *Capture of organic iodides from nuclear waste by metal-organic framework-based molecular traps*. Nat Commun **2017**, 8(1) 458. DOI 10.1038/s41467-017-00526-3.



BART H-J a VON GEMMINGEN U. *Adsorption*. In: Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 7. Ed, 552-620. Wiley Online Library, **2016**. ISBN 978-3-527-32943-4.

BATISTA EMCC, SHULTZ J, MATOS TTS, FORNARI MR, FERREIRA TM, SZPOGANICZ B, DE FREITAS RA, MANGRICH AS. *Effect of surface and porosity of biochar on water holding capacity aiming indirectly at preservation of the Amazon biome*. Sci Rep **2018**, 8, 10677. DOI 10.1038/s41598-018-28794-z.

BEAR J. *Dynamics of Fluids in Porous Media*. Environmental sciences research report Policy Sciences Book Series. American Elsevier Publishing Company, **1972**. ISBN 9780444001146.

BOND GR. *The role of activated charcoal and gastric emptying in gastrointestinal decontamination: a state-of-the-art review*. Ann Emerg Med **2002**, 39(3), 273–286. DOI 10.1067/mem.2002.122058.

BOTTANI EJ a TASCÓN JMD. *Adsorption by Carbon*. Elsevier, **2011**. ISBN 9780080559421.

BOYD RE. *Technetium-99m generators – the available options*. Int J Appl Radiat Isot **1982**, 33(10), 801–809. DOI 10.1016/0020-708X(82)90121-1.

BROUČEK S a JEŘÁBEK R. *Lidová kultura: národopisná encyklopedie Čech, Moravy a Slezska*. Zvazek 3. Mladá fronta, **2007**. ISBN 9788020417138.

BROWN R, DEL CAMPO B, BOATENG AA, AGRCIA-PEREZ M a MASEK O. *Fundamentals of biochar production*. In: Biochar for Environmental Management : Science, Technology and Implementation. Lehmann J, Joseph S Editors, Routledge: Oxford, UK, **2015**. ISBN 978-0415704151.

BUDI E, UMIATIN, NASBEY H, BINTORO RA, WULANDARI F a ERLINA. *Activated coconut shell charcoal carbon using chemical-physical activation*. In: AIP Conference Proceedings 1712. Melville USA: AIP Publishing, **2016**. 050003. DOI 10.1063/1.4941886.

BUCZEK B. *Properties of active carbon with various particle shapes obtained in char-steam reaction*. Chem Process Eng **2012**, 33(3), 335–344. DOI 10.2478/v10176-012-0030-1.

CALAHORRO CV, GARCIA AM, GARCIA AB a SERRANO VG. *Study of sulfur introduction in activated carbon*. Carbon **1990**, 28(2-3), 321–335. DOI 10.1016/0008-6223(90)90006-K.

ČERNÝ R a ROVNANÍKOVÁ P. *Transport Processes in Concrete*. London: Spon Press, **2002**. ISBN 0-415-24264-9.

CHAKRAVARTY R, DASH A a PILLAI MRA. *Electrochemical Separation is an Attractive Strategy for Development of Radionuclide Generators for Medical Applications*. Curr Radiopharm **2012**, 5, 271–287. DOI 10.2174/1874471011205030271.

CHEREMSKOY PG *Metody issledovaniya poristosti tverdykh tel (Methods for Studying Porosity of Solids)*. Moskva: Energoatomizdat, **1985**.

CHOI B, KIM C, YANG S, LEE S, KIM M, BYUN S a JUNG G. *Effective components on explosive combustion characteristics of wood charcoals*. Energy **2020**, 197, 117206. DOI 10.1016/j.energy.2020.117206.

CHOWDHURY ZZ, KARIM MZ, ASHRAF MA a KHALID K. *Influence of Carbonization Temperature on Physicochemical Properties of Biochar derived from Slow Pyrolysis of Durian Wood (Durio zibethinus) Sawdust*. Bioresources **2016**, 11(2), 3356-3372. DOI 10.15376/biores.11.2.3356-3372.

CRITTENDEN B a THOMAS WJ. *Adsorption Technology and Design*. Elsevier, **1998**. ISBN 9780080489971.

CZAJCZYŃSKA D, ANGUILANO L, GHAZAL H, KRZYŹYŃSKA R, REYNOLDS AJ, SPENCER N a JOUHARA H. *Potential of pyrolysis processes in the waste management sector*. Therm Sci Eng Prog **2017**, 3, 171-197. DOI 10.1016/j.tsep.2017.06.003.

ČSN EN 12457-2 (838005) *Charakterizace odpadů - Vyluhování - Ověřovací zkouška vyluhovatelnosti zrnitých odpadů a kalů - Část 2: Jednostupňová vsádková zkouška při poměru kapalné a pevné fáze 10 l/kg pro materiály se zrnitostí menší než 4 mm (bez zmenšení velikosti částic, nebo s ním)*. **2003**.

---

*D*

---

DA PAIXÃO CANSADO IP, RAMIRO BELO C a MIRA MOURÃO PA. *Pesticides abatement using activated carbon produced from a mixture of synthetic polymers by chemical activation with KOH and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>*. *Environ Nanotechnol Monit Manage* **2019**, 12, 100261. DOI 10.1016/j.enmm.2019.100261.

DALALI N, GHANBARI M, YAMINI Y, FATEH B a AGRAWAL YK. *Liquid-liquid extraction of ultra trace amounts of technetium produced by <sup>100</sup>Mo(p,2n)<sup>99m</sup>Tc nuclear reaction in cyclotron*. *Indian J Chem* **2007**, 46A(10), 1615–1617. ISSN 0376-4710.

DEMIRAL H a DEMIRAL I. *Surface properties of activated carbon prepared from wastes*. *Surf Interface Anal* **2008**, 40, 612-615. DOI 10.1002/sia.2716.

DING M, CHEN L, XU Y, CHEN B, DING J, WU R, HUANG C, HE Y, JIN Y, XIA C. *Efficient capture of Tc/Re(VII,IV) by a viologen-based organic polymer containing tetraaza macrocycles*. *Chem Eng J* **2020**, 380, 122581. DOI 10.1016/j.cej.2019.122581.

DOMANOV VP. *Thermochromatographic isolation of Os, Ru, Re, and Tc radioisotopes in the form of lower oxides*. *Radiochemistry* **2002**, 44(2), 109–113. DOI 10.1023/A:101960280.

DRAVKOV BD, ČERMÁK JJ, ŠEFARA M, JANKŮ J. *Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective*. *Cent Eur J Chem* **2007**, 5(2), 385-395. DOI 10.2478/s11532-007-0017-9.

DUBININ MM. *Micropore structures of charcoal adsorbents. 1. A general characterization of micro- and supermicropores in the fissure model*. *Bull Acad Sci USSR, Div Chem Sci (Engl Transl)* **1979**, 28(8), 1560–1564. DOI 10.1007/BF00950967.

DVOŘÁK L, LEDVINKA M, SOBOTKA M. *Famulus 3.5. Softvér*. Karlova Univerzita, Praha, **1993**.

---

*E*

---

EFTEKHAR B, SKINI M, SHAMOHAMMADI M, GHAFARIPOUR J a NILCHIAN F. *The Effectiveness of Home Water Purification Systems on the Amount of Fluoride in Drinking Water*. *J Dent (Shiraz)* **2015**, 16(3), 278–281. PMID 26535409.

ENGHAG P. *Encyclopedia of the Elements: Technical Data – History – Processing – Applications*. John Wiley & Sons, **2008**. s. 649–650. ISBN 978-3-527-30666-4.

Environmental Protection Agency (EPA). *UNDARESTANDING VARIATION IN PARTITION COEFFICIENT,  $K_d$ , VALUES. Volume I: The  $K_d$  Model, Methods of Measurement, and Application of Chemical Reaction Codes*. Office of Air and Radiation. United States Environmental Protection Agency, **1999**. EPA 402-R-99-004A.

EVERETT DH. *Manual of Symbol and Terminology for Physicochemical Quantities and Units. Appendix II. Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. Part I*. Pure Appl Chem **1972**, 31(4), 579–638. DOI 10.1351/pac197231040577.

## F

---

FAN Q, ZHAO Y, YU X, SONG Y, ZHANG W a YUN S. *Physical properties of a novel microporous carbon material*. Diamond Relat Mater **2020**, 106, 107831. DOI 10.1016/j.diamond.2020.107831.

DE FELICE P, JEROME S a PETRUCCI A. *Practical implementation of ISO 11929: 2010*. Appl Radiat Isot **2017**, 126, 256-262. DOI 10.1016/j.apradiso.2017.02.004.

FIDEL RB, LAIRD DA a SPOKAS KA. *Sorption of ammonium and nitrate to biochars is electrostatic and pH-dependent*. Sci Rep **2018**, 8, 17627. DOI 10.1038/s41598-018-35534-w.

FIGUEIREDO JL a PEREIRA MFR. *The role of surface chemistry in catalysis with carbons*. Catal Today **2010**, 150(1-2), 2–7. DOI 10.1016/j.cattod.2009.04.010.

FILIPSKÁ H a ŠTAMBERG K. *Sorption of Cs(I) and Sr(II) on a mixture of bentonite and magnetite using SCM + IExM: A parametric study*. J Radioanal Nucl Chem **2006**, 270, 531-542. DOI 10.1007/s10967-006-0459-0.

FILIPSKÁ H a ŠTAMBERG K. *Mathematical modelling of a Cs (I)-Sr (II)-bentonite-magnetite sorption sytem, simulating the processes taking place in a deep geological repository*. Acta Polytech **2005**, 45(5), 11-18. DOI 10.14311/758.

FILYANIN AT, TSIVADE AYU, FILYANIN OA, AVETISYAN AE, ZYKOV MP, KODINA GE, MALYSHEVA AO, ROMANOVSKY VN, TKACHUK DA a ZVEREV AV. *Radiochemical Technology for Production of Preparations of Technetium-99m on Extraction Centrifugal Semi-Countercurrent Generator*. J Nucl Med Radiol Radiat Ther **2017**, 2, 007. DOI 10.24966/NMRR-7419/100007.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED STATES (FAO). *Industrial Charcoal Making*. www.fao.org [online] Rome, Italy, **1985** [cit. 2020-05-10]. Dostupné z: <http://www.fao.org/docrep/x5555e/x5555e00.htm>.

FRIŠTÁK V, MICHÁLEKOVÁ-RICHVEISOVÁ B, VIGLAŠOVÁ E, ĎURIŠKA L, GALAMBOŠ M, MORENO-JIMENÉZ E, PIPÍŠKA M a SOJA G. *Sorption separation of Eu and As from single-component systems by Fe-modified biochar: Kinetic and equilibrium study*. J Iran Chem Soc **2017**, 14(3), 521–530. DOI 10.1007/s13738-016-1000-1.

FRIŠTÁK V, PIPÍŠKA M, HUBEŇÁK M, KADLEČÍKOVÁ M, GALAMBOŠ M, SOJA G. *Pyrogenic Materials-Induced Immobilization of Eu in Aquatic and Soil Systems: Comparative Study*. Water, Air, Soil Pollut **2018**, 229:146. DOI 10.1007/s11270-018-3800-7.

FUJII Y, MARUYAMA M, CONG NT a OKADA S. *Pentadiamond: A Hard Carbon Allotrope of a Pentagonal Network of  $sp^2$  and  $sp^3$  C Atoms*. Phys Rev Lett **2020**, 125(1), 016001. DOI 10.1103/PhysRevLett.125.016001.

## G

---

GEO-SLOPE. *1D Verification Examples*. GEO-SLOPE International Ltd., Calgary, Alberta, Canada. PDF dokument. [cit. 2020-07-22]. Dostupné z: <http://downloads.geo-slope.com/geostudioresources/examples/7/1D%20Verification%20Examples.pdf>.

GARIMELLA VSR a COLOMBETTI LG. *Radiotracer for Medical Applications*. Volume I. CRC Press, Tylor & Francis Group, **2019**. ISBN 9781000013153.

GERLACH H a SCHMIDT H-P. *Biochar in poultry farming*. The Biochar Journal, Arbaz, Switzerland, **2014**. ISSN 2297-1114.

GLASER B, BLASHOV E, HAUMAIER L, GUGGENBERGER G a ZECH W. *Black carbon in density fractions of anthropogenic soils of the Brazilian Amazon region*. *Org Geochem* **2000**, 31(7-8), 669–678. DOI 10.1016/S0146-6380(00)00044-9.

GLASER B, HAUMAIER L, GUGGENBERGER G a ZECH W. *The 'Terra Preta' phenomenon: a model for sustainable agriculture in the humid tropics*. *Naturwissenschaften* **2001**, 88, 37–41. DOI 10.1007/s00114000019.

GLASER B, LEHMANN J a ZECH W. *Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal - a review*. *Biol Fertil Soils* **2002**, 35(4), 219–230. DOI 10.1007/s00374-002-0466-4.

GLASSMAN I, YETTER RA a GLUMAC NG. *Combustion*. Academic Press, **2014**. ISBN 9780124115552.

GONZÁLEZ-GARCÍA P. *Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications*. *Renewable Sustainable Energy Rev* **2018**, 82(1), 1393–1414. DOI 10.1016/j.rser.2017.04.117.

GOUD P. *Medical isotope shortage reaches crisis level*. *Nature* **2009**, 460, 312–313. DOI 10.1038/460312a.

GUMIELA M, DUDEK J a BILEWICZ A. *New precipitation method for isolation  $^{99m}\text{Tc}$  from irradiated  $^{100}\text{Mo}$* . *J Radioanal Nucl Chem* **2016**, 310(3), 1061–1067. DOI 10.1007/s10967-016-4967-2.

GUO Y a YU X. *Characterizing the surface charge of clay minerals with Atomic Force Microscope (AFM)*. *AIMS Mater Sci* **2017**, 4, 582–593, DOI 10.3934/matensci.2017.3.582.

GUO Z, SHAMS M, ZHU C, SHI Q, TIAN Y, ENGELHARD MH, DU D, CHOWDHURY I a LIN Y. *Electrically Switched Ion Exchange Based on Carbon-Polypyrrole Composite Smart Materials for the Removal of  $\text{ReO}_4^-$  from Aqueous Solutions*. *Environ Sci Technol* **2019**, 53(5), 2612-2617. DOI 10.1021/acs.est.8b04789.

GUPTA S a KUA HW. *Factors determining the potential of biochar as a carbon capturing and sequestering construction material: Critical review*. J Mater Civ Eng **2017**, 29(9), 04017086. DOI 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001924.

---

## H

---

HALLABA E, EL-ASRAG HA a KURZE O. *On the sublimation of  $^{99m}\text{Tc}$  in neutron irradiated molybdenum trioxide and its application to separation*. Isotopenpraxis **1975**, 11(8), 290–292. DOI 10.1080/10256017508543805.

HANRAHAN G. *Modelling of Pollutants in Complex Environmental Systems*, Volume 1, Chapter 6.3.1 The linear  $K_d$  model, s. 155. ILM Publications, **2009**. ISBN 9781906799007.

HAYASHI J, KAZEHAHA A, MUROYAMA K a WATKINSON AP. *Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation*. Carbon **2000**, 38(13), 1873–1878. DOI 10.1016/S0008-6223(00)00027-0.

HELLMAN H, LAITINEN RS, KAILA L, JALONEN J, HIETAPELTO V, JOKELA J, SARPOLA J, SARPOLA A a RÄMÖ J. *Identification of hydrolysis products of  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  by ESI-MS*. J Mass Spectrom **2006**, 41, 1421-1429. DOI 10.1002/jms.1107.

HIGMAN C. *Combustion Engineering issues for Solid Fuel Systems. Chapter 11 – Gasification*. Academic Press, **2008**. s. 423-468. ISBN 9780123736116. DOI 10.1016/B978-0-12-373611-6.00011-2.

HU M, JIANG B, WU H, ZHANG J a CHEN X. *Bamboo (*Acidosasa edulis*) shoot shell biochar: Its potential isolation and mechanism to perhenate as a chemical surrogate for pertechnetate*. J Environ Radioact **2016**, 165, 39-46. DOI 10.1016/j.jenvrad.2016.09.004.

HU H, SUN L, GAO Y, WANG T, HUANG Y, LV C, ZHANG Y-F, HUANG Q, CHEN X a WU H. *Synthesis of ZnO nanoparticle-anchored biochar composites for the selective removal of perhenate, a surrogate for pertechnetate, from radioactive effluents*. J Hazard Mater **2020**, 287, 121670. DOI 10.1016/j.jhazmat.2019.121670.

HU Z a SIRINIVASAN MP. *Preparation of high-surface-area activated carbons from coconut shell*. *Microporous Mesoporous Mater* **1999**, 27(1), 11-18. DOI 10.1016/S1387-1811(98)00183-8.

HUDEČ P. *Textúra tuhých látok. Charakterizácia adsorbentov a katalyzátorov fyzikálnou adsorpciou dusíka*. Slovenská technická Univerzita v Bratislave, **2012**. ISBN 987-80-227-3698-5.

HUININK HP a ZAHN D. *Elucidating water dynamics in MgCl<sub>2</sub> hydrates from molecular dynamics simulation*. *Solid State Sci* **2017**, 69, 64-70. DOI 10.1016/j.solidstate sciences.2017.05.011.

HUGGINS T, WANG H, KEARNS J, JENKINS P a REN ZJ. *Biochar as a sustainable electrode material for electricity production in microbial fuel cells*. *Bioresour Technol* **2014**, 157, 114–119. DOI 10.1016/j.biortech.2014.01.058.

---

I

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA). *Production technologies for molybden-99 and technetium-99m*. IAEA, Vienna, **1999**. IAEA-TECDOC-1065. ISSN 1011-4289.

IQBAL M a EJAZ M. *Solvent extraction of technetium(VII) by 4-(5-nonyl)pyridine and its separation from uranium and some fission products*. *J Radioanal Nucl Chem* **1974**, 23(1-2), 51–62. DOI 10.1007/BF02514344.

---

I

JANG J, USEKA M, TATENUMA K, TSUGUCHI A, SEKIMOTO S a OHTSUKI T. *Photonuclear production of Mo-99/Tc-99m using molybdenum trioxide and activated carbon*. 2017 Mo-99 Topical Meeting, September 10–13, **2017**, Montreal, QC Canada. [cit. 2020-07-10]. Dostupné z: <https://mo99.ne.anl.gov/2017/pdfs/presentations/S9-P3%20Jang%20Presentation.pdf>.

JARAMILLO J, GOMEZ-SERRANO V a ALVAREZ PM. *Enhanced adsorption of metal ions onto functionalized granular activated carbons prepared from cherry stones*. *J Hazard Mater* **2009**, 161(2-3), 670–676. DOI 10.1016/j.jhazmat.2008.04.009.



JIAO X, QIU Y, ZHANG L a ZHANG X. *Comparison of the characteristic properties of reduced graphene oxides synthesized from natural graphites with different graphitization degrees.* RSC Adv **2017**, 7, 52337-52344. DOI 10.1039/C7RA10809E.

JIN H, WANG X, GU Z a POLIN J. *Carbon materials from high ash biochar for supercapacitor and improvement of capacitance with HNO<sub>3</sub> surface oxidation.* J Power Sources **2013**, 236, 285–292. DOI 10.1016/j.jpowsour.2013.02.088.

JOSEPH S, DUOG P, DAWSON K, MITCHELL DR, RAWAL A, JAMES H, TAHERYMOOSAVI S, VAN ZWIETEN L, JOSHUA R a DONNE S. *Feeding biochar to cows: An innovative solution for improving soil fertility and farm productivity.* Pedosphere **2015**, 25(5), 666–679. DOI 10.1016/S1002-0160(15)30047-3.

JOUHARA H, AHMAD D, VAN DEN BOOGAERT I, KATSOU E, SIMONS S a SPENCER N. *Pyrolysis of domestic based feedstock at temperatures up to 300 °C.* Therm Sci Eng Prog **2018**, 5, 117-143. DOI 10.1016/j.tsep.2017.11.007.

## K

KALTSCHMITT M, HARTMANN H, HOFBAUER H. *Energie aus Biomasse-Grundlagen, Techniken und Verfahren.* Heidelberg: Springer, **2009**. ISBN 978-3-540-85095-3.

KAMENÍK J. *Studium separace aktinoidů pomocí kompozitních materiálů na bázi CMPO.* Dizertační práce. FJFI ČVUT, **2008**.

KARPELES A a PALCOS MC. *Obtención de Generadores de Tc-99m.* Buenos Aires: Comision Nacional de Energia Atomica, **1970**. CNEA-267. [cit. 2020-10-08]. Dostupné z: [https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/02/004/2004475.pdf](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/02/004/2004475.pdf).

KHALEEL NAINA MOHAMMED MMS, ARUN MITHERAN G, BHUVNESH KUMAR R a KIRUBASANKAR K. *Implantable Bio Artificial Kidney Fused With Activated Carbon and HEMO-Filter.* Int J Innov Res in Sci Eng Technol **2016**, 5(3), 4113–4121. DOI 10.15680/IJIRSET.2016.0503217.

KIES MW a DAVIS PL. *A New Procedure for Fractionation of Mixtures by Solvent Distribution.* J Biol Chem **1951**, 189(2), 637–650. PMID 14832281.

KODIKARA J, BARBOUR LS a FREDLUND DG. *Changes in Clay Structure and Behaviour Due to Wetting and Drying*. In: 8th Australian-New Zealand Conference on Geomechanics, Hobart: proceedings / edited by Nihal Vitharana and Randal Colman. Australian Geomechanics. Australia-New Zealand Conference on Geomechanics **1999**. ISBN 1864450029.

KOSTAS ET, DURÁN-JIMÉNEZ G, SHEPHERD BJ, NEREDITH W, STEVENS LA, WILLIAMS OSA, LYE GJ a ROBINSON JP. *Microwave pyrolysis of olive pomace for bio-oil and bio-char production*. Chem Eng J **2020**, 387, 123404. DOI 10.1016/j.cej.2019.123404.

KROUPOVÁ H a ŠTAMBERG K. *Experimental study and mathematical modelling of Cs(I) and Sr(II) sorption on bentonite as barrier material in deep geological repository*. Acta Geodyn Geomater **2005**, 2(2), 79-86.

KWIATKOWSKI M a KALDERIS D. *A complementary analysis of the porous structure of biochars obtained from biomass*. Carbon Lett **2020**, 30, 325-329. DOI 10.1007/s42823-019-00101-4.

---

## L

LANGMUIR I. *The constitution and fundamental properties of solids and liquids*. Part I. solids. J Am Chem Soc **1916**, 38, 2221-2295. DOI 10.1021/ja02268a002.

LANGMUIR I. *The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum*. J Am Chem Soc **1918**, 40(9), 1361-1403. DOI 10.1021/ja02242a004.

LEBEDA O, VAN LIER EJ, ŠTURSA J, RÁLIŠ J a ZYUZIN A. *Assessment of radionuclidic impurities in cyclotron produced <sup>99m</sup>Tc*. Nucl Med Biol **2012**, 39(8), 1286-1291. DOI 10.1016/j.nucmedbio.2012.06.009.

LEGROURI K, KHOUYA E, EZZINE M, HANNACHE H, DENOYEL R, PALLIER R a NASLAIN R. *Production of activated carbon from a new precursor molasses by activation with sulphuric acid*. J Hazard Mater **2005**, 118(1-3), 259-263. DOI 10.1016/j.jhazmat.2004.11.004.

LEHMANN J a JOSEPH S. *Biochar for Environmental Management: Science, Technology and Implementation*. 2<sup>nd</sup> Edition. Taylor & Francis, **2015**. ISBN 9780415704151.

LI D, KAPLAN DI, KNOX AS, CARPSE KP a DIPRETE DP. *Aqueous  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{129}\text{I}$  and  $^{137}\text{Cs}$  removal from contaminated groundwater and sediments using highly effective low-cost sorbents.* J Environ Radioact **2014**, 136, 56–63. DOI 10.1016/j.jenvrad.2014.05.010.

LI D, SEAMAN JC, KAPLAN DI, HEALD SM a SUN C. *Pertechnetate ( $\text{TcO}_4^-$ ) sequestration from groundwater by cost-effective organoclays and granular activated carbon under oxic environmental conditions.* Chem Eng J **2019**, 360, 1-9. DOI <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.146>.

LINGLING Q, XU T, ZHAOFENG W a XINSHAN P. *Pore characterization of different types of coal from coal and gas outburst disaster sites using low temperature nitrogen adsorption approach.* Int J Min Sci Technol **2017**, 27, 371-377. DOI 10.1016/j.ijmst.2017.01.005.

LIU J, GAIKWARD R, HANDE A, DAS S a THUNDAT T. *Mapping and quantifying surface charges on clay nanoparticles.* Langmuir **2015a**, 31, 10469–10476. DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b02859.

LIU X, LU X, SPRINK M, CHENG J, MEIJER EJ, WANG R. *Acidity of edge surface sites of montmorillonite and kaolinite.* Geochim Cosmochim Acta **2013**, 117, 180–190, DOI: 10.1016/j.gca.2013.04.008.

LIU Y, He Z a UCHIMIY M. *Comparison of Biochar Formation from Various Agricultural By-Products Using FTIR Spectroscopy.* Mod Appl Sci **2015b**, 9(4), 246-253. DOI 10.5539/mas.v9n4p246.

LONG L, XUE Y, HU X a ZHU Y. *Study on the influence of surface potential on the nitrate adsorption capacity of metal modified biochar.* Environ Sci Pollut Res **2019**, 26, 3065–3074. DOI 10.1007/s11356-018-3815-z.

LUČANÍKOVÁ M, KUČERA J a ŠEBESTA. *New extraction chromatographic material for rhenium separation.* J Radioanal Nucl Chem **2008**, 277(3), 479-485. DOI 10.1007/s10967-007-7153-8.

LUJANIENĚ G, BENEŠ P, ŠTAMBERG K a ŠČIGLO T. *Kinetics of plutonium and americium sorption to natural clay*. J Environ Radioact **2011**, 108, 41-49. DOI 10.1016/j.jenvrad.2011.07.012

LUTZENKIRCHEN J. *Surface Complexation Modelling*. Volume 11, 1st Edition, Academic Press, **2006**. ISBN 9780123725721.

LUYCKX M, HAUSMAN J-F, LUTTS S a GUERRIERO G. *Silicon and Plants: Current Knowledge and Technological Perspectives*. Front Plant Sci **2017**, 8, 411. DOI 10.3389/fpls.2017.00411.

---

## M

---

MACÁŠEK F a DANIHLÍK A. *Solvent Extraction enhanced Microfiltration of Strontium and Technetium with Di-2-ethylhexylphosphoric Acid and quarternary Ammonium Salts*. Solv Extr Ion Exch **1998**, 16(2), 587-596. DOI 10.1080/07366299808934541.

MAGILL J, DREHER R a SÓTI ZS. *Karlsruher Nuklidkarte*. Karlsruhe: Nucleonica GmbH, ©**2018**. 10<sup>th</sup> Edition. ISBN 978-3-943868-54-8.

MAITI M a LAHIRI S. *Separation of <sup>99</sup>Mo and <sup>99m</sup>Tc by liquid-liquid extraction using trioctylamine as extractant*. J Radioanal Nucl Chem **2010**, 283, 661-663. DOI 10.1007/s10967-009-0403-1.

MAKAROV AV, SAFONOV AV, KONEVNIK YUV, TERIN YUA, MASLAKOV KI, TETERIN AYU, KARASEVA YAYU, GERMAN KE a ZAKHAROVA EV. *Activated carbon additives for technetium immobilization in bentonite-based engineered barriers for radioactive waste repositories*. J Hazard Mater **2021**, 401, 123436. DOI 10.1016/j.jhazmat.2020.123436.

MAKI Y a MURAKAMI Y. *<sup>99m</sup>Tc generator by use of silica gel as adsorbent*. Nippon Kagaku Zasshi **1971**, 92(12), 1211-1212.

MANG'ERA K. *Canadian sources of Tc99m*. Canadian Association for Nuclear Medicine, Annual Scientific Meeting, April 20-23 **2017**. [cit. 2020-10-08]. Dostupné z: <https://canm->

acmn.ca/resources/2017%20Speaker%20Presentations/2017%20Friday%20presentations/Plenary%204%20-%20Tech/1530%20Mangera.pdf.

MANNA S, SINGH N, PURAKAYASTHA TJ a BERNIS AE. *Effect of deashing on physico-chemical properties of wheat and rice straw biochars and potential sorption of pyrazosulfuron-ethyl*. *Arabian J Chem* **2020**, 13(1), 1247-1258. DOI 10.1016/j.arabjc.2017.10.005.

MARCUS Y. *Ions in Water and Biophysical Implications: From Chaos to Cosmos*. Springer Science & Business Media, **2012**. ISBN 9789400746473.

MARSH H a RODRÍGUEZ-REINOSO H. *Activated Carbon*. Amsterdam: Elsevier Science & Technology Books, **2006**. ISBN 0080444636.

MARTINI P, ADAMO A, SYNA N, BOSCHI A, UCCELLI L, WEERANOPPANANT N, MARKHAM J a PASCALI G. *Perspectives on the Use of Liquid Extraction for Radioisotope Purification*. *Molecules* **2019**, 24(2), 334. DOI 10.3390/molecules24020334.

MELCHIOR C, GUILLAUME G, BRIDOUX V, DUCROTÉ P, QUINTON J-F a LEROI A-M. *Efficacy of antibiotherapy for treating flatus incontinence associated with small intestinal bacterial overgrowth: A pilot randomized trial*. *PLoS ONE* **2017**, 12(8), e0180835. DOI 10.1371/journal.pone.0180835.

MELONI S a BRANDONE A. *A new technetium-99m generator using manganese dioxide*. *Int J Appl Radiat Isot* **1968**, 19(2), 164–666. DOI 10.1016/0020-708X(68)90090-2.

MELOUN M a MILITKÝ J. *Statistické zpracování experimentálních dat*. PLUS spol. s r.o., **1994**. ISBN 80-85297-56-6.

MENDHEKAR SY, THORAT PB, BODKE NN, JADHAV SL a GAIKWAD DD. *Formulation and evaluation of gel containing neem, turmeric, aloe vera, green tea and lemon extract with activate charcoal and honey*. *Eur J Pharm Med Res* **2017**, 4(12), 439–443. ISSN 2394-3211.

MEZOHEGYI G, VAN DER ZEE FP a FONT J. A. *Towards advanced aqueous dye removal processes: A short review on the versatile role of activated carbon.* J Environ Manag **2012**, 102, 148–164. DOI 10.1016/j.jenvman.2012.02.021.

MINH TL a LENGYEL T. *On the separation of molybdenum and technetium crown ether as extraction agent.* J Radioanal Nucl Chem **1989**, 135(6), 403–307. DOI 10.1007/BF02164767.

MOLINA-SABIO M, GONZALEZ M, RODRIQUEZ-REINOSO F a SEPÚLVEDA-ESCRIBANO A. *Effect of steam and carbon dioxide activation in the micropore size distribution of activated carbon.* Carbon **1996**, 34(4), 505-509. DOI 10.1016/0008-6223(96)00006-1.

MOSTAFA M, SABER HM, EL-SADEK AA a NASSAR MY. *Preparation and performance of  $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$  chromatographic column generator based on zirconium molybdosilicate.* Radiochim Acta **2016**. DOI 10.1515/ract-2015-2488.

MUURINEN V. *Diffusion of anions and cations in compacted bentonite.* Finland: Technical Research Centre of Finland, VVT Chemical Technology 168, **1994**. ISBN 951-38-4406-4.

## N

---

NARTEY OD a ZHAO B. *Biochar Preparation, Characterization, and Adsorptive Capacity and Its Effect on Bioavailability of Contaminants: An Overview.* Adv Matter Sci Eng **2014**, 715398, 12. DOI 10.1155/2014/715398.

NATIONAL ENERGY AGENCY (NEA). *Steering Committee for Nuclear Energy. High-level Group on the Security of Supply of Medical Radioisotopes.* National Nuclear Agency, **2010**. ISBN 978-92-64-99149-1.

NATIONAL ENERGY AGENCY (NEA). *Steering Committee for Nuclear Energy. The Supply of Medical Radioisotopes.* National Energy Agency, **2018**. NEA/SEN/HLGMR (2018)3.

National Institute of Standards and Technology (NIST), Physical Meas. Laboratory. *X-Ray Transition Energies Database.* [cit. 2020-06-11]. Dostupné z: <https://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayTrans/Html/search.html>.

NODDACK W a TACKE I. *Zwei neue Elemente der Mangangruppe*. Chemischer Teil, Berlin: In Kommission bei W. de Gruyter, **1925a**, 400–409. OCLC 80671227.

NODDACK W, TACKE I a BERG O. *Die Ekamangane*. *Naturwissenschaften* **1925b**, 13(26), 567–574. DOI 10.1007/BF01558746.

NORTHSTAR NM. U.S. *Newsroom*. [www.northstarm.com](http://www.northstarm.com). ©2020 [cit. 2020-05-11]. Dostupné z: <https://www.northstarm.com/northstar-medical-radioisotopes-provides-progress-update-on-radiogenix-system-reliable-u-s-molybdenum-99-mo-99-supply-production-expansion-and-rd-advancements/>.

NUDAT 2.7 [softvér] [cit. 2020-07-04]. Dostupné z: <https://www.nndc.bnl.gov/nudat2/>.

---

## O

OKADA K, YAMAMOTO N, KAMESHIMA Y a YASUMORI A. *Porous properties of activated carbons from waste newspaper prepared by chemical and physical activation*. *J Colloid Interface Sci* **2003**, 262(1), 179–193. DOI 10.1016/S0021-9797(03)00107-3.

OKOLO GN, EVERSON RC, NEOGAMUS HWJP a ROBERTS MJ. *Comparing the porosity and surface areas of coal as measured by gas adsorption, mercury intrusion and SAXS techniques*. *Fuel* **2015**, 141, 293–304. DOI 10.1016/j.fuel.2014.10.046.

OUYANG SG a XU RG. *Study on Preparation of Activated Carbon Precursor from Medium Temperature Coal Tar Pitch*. *Adv Mater Res* **2013**, 726–731, 712–715. DOI 10.4028/www.scientific.net/AMR.726-731.712.

---

## P

PALLARÉS J, GONZÁLEZ-CENCERRADO A a ARAUZO I. *Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam*. *Biomass Bioenergy* **2018**, 115, 64–73. DOI 10.1016/j.biombioe.2018.04.015.

PARK JE, LEE GB, HWANG SY, KIM JH, HONG BU, KIM H a KIM S. *The Effects of Methane Storage Capacity Using Upgraded Activated Carbon by KOH*. *Appl Sci* **2018a**, 8, 1596. DOI 10.3390/app8091596.

PARK JI, CHO H-R, CHOI K-S, PARK K-K a PARK Y-J. *Pertechnetate removal from aqueous solution using activated carbon modified with oxidizing and reducing agents*. J Radioanal Nucl Chem **2018b**, 316, 1281–1288. DOI <https://doi.org/10.1007/s10967-018-5769-5>.

PARKER TG, OMOTO T, DICKENS SM, WALL DE a WALL NA. *Complexation of Tc(IV) with SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in NaCl Medium*. J Solution Chem **2018**, 47, 1192-1201. DOI 10.1007/s10953-018-0785-1.

PICCIRILLO C, MOREIRA IS, NOVAIS RM, FERNANDES AJS, PULLAR RC a CASTRO PML. *Biphasic apatite-carbon materials derived from pyrolysed fish bones for effective adsorption of persistent pollutants and heavy metals*. J Environ Chem Eng **2017**, 5, 4884-4894. DOI 10.1016/j.jece.2017.09.010.

POPOVA NN, BYKOV GL, PETUKHOVA GA, TANANAEV IG a ERSHOV BG. *Sorption of Tc(VII) and Am(III) by carbon materials: effect of oxidation*. J Radioanal Nucl Chem **2013**, 298, 1463-1468. DOI 10.1007/s10967-013-2659-8.

---

Q

QUAZI QM a MUSHTAQ A. *Preparation and evaluation of hydrous titanium oxide as a high affinity adsorbent for molybdenum (<sup>99</sup>Mo) and its potential for use in <sup>99m</sup>Tc generators*. Radiochim Acta **2011**, 99, 231-235. DOI 10.1524/ract.2011.1817

---

R

RACHINSKII VV. *The General Theory of Sorption Dynamics and Chromatography*. Springer Verlag US, Springer, Boston, MA, USA, **1965**. ISBN 978-1-4757-0063-3. DOI 10.1007/978-1-4757-0061-9.

RAJEC P, ROSSKOPFOVÁ O, GALAMBOŠ M, FRIŠTÁK V, SOJA G, DAFNOMILI A, NOLIF, ĐUKIĆ A a MATOVIĆ LJ. *Sorption and desorption of pertechnetate on biochar under static batch and dynamic conditions*. J Radioanal Nucl Chem **2016**, 310(1), 53-261. DOI 10.1007/s10967-016-4811-8.

RAM RS a BERNATH PF. *Fourier transform spectroscopy of the A<sup>2</sup>Π<sub>i</sub>-X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> system of CP*. J Mol Spectrosc **1987**, 122(2), 282-292. DOI 0.1016/0022-2852(87)90005-1.



RAMARAJU B, MANOJ KUMAR REDDY P a SUBRAHMANYAM C. *Low cost adsorbents from agricultural waste for removal of dyes*. Environ Prog Sustain Energy **2014**, 33(1), 38-46. DOI 10.1002/ep.11742.

RICHARDS P. *A survey of the production at Brookhaven National Laboratory of radioisotopes for medical research*. V. congresso nucleare "Rome", comitato nazional ricerche nucleari. **1960**, 2, 223-244.

RICHARDS P, TUCKE WD a SRIVASTAVA SC. *Technetium-99m: an historical perspective*. Int J Appl Radiat Isot **1982**, 33(10), 793-9. PMID 6759417.

RIVERA-UTRILLA J, SÁNCHEZ-POLO M, GÓMEZ-SERRANO V, ALVAREZ P, ALVIM-FERRAZ M a DIAS J. *Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview*. J Hazard Mater **2011**, 187, 1-23. DOI 10.1016/j.jhazmat.2011.01.033.

RO KS, CANTRELL KB a HUNT PG. *High-temperature pyrolysis of blended animal manures for producing renewable energy and value-added biochar*. Ind Eng Chem Res **2010**, 49, 10125-10131. DOI 10.1021/ie101155m.

RODRIGUEZ JA, FILHO JFL, MELO LCA, DE ASSIS IR a DE OLIVIERA TS. *Influence of pyrolysis temperature and feedstock on the properties of biochars produced from agricultural and industrial wastes*. J Anal Appl Pyrolysis **2020**, 149, 104839. DOI 10.1016/j.jaap.2020.104839.

ROGERS RD, BOND AH, ZHANG J a BAUER CB. *Polyethylene glycol based-aqueous biphasic systems as technetium-99m generators*. Appl Radiat Isot **1996**, 47(5-6), 497-499. DOI 10.1016/0969-8043(95)00335-5.

---

## S

SAHU A, SEN S, MISHRA MC. *Economical way of processing activated carbon from Calotropis gigantea and its suitability for application in Lithium/Sodium ion batteries*. Diamond Relat Mater **2020**, 108, 107931. DOI 10.1016/j.diamond.2020.107931.

SCHAFFER P, BÉNARD F, BERNSTEIN A, BUCKLEY K, EKKER A, COCKBURN N, CORSAUT J, DODD M, ECONOMOU C, ERIKSSON M, FRONTERA M,

HANEMAAYER V, HOOK B, KLUG J, KOVACS M, PRATO FS, MCDIARMID S, RUTH TJ, SHANKS C, VILLIANT FJ, ZEISLER S, ZETTENBERG U a ZAVODSKY PA. *Direct Production of  $^{99m}\text{Tc}$  via  $^{100}\text{Mo}(p,2n)$  on Small Medical Cyclotrons*. Phys Procedia **2015**, 66, 383–395. DOI 10.1016/j.phpro.2015.05.048.

SCHANZ JJ a PARRY RH. *The Activated Carbon Industry*. Ind Eng Chem **1962**, 54(12), 24–28. DOI 10.1021/ie50636a005.

SCHMIDT H-P. *55 Uses of Biochar*. Ithaca J **2012**, 1, 286–289. ISSN 1663-0521.

SCHWOCHAU K. *Technetium: Chemistry and Radiopharmaceutical Applications*. John Wiley & Sons, New York, **2008**. ISBN 9783527613373.

SEGRÈ E a SEABORG GT. *Nuclear Isomerism in Element 43*. Physical Review **1938**, 54(9), 772–772. DOI 10.1103/PhysRev.54.772.2.

SENDEROVICH H a VIERHOUT MJ. *Is there a role for charcoal in palliative diarrhea management?* Curr Med Res Opin **2018**, 34(7), 1253–1259. DOI 10.1080/03007995.2017.1416345.

SERRANO-GÓMEZ J a GRANADOS CORREA F.  *$^{99m}\text{Tc}$  generator with hydrated  $\text{MnO}_2$  as adsorbent of  $^{99}\text{Mo}$* . J Radioanal Nucl Chem **2002**, 254(3), 625–628. DOI 10.1023/A:1021623012496.

SERRANO J, GONZÁLEZ H, LÓPEZ H, ARANDA N, GRANADOS F a BULBULIAN S. *Sorption of  $^{99}\text{MoO}_4^{2-}$  ions on commercial hydrotalcites*. Radiochim Acta **2005**, 93(9-10), 605–609. DOI 10.1524/ract.2005.93.9-10.605.

SETIADI Y, FEBRIAN MB, MUDZAKIR A, AZIZ A, SETIAWAN D, ILLAHI AK a RAHMAWATI DA. *Synthesis and Characterization of Benzotriazolium-based Ionic Liquids for Technetium-99m Separation from Molybdenum by IL-mediated Extraction Process*. Indonesian J Nucl Sci Technol **2019**, 20(2), 71-78. DOI 10.17146/jstni.2019.20.2.5588.

SHINE MEDICAL TECHNOLOGIES. (SHINE). How it Works. ©2010-2020. [cit. 2020-05-11] Dostupné z: <https://shinemed.com/demonstrated-technology/>.

SING KSW, EVERETT DH, HAUL RAW, MOSCOU L, PIEROTTI RA, ROQUÉROL J a SIEMIENIEWSKA T. *Reporting Physisorption Data for Gas/Solid System with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendation 1984, IUPAC, Physical Chemistry Division)*. Pure Appl Chem **1985**, 57(4), 603-619.

SKURIDIN VS a CHIBISOV EV. *Development of a small-size extractor for separation of the  $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$  couple*. Radiochemistry **2010**, 52(1), 90–94. DOI 10.1134/S1066362210.

SLAVKOVSKÝ P a BOTÍK J. *Encyklopédia ľudovej kultúry Slovenska 2*. Veda, **1995**. ISBN 80-224-0235-4.

SMITH DW. *Ionic hydration enthalpies*. J Chem Educ **1977**, 59, 9, 540. DOI: 10.1021/ed054p540.

SPOKAS KA, CANTRELL KB, NOVAK JM, ARCHER DW, IPPOLITO JA, COLLINS HP, BOATENG AA, LIMA IM, LAMB MC, a MCALOON AJ. *Biochar: A synthesis of its agronomic impact beyond carbon sequestration*. J Environ Qual **2012**, 41, 973–989. DOI 10.2134/jeq2011.0069.

STANG LG a RICHARD P. *Tailoring the isotope to the need*. Nucleonics **1964**, 22(1), 46–49.

ŠTAMBERG K, DRTINOVÁ B, FILIPSKÁ H a VOPÁLKA D. *Modelling of acid-base titration curves of mineral assemblages*. Open Chem **2016**, 14, 316-232. DOI 10.1515/chem-2016-0032.

STEIGMAN J, ECKELMAN WC a HAHN RL. *The Chemistry of Technetium in Medicine*. Nuclear Science Series. NAS-NS-3204. National Academy Press, Washington DC. **1992**.

SUN J, LIU X, DUAN S, ALSAEDI A, ZHANG F, HAYAT T a LI J. *The influential factors towards graphene oxides removal by activated carbons: Activated functional groups vs BET surface area*. J Mol Liq **2018**, 271, 142-150. DOI 10.1016/j.molliq.2018.08.118.

SZPUNAR B, RANGACHARYULU C, SCHIN D a EJIRI H. *Estimate of production of medical isotopes by photo-neutron reaction at the Canadian Light Source*. Nucl Instrum Methods Phys Res, Sect A **2013**, 729, 41–50. DOI 10.1016/j.nima.2013.06.106.

ŠTAMBERG K a PALÁGYI Š. *Effect of grain size on the sorption and desorption of  $^{137}\text{Cs}$  in crushed granite columns and ground water system under dynamic conditions*. J Radioanal Nucl Chem **2012**, 293(1), 127-134. DOI 10.1007/s10967-012-1626-0.

---

T

---

TAKENO N. *Atlas of Eh-pH diagrams. Intercomparison of thermodynamic databases*. Geological Survey of Japan Open File Report No.419, **2005**.

TATENUMA K, TSUGUCHI Y, SUZUKI Y, ISHIKAWA K, SEKIMOTO S a OHTSUKI T. *Generator of Highly Concentrated Pure  $^{99m}\text{Tc}$  from Low Specific Activity  $^{99}\text{Mo}$  Produced by Reactor and/or Electron Linear Accelerator*. Mo-99 2016 Topical Meeting on Molybdenum 99 Technological Development, September 11 – 14, **2016**. St. Louis, Missouri.

THUÉRY P, NIERLYCH M, ASFARI Z, VICENS J a DOZOL J-F. *Complexes of sodium and caesium perrhenates with calix[4]arene bis(crown-6): a model for pertechnetate ion extraction*. Polyhedron **2000**, 19, 1749-1756. DOI 10.1016/S0277-5387(00)00464-2.

TITIRICI M-M. *Hydrothermal Carbonisation: A Sustainable Alternative to Variable Carbon Material*. Habilitationsschrift. Max-Planck Institute für Kolloid und Grenzflächenforschung, **2012**. Dostupné z: <https://publishup.uni-potsdam.de/opus4-ubp/frontdoor/index/index/docId/6606>.

TOPARE NS a JOSHI P. *Characterization of Activated Carbon Prepared from Citrus Sinensis (Orange) Peels by X-Ray Fluorescence Spectroscopy (XRF)*. Emerging Trends Chem Eng **2015**, 2(3), 49-51. ISSN 2349-4786 (online).

TRISKEM INTERNATIONAL (TrisKem). *Product Sheet. TEVA Resin*. [www.triskem-international.com](http://www.triskem-international.com) [online]. 10.12.2015a [cit. 2020-05-13]. Dostupné z: [https://www.triskeminternational.com/scripts/files/5c5855b887c4f4.23796223/PS\\_TEVA-Resin\\_EN\\_160927.pdf](https://www.triskeminternational.com/scripts/files/5c5855b887c4f4.23796223/PS_TEVA-Resin_EN_160927.pdf).

TRISKEM INTERNATIONAL (TrisKem). *Product Sheet. WBEC Resin*. [www.triskem-international.com](http://www.triskem-international.com) [online]. 10.12.2015b [cit. 2020-05-13]. Dostupné z: <http://www.triskem-international.com/scripts/files/5b068c9beb17b9.84275827/WBEC%20RESIN-EN.pdf>.

---

U

---

UDDIN F. *Montmorillonite: An Introduction to Properties and Utilization*. In: Current Topics in the Utilization of Clay in Industrial and Medical Applications, Mansoor Zoveidavianpoor, IntechOpen **2018**. DOI: 10.5772/intechopen.77987.

---

V

---

VEKSHA A, BHUIYAN TI a HILL JM. *Activation of aspen wood with carbon dioxide and phosphoric acid for removal of total organic carbon from oil sands produced water: Increasing the yield with bio-oil recycling*. Materials **2016**, 9(1), 20. DOI 10.3390/ma9010020.

VIGLAŠOVÁ E, DAŇO M, GALAMBOŠ M, KRAJŇÁK A, ROSSKOPFOVÁ O a RAJEC P. *Investigation of Cu(II) adsorption on Slovak bentonites and illite/smectite for agricultural applications*. J Radioanal Nucl Chem **2017**, 314(3), 2425–2435. DOI 10.1007/s10967-017-5610-6.

VIGLAŠOVÁ E, GALAMBOŠ M, DANKOVÁ Z, KRIVOSUDSKÝ L, LENGAUER CL, HOOD-NOWOTNY R, SOJA G, ROMPEL A, MATÍK M a BRIANČIN J. *Production, characterization and adsorption studies of bamboo-based biochar/montmorillonite composite for nitrate removal*. Waste Manage **2018a**, 79, 385–394. DOI 10.1016/j.wasman.2018.08.005.

VIGLAŠOVÁ E. *Preparation, characterization and sorption characteristics of sorbents based on carbon*. Dissertation Thesis. Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, **2018b**.

---

W

---

WANG X, GUO Z, HU Z a ZHANG J. *Recent advances in biochar application for water and wastewater treatment: a review*. Peer J **2020**, 8:e9168. DOI 10.7717/peerj.9164.

WANNER H, ALBINSSON Y, KARNLAND O, WIELAND E, WERSIN P a CHARLET L. *The Acid/Base Chemistry of Montmorillonite*. Radiochim Acta **1994**, 66/67, 157–162. DOI 10.1524/ract.1994.6667.special-issue.157.

WATSON JS. *Simplified Predictions of Breakthrough Fronts for Constant-Pattern Adsorption and Ion Exchange*. Sep Sci Technol **2006**, 30(7-9), 1351–1371. DOI 10.1080/01496399508010350.

WEBELEMENTS. *Carbon: the essentials*. www.webelements.com [online]. ©1993–2020 [cit. 2020-07-08]. Dostupné z: <https://www.webelements.com/carbon/>.

WILLIAMS CD a CARBONE P. *A classical force field for tetrahedral oxyanions developed using hydration properties: The examples of pertechnetate ( $TcO_4^-$ ) and sulfate ( $SO_4^{2-}$ )*. *J Chem Phys* **2015**, 143, 174502. DOI 10.1063/1.4934964.

WOJDOWSKA W, PAWLAK D, PARUS JL a MIKOŁAJCZAK R. *Studies on the separation of  $^{99m}Tc$  from large excess of molybdenum*. *Nucl Med Rev* **2015**, 18(2), 65–69. DOI 10.5603/NMR.2015.0017.

WORLD NUCLEAR ASSOCIATION (WNA). *Radioisotopes in Medicine* [online]. ©2016–2020 [cit. 2020-05-11]. Dostupné z: <https://www.world-nuclear.org/information-library/non-power-nuclear-applications/radioisotopes-research/radioisotopes-inmedicine.aspx>

WU M, FENG Q, SUN X, WANG H, GIELEN G a WU W. *Rice (*Oryza sativa* L) plantation affects the stability of biochar in paddy soil*. *Sci Rep* **2015**, 5:10001, 1-10. DOI 10.1038/srep10001.

## X

---

XIONG R, ZHANG Y, ZHOU W, XIA K, SUN Q, CHEN G, HAN B, GAO Q a ZHOU C. *Chemical activation of carbon materials for supercapacitors: Elucidating the effect of spatial characteristics of the precursors*. *Colloids Surf, A* **2020**, 597, 124762. DOI 10.1016/j.colsurfa.2020.124762.

XU Q a CHEN L-F. *Ultraviolet Spectra and Structure of Zinc-Cellulose Complexes in Zinc Chloride Solution*. *J Appl Polym Sci* **1999**, 71, 1441-1446. DOI 10.1002/(SICI)1097-4628(19990228)71:9<1441::AID-APP8>3.0.CO;2-G.

XU Z, CAI J-G a PAN B-C. *Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems*. *J Zhejiang Univ, Sci A* **2013**, 14(3), 155-176. DOI 0.1631/jzus.A1300029.

Y

---

YANCHAO S, JUNLIN W, BING S, HONGXING C a YUNUN W. *Study on a new charcoal closed chamber method for measuring radon exhalation rate of building materials*. Radiat Meas **2020**, 134, 106308. DOI 10.1016/j.radmeas.2020.106308.

YANG G-X a JIANG H. *Amino modification of biochar for enhanced adsorption of copper ions from synthetic wastewater*. Water Res **2014**, 48, 396–405. DOI 10.1016/j.watres.2013.09.050.

Z

---

ZAINI MAA, ZHI LL, HUI TS, AMANO Y a MACHIDA M. *Effects of physical activation on pore textures and heavy metals removal of fiber-based activated carbons*. Mater Today: Proc **2020**, In press. DOI 10.1016/j.matpr.2020.03.815.

ZHANG C, ZHANG Z, ZHANG L, LI Q, LI C, CHEN G, ZHANG S, LIU Q a HU X. *Evolution of the functionalities and structures of biochar in pyrolysis of poplar in a wide temperature range*. Bioresour Technol **2020**, 304, 123002. DOI 10.1016/j.biortech.2020.123002.

ZHAO F, RAHUNEN N, VARCOE JR, CHANDRA A, AVIGNONE-ROSSA C, THUMSER AE a SLADE RC. *Activated carbon cloth as anode for sulfate removal in a microbial fuel cell*. Environ Sci Technol **2008**, 42(13), 4971–4976. DOI 10.1021/es8003766.

ZHAO J, SHEN X-J, DOMENE X, ALCANIZ J-M, LIAO X a PALET C. *Comparison of biochars derived from different types of feedstock and their potential for heavy metal removal in multiple-metal solutions*. Sci Rep **2019**, 9:9869, 1-12. DOI 10.1038/s41598-019-46234-4.

ZHI Y a LIU J. *Surface modification of activated carbon for enhanced adsorption of perfluoroalkyl acids from aqueous solutions*. Chemosphere **2019**, 144, 1224-1232. DOI 10.1016/j.chemosphere.2015.09.097.

ZHOU L, XU D, LI Y, PAN Q, WANG J, XUE L a HOWARD A. *Phosphorus and Nitrogen Adsorption Capacities of Biochars Derived from Feedstocks at Different Pyrolysis Temperatures*. Water **2019**, 11, 1559. DOI 10.3390/w11081559.

ZINGALES R. *From Masurium to Trinacrium: The Troubled Story of Element 43*. J Chem Edu **2005**, 82(2), 221–227. DOI 10.1021/ed082p221.

ZSINKA L.  $^{99m}\text{Tc}$  sublimation generators. Radiochim Acta **1987**, 41, 91–96. DOI 0.1524/ract.1987.41.23.91.



# PRÍLOHY

**Príloha I: [PUBLIKÁCIA I]**

RAJEC P, GALAMBOŠ M, **DAŇO M**, ROSSKOPFOVÁ O, ČAPLOVIČOVÁ M, HUDEC P, HORŇÁČEK M, NOVÁK I, BEREK D a ČAPLOVIČ E. *Preparation and characterization of adsorbent based on carbon for pertechnetate adsorption*. *J Radioanal Nucl Chem* 2015, 303(1), 277–286. DOI 10.1007/s10967-014-3303-y.

**Ohlasy**

- Kazakov AG, Garashchenko BL, Yakovlev RY et al. *Diamond Relat Mater* **2020**, 104, 107752. DOI 10.1016/j.diamond.2020.107752.
- Chaudhury S, Mishra VG, Shah DJ. *J Water Process Eng* **2019**, 31, UNSP 100896. DOI 10.1016/j.jwpe.2019.100896.
- Daniels N, Franzen C, Murphy GL et al. *Appl Clay Sci* **2019**, 176, 1-10. DOI 10.1016/j.clay.2019.04.006.
- Danková Z, Bekényiová A, Lukáčová-Bujňáková Z et al. *Chemija* **2019**, 30(2), 49-59. DOI 10.6001/chemija.v30i2.3994.
- Park J-I, Cho HR, Choi KS et al. *J Radioanal Nucl Chem* **2018**, 316(3), 1281-1288. DOI 10.1007/s10967-018-5769-5.
- Han D, Li XX, Cui Y et al. *RSC. Adv* 2018, 8(17), 9311-9319. DOI 10.1039/c8ra00838h.
- Mostafa MM, Rizk HE, Ahmed IM. *J Mol Liq* **2018**, 249, 361-370. DOI 10.1016/j.molliq.2017.11.049.
- Choi KS, Lee CH, Im HJ et al. *J Radioanal Nucl Chem* **2017**, 314(3), 2145-2154. DOI 10.1007/s10967-017-5566-6.
- Matović Lj, Đukić A, Omerašević M et al. *J Radioanal Nucl Chem* **2017**, 314(2), 897-905. DOI 10.1007/s10967-017-5442-4.
- Zhang ZL, Zhou GQ, Lin JF et al. *J Radioanal Nucl Chem* **2017**, 314(1), 161-166. DOI 10.1007/s10967-017-5425-5.
- Zubrik A, Matik M, Hredzák S et al. *J Cleaner Prod* **2017**, 143, 643-653. DOI 10.1016/j.jclepro.2016.12.061.
- Hu H, Jiang BQ, Wu HX et al. *J Environ Radioact* **2016**, 165, 39-46. DOI 10.1016/j.jenvrad.2016.09.004.

- Zhu YP, Wu M, Gao NY et al. *Chemosphere* **2016**, 165, 134-143. DOI 10.1016/j.chemosphere.2016.08.078.
- Milićević S, Matović Lj, Petrović Đ et al. *J Radioanal Nucl Chem* **2016**, 310(2), 805-815. DOI 10.1007/s10967-016-4850-1.
- Zu JH, Liu RQ, Zhang JQ et al. *J Radioanal Nucl Chem* **2016**, 310(1), 229-237. DOI 10.1007/s10967-016-4819-0.
- Rajec P, Rosskopfová O, Galamboš M et al. *J Radioanal Nucl Chem* **2016**, 310(1), 253-261. DOI 10.1007/s10967-016-4811-8.
- Williams CD, Carbone P. *Environ Sci Technol* **2016**, 50(7), 3875-3881. DOI 10.1021/acs.est.5b06032.
- Unuabonah EI, Olu-Owolabi BI, Bohm L et al. *Bull Chem Soc Ethiop* **2016**, 30(3), 369-376. DOI 10.4314/bcse.v30i3.5.
- Frišták V, Friesl-Hanl W, Wawra A et al. *J Geochem Explor* **2015**, 159, 178-184. DOI 10.1016/j.gexplo.2015.09.006.
- Williams CD, Carbone P. *J Chem Phys* **2015**, 143(17), 174502. DOI 10.1063/1.4934964.
- Gad HMH, Lasheen YF, Seliman AF. *Asian J Chem* **2015**, 27(12), 4479-4484. DOI 10.14233/ajchem.2015.19184.

# Preparation and characterization of adsorbent based on carbon for pertechnetate adsorption

P. Rajec · M. Galamboš · M. Daňo · O. Rosskopfová · M. Čaplovičová ·  
P. Hudec · M. Hornáček · I. Novák · D. Berek · Ľ. Čaplovič

Received: 11 April 2014 / Published online: 6 July 2014  
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2014

**Abstract** Activated carbon can potentially be used as an adsorbent for removing Tc from aqueous solutions. Five carbon materials were prepared by soaking of fibrous cellulose with different solutions containing inorganic compounds suitable for creation of micropores. After drying, materials were carbonized at 500–800 °C, characterized by BET, acid–base titration, HRTEM and SAXRD methods and tested on their adsorption capabilities for pertechnetate. Adsorption kinetics of the pertechnetate ion on these materials is relatively fast and depends on pH. For some sorbents, a 99 %-adsorption within 1 min was found. One of the variables used to characterize of pertechnetate adsorption is distribution coefficient  $K_d$ . Maximum  $K_d$  of about  $7 \times 10^4$  mL g<sup>-1</sup> was measured for acidic pH (pH 2–3). In general,  $K_d$  was decreasing with increasing pH; however, the sample treated with zinc chloride sorbed  $\text{TcO}_4^-$  very well even at pH 8 ( $K_d = 5 \times 10^3$  mL g<sup>-1</sup>).

**Keywords** Activated carbon · Pertechnetate · Adsorption · Separation · Kinetics · Equilibrium isotherm · Distribution coefficient

## Introduction

Technetium was predicted in 1897 by Mendeleev and discovered in 1935 by Perrier and Segrè [1]. It was the first man-made element. All isotopes of technetium are radioactive. Technetium-99 is a  $\beta$ -emitting fission product with a long half-life of  $2.13 \times 10^5$  years [2]. It is formed in the thermal neutron fission of <sup>235</sup>U with high yield 6.13 % in energetic nuclear reactors. The fate of this radionuclide released from spent fuel alteration is of particular concern in the performance assessment of high-level waste repositories [3, 4]. Tc may exist in different oxidation states, depending on redox conditions [5–7]. Under oxidizing conditions, the predominant stable chemical form is

---

P. Rajec · M. Galamboš (✉) · M. Daňo · O. Rosskopfová  
Department of Nuclear Chemistry, Faculty of Natural Sciences,  
Comenius University in Bratislava, Mlynská dolina,  
842 15 Bratislava, Slovak Republic  
e-mail: galambos@fns.uniba.sk

P. Rajec  
BIONT, Karloveská 63, 842 29 Bratislava, Slovak Republic

M. Čaplovičová  
Department of Geology of Mineral Deposits, Faculty of Natural  
Sciences, Comenius University in Bratislava, Mlynská dolina,  
842 15 Bratislava, Slovak Republic

M. Čaplovičová  
Center STU for Nanodiagnosics, University Research Park,  
Slovak University of Technology in Bratislava, Vazovova 5,  
812 43 Bratislava, Slovak Republic

P. Hudec · M. Hornáček  
Department of Petroleum Technology and Petrochemistry,  
Faculty of Chemical and Food Technology, Institute of Organic  
Chemistry, Catalysis and Petrochemistry, Slovak University of  
Technology in Bratislava, Radlinského 9, 812 37 Bratislava,  
Slovak Republic

I. Novák · D. Berek  
Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská  
cesta 9, 845 41 Bratislava, Slovak Republic

Ľ. Čaplovič  
Faculty of Materials Science and Technology in Trnava, Slovak  
University of Technology in Bratislava, Paulínska 16,  
917 24 Trnava, Slovak republic

pertechnetate anion ( $\text{Tc}^{\text{VII}}\text{O}_4^-$ ), which is generally highly soluble and mobile. Under reducing conditions,  $\text{Tc}(\text{IV})$  hydro- or hydrated oxides,  $\text{TcO}(\text{OH})_2$  or  $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 1, 2$ ), are formed and they are soluble sparingly. So, the redox conditions have an important effect on the migration of Tc in a waste repository and in the biosphere [8–13].

Activated carbon (AC) is a solid, porous, black carbonaceous material. It is distinguished from elemental carbon by the absence of both impurities and an oxidized surface [14]. The specific properties of AC depend on both the source of the organic material (usually biomass material such as wood, peat, lignite, oil products or coal) and treatment method—typically a two-stage process: carbonization followed by activation [15–21]. AC is produced in various forms, including powders, cylindrical extrudates, spherical beads, granules and fibres [22].

The most important property of AC, the property that determines its possible application, is its porous structure. The total number of pores, their shape and size determine the adsorption capacity and even the dynamic adsorption rate of AC [23]. Due to its nanoporous structure, high specific surface area, and variable surface functional groups, AC is widely used as an adsorbent for removing radionuclides and toxic metals, oxyanions, and organic compounds [24–39]. Characterization of activated carbon using FTIR confirmed presence of various surface functional groups on AC, such as carboxyl, phenolic hydroxyl, carbonyl, carboxylic acids, anhydrides, lactone, and cyclic peroxides [40].

Adsorption by AC proceeds through three steps [41, 42]: mass transfer (adsorptive molecules transfer to the exterior of the AC granules), followed by intragranular diffusion (molecules move into the carbon pores) and physical adsorption as the last step. Each of these steps is affected by physical and chemical characteristics of both the adsorbent and adsorbate, concentration of the adsorbate and experimental conditions, such as temperature, air flow velocity and relative humidity. Thus, adsorption depends on [43, 44] ‘the physical and chemical characteristics of the adsorbent and adsorbate’, the concentration of the adsorbate, experimental conditions, such as temperature, air flow velocity and relative humidity.

Several studies have been performed to determine the capability of  $\text{TcO}_4^-$  adsorption by AC [36, 45–49].

The mechanism behind the  $\text{TcO}_4^-$  adsorption on AC is not exactly known [46]. Yamagishi and Kubota [50] used  $\text{HNO}_3$  for adjusting pH and claimed that anion exchange sites ( $\text{AC}^+ - \text{NO}_3^-$ ) were formed at around pH 2 in nitrate solutions. Under nominally oxidizing conditions the values of  $K_d$  for adsorption of Tc on AC are very high, ranging from  $10^2 \text{ mL g}^{-1}$  in chemically complex and extremely high ionic strength reprocessing

refinates [50] to  $>10^4 \text{ mL g}^{-1}$  in groundwater [51]. Ito and Akiba [52] found in their experiments that the adsorption generally was higher from acid solutions ( $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  and  $\text{HI}$ ) than from the corresponding sodium salt solutions. The same trend was also observed for  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , while the adsorption efficiency was noticeable lower in  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$  and  $\text{NaClO}_4$  solutions. A strong temperature dependence of  $K_d$  is observed with  $K_d$  exhibiting a very large temperature-independent value at low temperatures, decreasing with increasing temperature [53]. This contributed to the adsorption of anions such as the  $\text{TcO}_4^-$  and that there was a competition with  $\text{OH}^-$  at higher pH.

Adsorption of Tc is pH and ionic strength dependent, and Tc can be completely desorbed by treatment with high concentrations of certain anions. These observations have been used to postulate that adsorption occurs via anion exchange. The type of AC also affects the  $K_d$  observed. For example, observed  $K_d$ 's varied from  $10^1$  to  $10^4 \text{ mL g}^{-1}$  depending on AC type for Tc adsorption from 1 M chloride and nitrate solutions at varying pH values [54]. The observation that pertechnetate can be adsorbed by AC from solutions having  $10^8$  greater concentrations of other anions suggests that surface complexation or specific adsorption is involved in addition to anion exchange [51]. Holm et al. [52] used  $\text{HCl}$  and  $\text{NaOH}$  to adjust the pH and reduction of Tc is favoured at low pH and an alkaline media oxidizes Tc. They also found that the  $K_d$  was 1,000 times lower for reduced (by sodium disulfite,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) Tc. Results indicate that the adsorption process is linked to reduction of Tc by carbon. The remaining observed adsorption in reducing media could be due to that not all Tc was reduced to the IV valence state.

The main aim of this research was to prepare new activated carbon materials, characterize them and test their capabilities for removing  $\text{TcO}_4^-$ .

## Experimental

All chemical reagents were of reagent grade as purchased from Sigma Aldrich. Distilled deionizer water (DDW) was used to prepare all solutions. Technetium was obtained from DryTech Technetium-99 m generator (GE Healthcare) and eluted with 0.9 %  $\text{NaCl}$  solution in the form of  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ . For each experiment approximately 1 MBq of  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  was added to the water.

### Preparation of AC Adsorbents

Five different carbonaceous adsorbents were used for the study. Starting material for carbonization was fibrous

**Table 1** Used samples

A	50 g of fibrous cellulose was heated at 700 °C for 1 h in a closed vessel
B	30 g of fibrous cellulose soaked with the 60 mL solution of 20 % of ZnCl <sub>2</sub> , dried, carbonization at 530 °C for 1 h, washed and dried at 110 °C
C	20 g of fibrous cellulose soaked with the 30 mL of hot 25 % ethanol solution of H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , dried, carbonized at 530 °C for 1 h, washed with ethanol, dried
D	20 g of fibrous cellulose soaked with 30 mL of 45 % solution of KOH, dried, carbonized at 800 °C for 1 h, washed and dried at 110 °C
E	20 g of carbonized fibrous cellulose with SA = 124 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> was soaked with 20 mL of 10 % solution of FeCl <sub>3</sub> , added by drops 20 mL of 10 % solution of NH <sub>4</sub> OH during mixing, filtrated, washed with distilled water and dried at 110 °C
SC	commercial solid phase extraction material SEPARCOL, CARB-Seal from Polymer Institute of Academy Science, Slovakia, used with no treatment

cellulose from pulp factory Ružomberok (Slovak Republic) and treated as summarized in Table 1. Carbonization was performed at different temperatures in a closed vessel without the presence of air oxygen.

#### Characterization of AC adsorbents

##### Specific surface area

Physical adsorption of nitrogen at the temperature of liquid nitrogen was performed using ASAP 2400 (Micromeritics) equipment after degassing samples at 350 °C in a vacuum oven under a pressure lower than 2 Pa overnight. Adsorption data were treated using the linearized BET isotherm in the range  $0.05 < p/p_0 < 0.30$  to calculate the specific surface area  $S_{\text{BET}}$ . Specific volume of micropores  $V_{\text{micro}}$  and specific surface of mesopores and external surface  $S_{\text{tot}}$  were calculated by treating adsorption data by t-plot method (Harkins–Jura master isotherm) [55]. The total volume of nitrogen adsorbed  $V_{\text{tot}}$  was estimated from the volume of adsorbed nitrogen at relative pressure of about  $p/p_0 = 0.99$ . Pore size distributions were calculated by the BJH-method [56] from the desorption branches of isotherms.

##### Microscopic characterization

High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and transmission electron microscopy (TEM) were performed with the CM 300 PHILIPS and JEOL JEM 2000 FX devices working at an accelerating voltages of 300 and 160 kV, respectively. All samples were pulverized using a crucible and then placed on a hold amorphous carbon grid. TEM pictures were digitized with the image scanner.

HRTEM images were analyzed using ImageJ program with “Radial Profile Angle” plugin [57].

##### SAXRD analysis

The small angle X-ray diffraction is widely used for studying the structure of nanoscale materials of different kind. We have used the Pananalytical EMPYREAN diffractometer system with following parameters: wavelength  $\lambda$ : 1.790307 Å, anode material: Co, voltage: 40 kV, current: 40 mA, take-off angle: 4.3°.

##### Sorbent surface charge

Acid–base titrations were conducted for four representative AC adsorbents using a Hanna pH meter with combine glass Hanna pH electrode. The titrations were performed in 0.1 M NaCl. In each titration, 0.2 g of AC was added to 50 mL of electrolyte solution and then titrated with 0.10 M NaOH. Prior to each titration, 2 mL of 0.10 M HCl solution was added to the sample to make the titration start from an acid pH point.

##### Adsorption Procedure and Sampling

The adsorption properties of AC adsorbents with various porous structures were studied under static conditions. The adsorbent batch was placed into test tubes with a solution volume containing of <sup>99m</sup>Tc and pH was adjusted with HCl and NaOH solutions. The liquid/solid ratios of the solution volume (V) to the adsorbent mass (m) was kept 100 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. The reagents were placed in sealed bottles and agitated in a laboratory shaker. Aliquots of the solutions were taken periodically to analyze the concentration of <sup>99m</sup>Tc using Wallac 1470 gamma counter.

Technetium adsorption properties of studied AC adsorbents were calculated by following equations:

$$\text{Distribution coefficient } K_d = \frac{a_0 - a}{a} \times \frac{V}{m}; \text{ (mL g}^{-1}\text{)} \quad (1)$$

$$\text{Adsorption percentage } R = \frac{100 \times K_d}{K_d + V/m}; \text{ (\%)} \quad (2)$$

$$\text{Adsorption capacity } \Gamma = K_d \times c_{\text{eq}}; \text{ (mmol g}^{-1}\text{)} \quad (3)$$

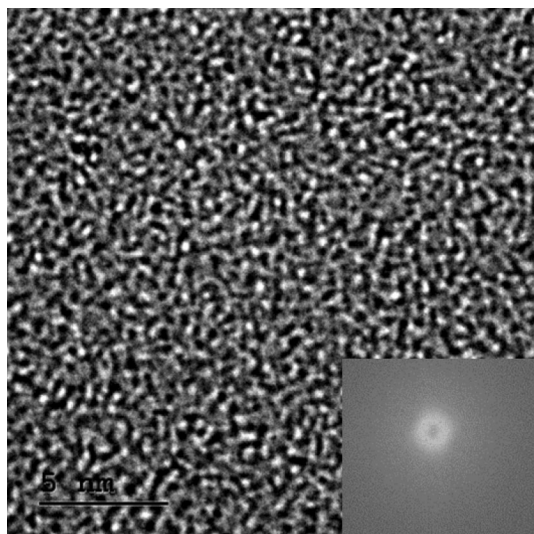
where  $c_{\text{eq}}$ —equilibrium concentration (mol L<sup>-1</sup>), V—aqueous phase volume (mL), m—sorbent mass (g),  $a_0$ —activity concentration of initial solution (Bq mL<sup>-1</sup>),  $a$ —equilibrium activity concentration of solution (Bq mL<sup>-1</sup>).

## Results and discussion

### Surface morphology and structural characterization

Characterization of the prepared AC adsorbents were characterized by several physicochemical methods and





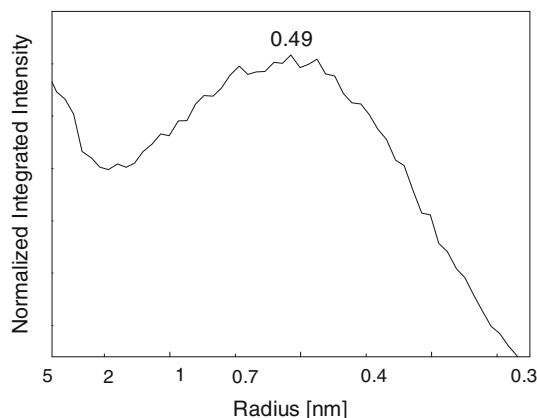
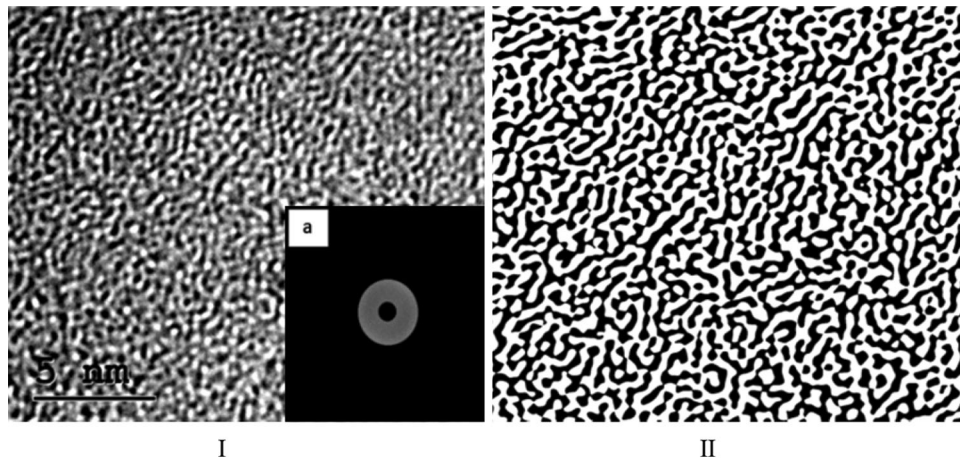
Sample B

**Fig. 1** Digitized picture of a HRTEM image for the AC sample B obtained by using the image scanner. The *inset* is the power spectrum

compared with commercial solid phase extraction material SEPARCOL, CARB-Seal (SC). The different inorganic compounds used in carbon treatment caused different surface and adsorption properties. It was observed that methods applied for the preparation of AC adsorbents are suitable for surface with nanostructure pores diameter less than 1 nm.

Surface and structure of the prepared adsorbents was investigated using transmission electron microscopy and small angle X-ray diffraction. A two-dimensional FFT (fast Fourier transform) of the original TEM images was carried out and the results are shown in the FFT power spectra of Fig. 1 which indicate the spatial frequency distribution. Sample B was used to illustrate pore structure of the sample. The Samples A, C, D and E have very similar images. The central area corresponds to low frequency, and

**Fig. 2** HRTEM image of the of AC sample B. The *inset (a)* is the filter pattern corresponding to pore size 0.3–1 nm. II The binary image IFFT of (a)



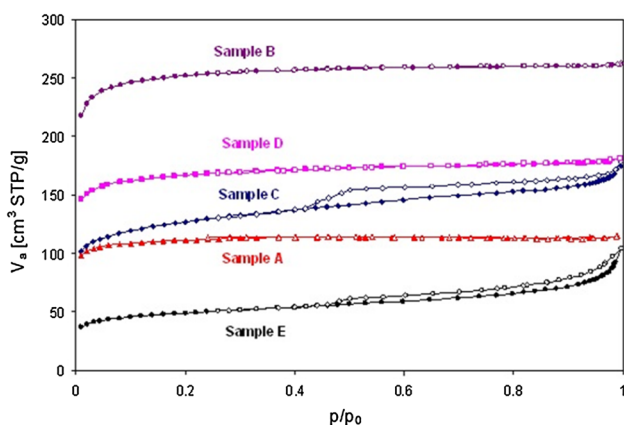
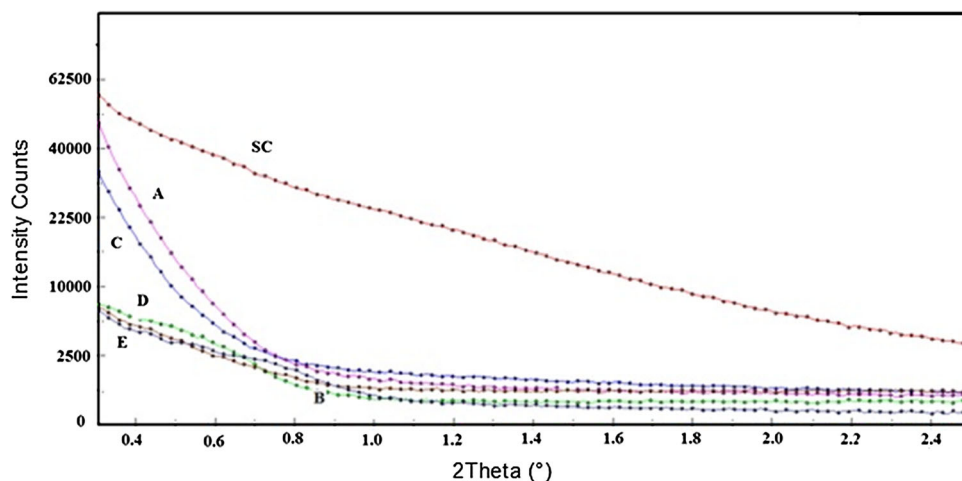
**Fig. 3** Pore size distributions profile of the sample B

the frequencies become higher as the location moves further from the centre. The central point in particular indicates the brightness of the picture. Each power spectrum looks concentric, thus showing random orientation of the pore structures. Image of the IFFT of sample B after filtering of the power spectrum is shown in Fig. 2. The inset (a) in the Fig. 2 I is the filter pattern corresponding to pore size 0.3–1 nm. Image on the right side II was obtained by filtration of the power spectrum in the range 0.3–1 nm and then an IFFT was performed, resulting in extraction of images in chosen pore size ranges and binary procedure from the program of ImageJ.

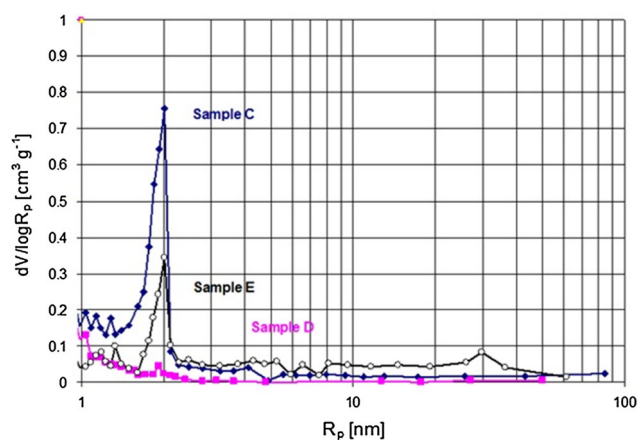
In Fig. 3, micropore size distributions (MPSDs) obtained by integration around the centre point of the power spectrum is presented. The average micropore size of the sample B was found to be 0.49 nm.

The X-ray small angle spectra for materials under investigation are shown in Fig. 4. No diffraction peak was observed for all AC samples used in the analyses. It could be expected from the results of HRTEM. Similar behavior was observed for all of AC materials. The scattered

**Fig. 4** SAXRD of AC samples



**Fig. 5** Adsorption–desorption isotherms of prepared samples



**Fig. 6** Pore size distributions of the samples C, D and E

intensity curves fall down gradually over the entire angle range indicating the random distribution of scattering inhomogeneities of the pores [58].

Adsorption–desorption isotherms

Adsorption isotherms of prepared samples are shown in Fig. 5. Shapes of all adsorption isotherms are similar to type I according to the IUPAC classification [59], typical for microporous materials. Only two samples (E and C) show very narrow H4-type horizontal hysteresis loops, indicating a small presence of mesoporous structure.

The treatment of adsorption data by linearization of BET isotherm in standard range of relative pressure of  $p/p_0 < 0.05–0.30 >$  gives negative values of  $C_{BET}$  constant in range of  $-68$  to  $-38$  °C (Table 1), indicating strong microporous nature of materials [60] and at the same time that the values of specific surface areas  $S_{BET}$  have not real physical meanings. The real picture about texture properties gives only treatment of adsorption data by t-plot method.

The shapes of adsorption isotherms of samples A, B and D show typical pure microporous character of solids. The absence of any hysteresis loop indicates the absence of any mesopores and therefore the micropore volumes of these samples are very close to the total nitrogen volume adsorbed at relative pressure of about 0.98–0.99. External surface area is about  $21 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  at sample A and  $32–35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  for samples B and D. The best sorption properties were measured for sample B which was treated by zinc chloride and after carbonization reached the largest specific area. The highest micropore volume  $V_{\text{micro}} = 0.377 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  was measured for this sample, corresponds to the highest position of adsorption isotherm and highest value of  $S_{BET} = 759 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . The real specific surface area, corresponding to the external surface of material particles, is only  $S_{\text{tot}} = 21.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . It means that 93 % of adsorbed nitrogen was concentrated in micropores. Sample A has micropore volume less than half value in comparison with B but it represents still about 92 % of total nitrogen adsorbed. The micropore volume value of



**Table 2** Texture properties of prepared samples

Samples	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$C_{\text{BET}}$ (-)	$V_{\text{micro}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$S_{\text{tot}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{tot}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{micro}}/V_{\text{tot}}$ (%)
A	337	-40.0	0.164	21.2	0.178	92
B	759	-38.8	0.377	35.6	0.405	93
C	466	-56.9	0.171	73.8	0.280	61
D	509	-42.6	0.247	32.1	0.280	88
E	157	-67.6	0.052	50.6	0.156	33
SC <sup>a</sup>	632	-	-	50.6	0.475	-

<sup>a</sup> [62]

sample D,  $V_{\text{micro}} = 0.247 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ , is in between those of samples A and B, volume of micropores is about 88 % of total adsorbed volume of nitrogen.

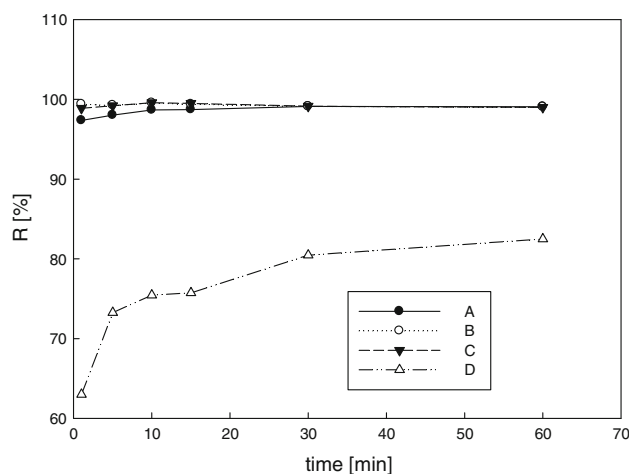
Adsorption isotherms of samples C and E show similar horizontal—oriented hysteresis loops, wider for sample C. Hysteresis loops indicates the presence on mesopores, that reflects also in the  $S_{\text{tot}}$  values—the highest value of  $S_{\text{tot}} = 73.8 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$  for sample C is connected with the widest hysteresis loop. The pore size distribution curves for samples C and E (Fig. 6) show only artefacts at diameter  $D = 4 \text{ nm}$  that probably do not correspond to real mesopores [61]. Only little increased background in wide range of pore radii from 1 to about 50 nm for samples C and E in comparison with pure microporous sample D indicates very wide pore size distribution of mesopores. Smaller values of micropore volumes represent only 61 and 33 % of total volume of nitrogen adsorbed for samples C and E, respectively.

#### Kinetics and Freundlich isotherms

Texture properties are summarized in Table 2. In all cases, an increased size of pores was observed for all 5 samples of fibrous cellulose treated in this work. The largest increase of the  $S_{\text{BET}}$  surface was observed for sample B, treated with  $\text{ZnCl}_2$  prior to carbonization. This sample also exhibited the best adsorption properties. Comparison with the commercial sample (SC) revealed that samples A to E prepared in this work have much smaller pore size diameter. Pore size of SC are much larger 4–25 nm [62].

Prior to the adsorption equilibrium experiments, effect of the contact time on adsorption of  $\text{TcO}_4^-$  was investigated in the range of 1 min to 1 h at initial pH 2, with tracer  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  concentration. The adsorption of  $\text{TcO}_4^-$  on all samples was rapid and the percentage of  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  adsorption was >98 % during the first 1–30 min for A, B and C samples, and for sample D (Fig. 7). The equilibrium time of 2 h was chosen for further experiments.

Perrhenate is a chemical analog to pertechnetate, so we use it as a non isotopic carrier to characterize adsorption capacity and isotherm on AC materials. Adsorption study with perrhenate anion is shown in Fig. 8. Distribution coefficient of perrhenate on AC samples was determined with a tracer of  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  and gamma measurement of



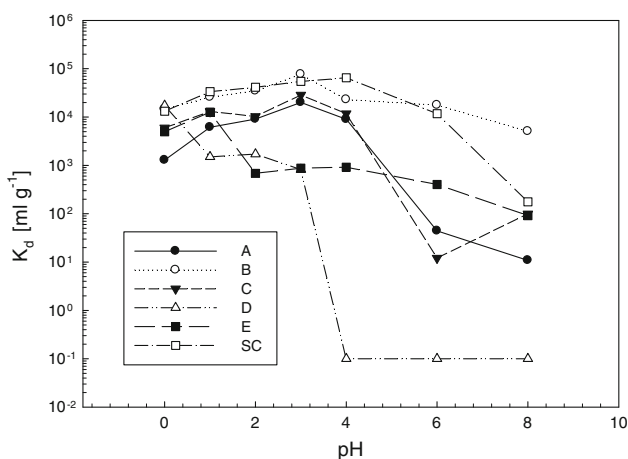
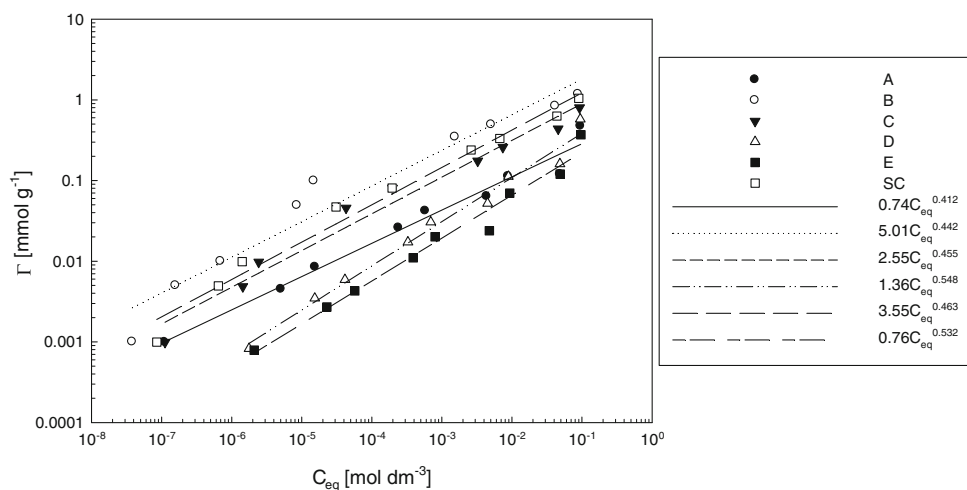
**Fig. 7** Dependence of percentage of  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  adsorption on AC versus contact time at pH 2

aqueous samples prepared by  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  with initial concentration 0.00001–0.1 M after reaching equilibrium of the adsorption system. The highest  $K_d$  of perrhenate was for the sample B the same sample as was determined for pertechnetate. Plot in log–log scale proved that the Freundlich isotherms fit the best and the results are shown in Fig. 8. From the results of perrhenate adsorption experiment it can be assumed that AC surface have heterogeneous adsorbent surface with different adsorption sites. The same Freundlich isotherm model was used for  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  on AC samples when aqueous Tc concentration was within the range  $1 \times 10^{-4}$  to  $1 \times 10^{-2} \text{ M}$  [50].

#### Effect of pH on distribution coefficient of $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$

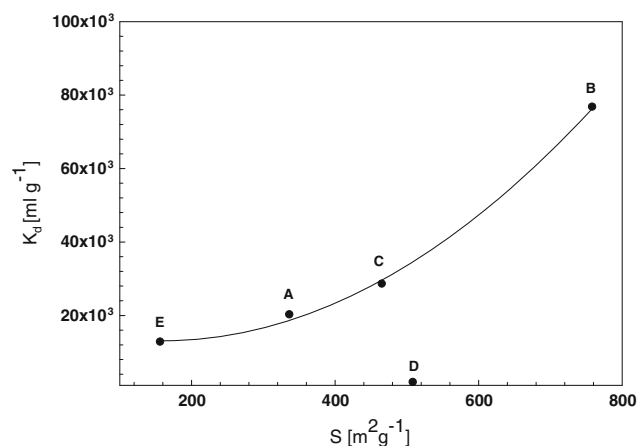
The adsorption capability of each AC samples was measured as a function of solution pH. The influence of pH on  $\text{TcO}_4^-$  adsorption on AC was studied between pH ~ 2 and pH ~ 10 (Fig. 9). Results indicated that adsorption of  $\text{TcO}_4^-$  on AC decreased.  $K_d$  is decreasing from  $7.6 \times 10^4$  to 10 for  $5.1 \times 10^3 \text{ mL g}^{-1}$  for AC sample B. For A, C and D the pH dependence is more noticeable. pH 4 is start point after which decreasing of  $K_d$  could be observed. It is consistent with  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  obtained from titration experiments. A high adsorption

**Fig. 8** Adsorption isotherm of  $\text{ReO}_4^-$



**Fig. 9** pH-dependent adsorption of  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  on AC

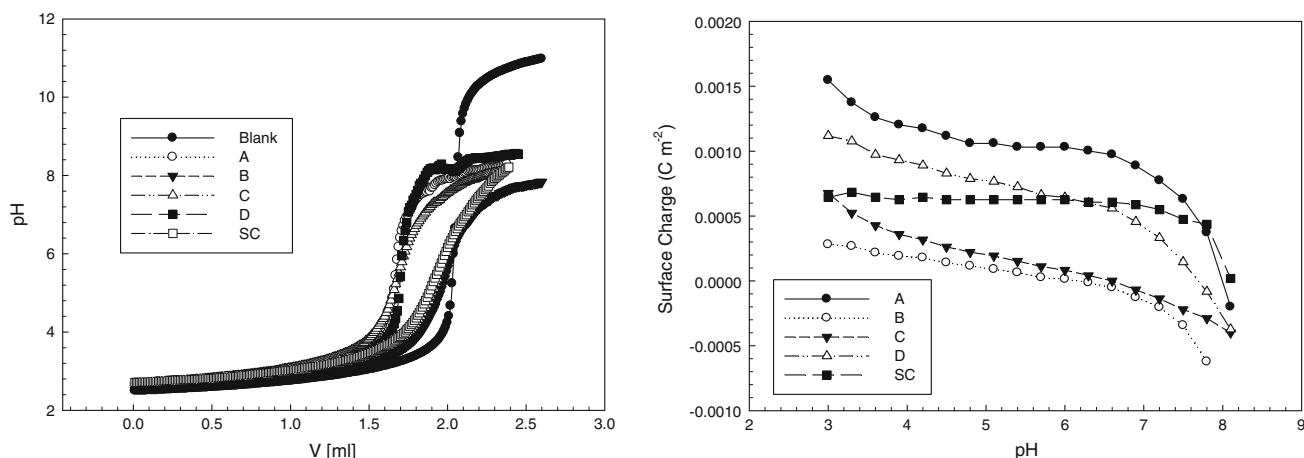
distribution coefficient and affinity of  $\text{TcO}_4^-$  on AC samples surface, more than 95 % of  $\text{TcO}_4^-$  was removed from the solution phase at pH 2–3. In the paper [46] it was claimed that on each carboxylic group, there exist two potential binding sites for pertechnetate adsorption,  $\text{R}-\text{C}-\text{OH}$  and  $\text{R}-\text{C}=\text{O}$ , where R represents aromatic ring. At the  $\text{R}-\text{C}-\text{OH}$  site,  $\text{TcO}_4^-$  is adsorbed by displacing the hydroxyl group in the acid,  $\text{R}-\text{C}-\text{OH} + \text{TcO}_4^- \rightarrow \text{R}-\text{C}-\text{OTcO}_3 + \text{OH}^-$ , with one  $\text{TcO}_4^-$  adsorbed and one  $\text{OH}^-$  released. Thus, after adsorption the pH values increased by 1–2 U. The adsorption of  $\text{TcO}_4^-$  to the  $\text{R}-\text{C}=\text{O}$  site is probably through hydrogen bonding or electrostatic attraction,  $\text{R}-\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}- + \text{TcO}_4^- \rightarrow \text{R}-\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OTcO}_3$ , with no net consumption or release of  $\text{H}^+$ . It is important to note that the bonds of  $\text{C}-\text{OH}$  and  $\text{C}=\text{O}$  in a carboxylic acid are conjugated and switch between the two forms constantly. Thus,  $\text{TcO}_4^-$  attaches to each site with equal probability. As the adsorption of given the large variability in measured  $K_d$  values, a mechanistic understanding of the adsorption process is crucial for selecting or engineering a carbonaceous material for a specific application.



**Fig. 10** Distribution coefficient at pH 3 versus surface of the AC samples

With the aim to explain the pH dependence of the Tc adsorption, we have compared the adsorption behavior with the adsorbent active surface and adsorbent surface charge density. Distribution coefficient at pH 3 versus surface of the AC samples is shown in Fig. 10.  $K_d$  is increased with surface for 4 samples and the curve was fitted with quadratic equation. Sample D is out of the trend. From low  $K_d$  result of the sample D in which the surface is nearly the same as for sample C it is clear that on technetium adsorption not only surface play role but adsorption active centre site too.

Surface charge was tested by the acid–base titration. Figure 11 shows the titration curves (a) and the surface charge (b) of the AC samples. While the surface charge densities of the SC sample is practically independent on pH, charge densities of the treated AC are higher at low pH and decrease with increasing pH. The charge of the AC samples in acidic solutions was found positive and changing to negative values with increasing of pH. The



**Fig. 11** Acid–base titration curves (*left*) and surface charge densities (*right*) for five representative AC samples

values of  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  depend on the sample preparation and are in the range 6–8. Positive charge of the surface in acidic pH is responsible for anion exchange reaction of  $\text{TcO}_4^-$ .

## Conclusions

Five activated carbon adsorbents were prepared, characterized and tested for their capabilities for adsorption of pertechnetate. Activated carbons of the samples A–E have small size pores with diameters under 1 nm. The results of experiments lead to the conclusions that the highest adsorption ability in a relation to Tc(VII) has the sample B. Sample B has a small pore size and the highest specific surface of all prepared samples and used in the experiments. Adsorption of  $\text{TcO}_4^-$  on activated carbon adsorbents was fast. For some adsorbents even 1 min is enough to reach more than 99 % adsorption. Adsorption of  $\text{TcO}_4^-$  is pH dependent. Maximum  $K_d$  was in acidic solutions with  $\text{pH} \sim 2\text{--}3$  and reach about  $8 \times 10^4 \text{ mL g}^{-1}$ . Adsorption isotherms with pertechnetate show high adsorption capacity more than  $1 \text{ mmol g}^{-1}$ . The results obtained in this study are good base for a separation of pertechnetate from molybdenum and could be one possibility for generator preparation with high Mo concentration such as it is case for cyclotron or photoreaction producing  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  from  $^{100}\text{Mo}$  target. In the future the influence of cations and anions present and static and dynamic method on pertechnetate adsorption properties will be studied.

**Acknowledgments** This contribution/publication is the result of the project implementation: CE for development and application of advanced diagnostic methods in processing of metallic and non-metallic materials, ITMS: 26220120048, supported by the Research and Development Operational, Program funded by the ERDF.

## References

- Perrier C, Segrè E (1937) Some chemical properties of element 43. *J Chem Phys* 5:712–716
- Kónya J, Nagy NM (2012) Nuclear and radiochemistry. Elsevier, Amsterdam
- Lieser KH (1993) Technetium in the nuclear fuel cycle, in medicine and in the environment. *Radiochim Acta* 63:5–8
- Desmet G, Myttenaere C (1986) Technetium in the environment. Elsevier, Amsterdam
- Schwochau K (2000) Technetium: chemistry and radiopharmaceutical applications. Wiley-VCH, Weinheim
- Brookins DG (1988) Eh-pH diagrams for geochemistry. Springer, Berlin
- Poineau F, Mausolf E, Jarvinen GD, Sattelberger AP, Czerwinski KR (2012) Technetium chemistry in the fuel cycle: combining basic and applied studies. *Inorg Chem* 51(15):8462–8467
- El-Wear S, German KE, Peretrukhin VF (1992) Sorption of technetium on inorganic sorbents and natural minerals. *J Radioanal Nucl Chem* 157(1):3–14
- Jedináková-Křížová V (1996) Radionuclides migration in the geosphere and their sorption on natural sorbents. *J Radioanal Nucl Chem* 208(2):559–575
- Kohlíčková M, Jedináková-Křížová V, Horejš M (1999) Influence of technetium and rhenium speciation on their sorption on natural sorbents. *Czech J Phys* 49(1):695–700
- Tkáč P, Kopunec R, Macášek F, Skrašková S (2000) Sorption of Tc(IV) and Tc(VII) on soils: influence of humic substances. *J Radioanal Nucl Chem* 246(3):527–531
- Vinšová H, Konirová R, Koudelková M, Jedináková-Křížová V (2004) Sorption of technetium and rhenium on natural sorbents under aerobic conditions. *J Radioanal Nucl Chem* 261(2):407–413
- Večerník P, Jedináková-Křížová V (2006) Diffusion of 99-technetium in compacted bentonite under aerobic and anaerobic conditions. *Czech J Phys* 56:D665–D672
- Mattson JS, Mark HB Jr (1971) Activated carbon. Dekker, New York
- Hayashi J, Kazehaya A, Muroyama K, Watkinson AP (2000) Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation. *Carbon* 38:1873–1878
- Marsh H (2001) Activated carbon compendium. Elsevier, Amsterdam

17. Hu Z, Srinivasan MP (2001) Mesoporous high-surface-area activated carbon. *Microporous Mesoporous Mater* 43:267–275
18. Bansal RCh, Goyal M (2005) *Activated carbon adsorption*. Taylor and Francis, London
19. Kang S, Jian-Chun J, Dan-dan C (2011) Preparation of activated carbon with highly developed mesoporous structure from *Camellia oleifera* shell through water vapor gasification and phosphoric acid modification. *Biomass Bioenergy* 35:3643–3647
20. Giraldo L, Moreno-Piraján CM (2012) Synthesis of activated carbon mesoporous from coffee waste and its application in adsorption zinc and mercury ions from aqueous solution. *J Chem* 9(2):938–948
21. Stoeckli F (1990) Microporous carbons and their characterization: the present state of art. *Carbon* 28:1–6
22. Rodriguez-Reinoso F, Linares-Solano A (1989) In: Thrower PA (ed) *Chemistry and physics of carbon: a series of advances*. Marcel Dekker, New York
23. Chmielewska E (2008) Development of new generation of environmental adsorbents based on natural nanomaterials. *Chem Listy* 102(2):124–130
24. McDougall GJ, Hancock RD, Nicol MJ, Wellington OL, Copperthwaite RG (1980) The mechanism of the adsorption of gold cyanide on activated carbon. *J S Afr Inst Min Metall* 80:344–356
25. Al-Bayoumy S, El-Kolaly M (1982) Some radiochemical studies on the adsorption behaviour of molybdenum-99 on silver-coated carbon granules and activated carbon. *J Radioanal Nucl Chem* 68(1):7–13
26. Morozova AA, Shashkova IL (1995) Sorption of cesium, strontium, and some toxic metal ions from aqueous media on chemically modified carbon sorbents. *Pharm Chem J* 29(8):553–556
27. Mandić M, Vuković Ž, Lazić S, Raičević S (1996) Sorption of hypiodous acid on activated carbon. *J Radioanal Nucl Chem* 208(2):453–460
28. Wu J, Xie Z, Guo K, Claesson O (2001) Measurement and prediction of the adsorption of binary mixtures of organic vapors on activated carbon. *Adsorpt Sci Technol* 19:737–749
29. Wu J, Hammarström L-G, Claesson O, Fängmark IE (2003) Modeling the influence of physico-chemical properties of volatile organic compounds on activated carbon adsorption capacity. *Carbon* 41:1322–1325
30. Pawłowski L, Dudzińska MR, Pawłowski A (2003) In: Wolborska A, Pilecka-Bujnowicz K (eds) *Environmental engineering studies*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York
31. Wu J (2004) Modeling adsorption of organic compounds on activated carbon A multivariate approach. Solfjädersn Offset AB, Umeå
32. Samonin VV, Nikonova VYu, Podvyaznikov ML (2008) Sorption properties of fullerene-modified activated carbon with respect to metal ions. *Prot Met* 44(2):190–192
33. Tikhonova LP, Goba VE, Kovtun MF, Tarasenko YuA, Khavryuchenko VD, Lyubchik SB, Boiko AN (2008) Sorption of metal ions from multicomponent aqueous solutions by activated carbons produced from waste. *Russ J Appl Chem* 81(8):1348–1355
34. Buzaeva MV, Kalyukova EN, Klimov ES (2010) Sorption properties of AG-3 activated carbon in relation to oil products. *Russ J Appl Chem* 83(10):1883–1885
35. Sheveleva IV, Zheleznov VV, Bratskaya SYu, Avramenko VA, Kuryavii VG (2011) Sorption of cesium radionuclides with composite carbon fibrous materials. *Russ J Appl Chem* 84(7):1152–1157
36. Bazan RE, Bastos-Neto M, Moeller A, Dreisbach F, Staudt R (2011) Adsorption equilibria of O<sub>2</sub>, Ar, Kr and Xe on activated carbon and zeolites: single component and mixture data. *Adsorption* 17:371–383
37. Sheng G, Li Y, Dong H, Shao D (2012) Environmental condition effects on radionuclide <sup>64</sup>Cu(II) sequestration to a novel composite: polyaniline grafted multiwalled carbon nanotubes. *J Radioanal Nucl Chem* 293(3):797–806
38. Kaźmierczak J, Nowicki P, Pietrzak R (2012) Sorption properties of activated carbons obtained from corn cobs by chemical and physical activation. *Adsorption* 19:273–281
39. Fang Q, Chen B (2012) Adsorption of perchlorate onto raw and oxidized carbon nanotubes in aqueous solution. *Carbon* 50:2209–2219
40. Yoon I-H, Meng X, Wang Ch, Kim K-W, Bang S, Choe E, Lippincott L (2009) Perchlorate adsorption and desorption on activated carbon and anion exchange resin. *J Hazard Mater* 164:87–94
41. Weber W Jr (1974) Adsorption processes. *Pure Appl Chem* 37(3):375–392
42. Lin Ch-Ch (1979) Kinetics and mechanisms of adsorption of heavy metal ions on activated carbon, (Thesis). <https://repositories.tdl.org/ttuir/bitstream/handle/2346/21688/31295001871556.pdf?sequence=1>
43. Chermisionoff NP, Ellerbusch F (1978) *Carbon adsorption handbook*. Ann Arbor Science Publishers, Michigan
44. Stoeckli F, Hugli-Cleary D (2001) On the mechanisms of phenol adsorption by carbons. *Russ Chem Bul* 50(11):2060–2063
45. Kawasaki M, Omori T, Hasegawa K (1993) Adsorption of pertechnetate on an anion exchange resin. *Radiochim Acta* 63:53–56
46. Wang Y, Gao H, Yeredla R, Xu H, Abrecht M (2007) Control of pertechnetate sorption on activated carbon by surface functional groups. *J Coll Inter Sci* 305:209–217
47. Lodewyckx P (2008) Adsorption on activated carbon: one underlying mechanism? NATO science for peace and security series C: environmental security. Springer, Netherlands
48. Viani B (1999) Assessing materials (“Getters”) to immobilize or retard the transport of technetium through the engineered barrier system at the potential Yucca mountain nuclear waste repository. Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore
49. Poineau F, Hartmann T, Chinthaka Silva GW, Jarvinen G, Czerwinski K (2009) Preparation of technetium metal by thermal treatment under argon/H<sub>2</sub>O. *J Radioanal Nucl Chem* 279(1):16
50. Yamagishi I, Kubota M (1989) Separation of technetium with active carbon. *Nucl Sci Technol* 26:1038–1044
51. Gu B, Dowlen KE, Liang L, Clausen JL (1996) Efficient separation and recovery of technetium-99 from contaminated groundwater. *Sep Technol* 6:123–132
52. Holm E, Gäfvert T, Lindhal P, Roos P (2000) In situ sorption of technetium using activated carbon. *Appl Radiat Isot* 53:153–157
53. Ito K, Akiba K (1991) Adsorption of pertechnetate ion on active carbon from acids and their salt solutions. *J Radioanal Nucl Chem* 152:381–390
54. Ito K, Yachidate A (1992) Behavior of pertechnetate ion adsorption from aqueous solutions shown by activated carbons derived from different solutions. *Carbon* 30(5):767–771
55. Harkins WD, Jura EJ (1944) The decrease of free surface energy as a basis for the development of equations for adsorption isotherms; and the existence of two condensed phases in films on solids. *J Chem Phys* 12:112–113
56. Barrett EPT, Joyner LG, Halenda PP (1951) The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J Am Chem Soc* 73:373–380
57. ImageJ Application (2004) National Institutes of Health, Maryland. <http://rsb.info.nih.gov/ij/plugins/>
58. Venhryn BYA, Grygorchak II, Kulyk YUO, Mudry SI, Shvets RYA (2008) Porous structure of carbon-based materials studied by means of X-ray small angle scattering method. *Opt Appl* 38(1):119–124

59. Sing KSW, Everett DH, Haul RAW, Moscou L, Pierotti RA, Roquérol J, Siemieniewska T (1985) Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendation 1984, IUPAC, Physical Chemistry Division). *Pure Appl Chem* 57(4):603–619
60. Hudec P (2012) Texture of solids—determination of surface properties of adsorbents and catalysts by physical adsorption of nitrogen (in Slovak). STU publisher, Bratislava
61. Groen JC, Peffer LAA, Pérez-Ramírez J (2003) Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. *Microporous Mesoporous Mater* 60(1):1–17
62. Matisová E, Hrouzková S, Novák I, Berek D, Kozánková J (1999) Novel porous carbons and their utilization in trace analysis. *Chem Papers* 53(1):40–48

**Príloha II: [PUBLIKÁCIA II]**

GALAMBOŠ M, **DAŇO M**, VIGLAŠOVÁ E, KRIVOSUDSKÝ L, ROSSKOPFOVÁ O, NOVÁK I, BEREC I a RAJEC P. *Effect of competing anions on pertechnetate adsorption by activated carbon*. *J Radioanal Nucl Chem* 2015, 304(3), 1219–1224. DOI 10.1007/s10967-015-3953-4

**Ohlasy**

- Yang JQ, Shi KL, Gao XQ et al. *Chem Eng J* **2020**, 382, 122894. DOI 10.1016/j.cej.2019.122894.
- Hoang NT, Holze R. *Russ J Electrochem* **2020**, 56, 492-505. DOI 10.1134/s1023193520060087.
- Huang XX, Cheng W, Quan XJ et al. *Ozone: Sci Eng* **2019**, 41(5), 415-426. DOI 10.1080/01919512.2018.1555027.
- Lahiri S, Choudhury D, Sen K. *J Radioanal Nucl Chem* **2018**, 318(3), 1543-1558. DOI 10.1007/s10967-018-6240-3.
- Hercigonja R, Vranješ-Djurić SD, Mirković MD et al. *J Radioanal Nucl Chem* **2018**, 317(1), 215-225. DOI 10.1007/s10967-018-5893-2.
- Park J-I, Cho HR, Choi KS et al. *J Radioanal Nucl Chem* **2018**, 316(3), 1281-1288. DOI 10.1007/s10967-018-5769-5.
- Choi KS, Lee CH, Im HJ et al. *J Radioanal Nucl Chem* **2017**, 314(3), 2145-2154. DOI 10.1007/s10967-017-5566-6.
- Matović Lj, Đukić A, Omerašević M et al. *J Radioanal Nucl Chem* **2017**, 314(2), 897-905. DOI 10.1007/s10967-017-5442-4.
- Hamed MM, Holiel M, El-Aryan YF. *J Mol Liq* **2017**, 242, 722-731. DOI 10.1016/j.molliq.2017.07.035.
- Frišták V, Michálekóvá-Richveisová B, Viglašová E. *J Iran Chem Soc* **2017**, 14(3), 521-530. DOI 10.1007/s13738-016-1000-1.
- Zubrik A, Matik M, Hredzák S et al. *J Cleaner Prod* **2017**, 143, 643-653. DOI 10.1016/j.jclepro.2016.12.061.
- Michálekóvá-Richveisová B, Frišták V, Pipiška M et al. *Environ Pollut Sci Res* **2017**, 24(1), 463-475. DOI 10.1007/s11356-016-7820-9.

- Zhu YP, Wu M, Gao NY et al. *Chemosphere* **2016**, 165, 134-143. DOI 10.1016/j.chemosphere.2016.08.078.
- Mayordomo N, Alonso U, Missana T. *Sci Total Environ* **2016**, 572, 1025-1032. DOI 10.1016/j.scitotenv.2016.08.008.
- Milićević S, Matović Lj, Petrović Đ et al. *J Radioanal Nucl Chem* **2016**, 310(2), 805-815. DOI 10.1007/s10967-016-4850-1.
- Zu JH, Liu RQ, Zhang JQ et al. *J Radioanal Nucl Chem* **2016**, 310(1), 229-237. DOI 10.1007/s10967-016-4819-0.
- Neeway JJ, Asmussen RM, Lawter AR et al. *Chem Mater* **2016**, 28(11), 3976-3983. DOI 10.1021/acs.chemmater.6b01296.
- Frišták V, Grasser M, Pipiška M et al. *Nova Biotechnol Chim* **2016**, 15(1), 35-46. DOI 10.1515/nbec-2016-0004.
- Peng Y, Huang H, Liu D et al. *ASC Appl Mater Interfaces* **2016**, 8(13), 8527-8535. DOI 10.1021/acsami.6b00900.
- Williams CD, Carbone P. *Environ Sci Technol* **2016**, 59(7), 3875-3881. DOI 10.1021/acs.est.5b06032.
- Wittenberger G, Šofranko M. *Acta Montan Slovaca* **2015**, 20(1), 10-15. DOI 10.3390/ams20010010.
- Frišták V, Soja G. *Nova Biotechnol Chim* **2015**, 14(1), 104-115. DOI 10.1515/nbec-2015-0020.



# Effect of competing anions on pertechnetate adsorption by activated carbon

M. Galamboš · M. Daňo · E. Viglašová ·  
L. Krivosudský · O. Roszkopfová · I. Novák ·  
D. Berek · P. Rajec

Received: 3 November 2014 / Published online: 14 February 2015  
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2015

**Abstract** Activated carbon (AC) has a relatively high efficiency for retaining  $\text{TcO}_4^-$  compared to other materials. AC is used on a vast scale in gas and water purification, metal extraction, medicine and many other applications. The  $\text{TcO}_4^-$  adsorption mechanism on AC is not fully known, however there are assumptions of ion-exchange reaction between AC surface and  $\text{TcO}_4^-$  anions. Adsorption and anion competitive investigation have shown that perchlorate anions have most influence on  $\text{TcO}_4^-$  adsorption. Adsorption properties depend on standard absolute molar enthalpies of hydration. Anion competitiveness was investigated with five samples that were prepared in different ways (this was already published in previous article), we used several anions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HCOO}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  at different concentrations. In general, the adsorption of  $\text{TcO}_4^-$  is influenced mostly by  $\text{ClO}_4^-$ , what is explained by its similar structure with  $\text{TcO}_4^-$ ; however the co-existence of  $\text{Fe}^{3+}$  cations in the AC structure decreases  $\text{TcO}_4^-$  adsorption.

**Keywords** Activated carbon · Pertechnetate · Adsorption · Competition

---

M. Galamboš (✉) · E. Viglašová · L. Krivosudský  
Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Natural Sciences,  
Comenius University in Bratislava, Mlynská Dolina,  
842 15 Bratislava, Slovak Republic  
e-mail: galambos@fns.uniba.sk

M. Daňo · O. Roszkopfová · P. Rajec  
Department of Nuclear Chemistry, Faculty of Natural Sciences,  
Comenius University in Bratislava, Mlynská Dolina,  
842 15 Bratislava, Slovak Republic

I. Novák · D. Berek  
Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences,  
Dúbravska cesta 9, 845 41 Bratislava, Slovak Republic

## Introduction

Element 43 in the seventh group of the periodic system, technetium, is the lowest atomic number radioelement. Stable, non-radioactive isotopes do not exist according to Mattauch's rule. All technetium isotopes are radioactive, and are produced by neutron fusion of  $^{235}\text{U}$  in a small portion in nuclear reactors ( $10^{-6}$  %), mainly by  $\beta$ -decay of fusion product  $^{99}\text{Mo}$  (6 %).  $^{99}\text{Tc}$  is released to the environment as pertechnetate [1–13].

It has been shown that activated carbon (AC) has a relatively high efficiency for retaining  $\text{TcO}_4^-$  compared to other materials [14]. AC has the highest volume of adsorption porosity of any material known to man [15]. Due to its nanoporous structure and variable surface functional groups, AC is used on a immense scale in gas and water purification, metal extraction, medicine and many other applications. Due to its high specific surface area, nanoporous structure, and variable surface functional groups, AC is widely used as an adsorbent for removal of radionuclides, toxic metals, oxoanions, and organic compounds [16–31].

The adsorption mechanism on AC is not fully known, however some of the results previously obtained indicate that the mechanism involves an anion exchange [10, 11, 14]. Yoshida et al. [32] have attributed ion adsorption by active carbon to the chemical functional groups of chromene, pyrone and lactones present in the surface oxide of active carbon. Boehem et al. [33] have reported on an anion chemisorptions from aqueous solution by a pyrone group, and noted that the adsorbed anion is exchangeable. Garten et al. [34] have suggested that the chromene group reacts with  $\text{H}^+$  to form its oxonium ion, which causes another type of anion adsorption in the acidic solution. Different adsorption behavior of adsorption materials is attributed to the different distribution of surface functional groups. The presence of a large fraction of acidic carboxylic subgroups was found to be responsible



for the high adsorption capabilities of materials, where direct involvement of  $-C-OTcO_3$  bonding occurs:  $R-C-OH + TcO_4^- \rightarrow R-C-OTcO_3 + OH^-$ . Low adsorption capacities are attributed to the presence of phenolic and carboxylic groups with lower acidity. The proposed general mechanism of attachment of the  $TcO_4^-$  to these functional groups (Fig. 1) suggest either hydrogen bonding or electrostatic attraction, where no consumption or release of  $H^+$  or  $OH^-$  occurs:  $R-OH_2^- + TcO_4^- \rightarrow (R-OH_2-OTcO_3) R-OH_2 \cdots OTcO_3$  [35, 36]. Our research interest is in the surface oxygen complex formation, chemistry of these complexes and their location in porosities, some of which may not be accessible to other anions to create such complex species.

The main aim of this research was to investigate adsorption of  $TcO_4^-$  and adsorption of  $TcO_4^-$  in competitive anions environment from aqueous solutions on activated carbon materials synthesized at the Polymer Institute of the Slovak Academy of Sciences.

## Experimental

### Preparation of AC

AC was prepared from cellulose wool obtained at the pulp factory Ružomberok (Slovakia) and treated with various solutions. The AC samples A–E and SC were prepared by different treatment which was described in our previous work including their characterization [36].

### Radiotracer and aqueous phases

Aqueous solution of  $TcO_4^-$  ( $pH = 2$ ) were used for the adsorption experiments. Technetium in the form of  $TcO_4^-$  was produced using  $^{99}Mo-^{99m}Tc$  generator eluted with 0.9 % NaCl solution. The radio-indicator method was used

for this investigation, for each experiment approximately 1 MBq of  $^{99m}Tc$  was added to the solution as radiotracer. The solutions for investigation of anions influence (NaCl, NaBr,  $NaClO_4$ ,  $CH_3COONa$ ,  $NaNO_3$ ,  $HCOONa$  and  $Na_2SO_4$ ), at  $pH = 2$  with the known concentrations (0.0001 M; 0.001 M; 0.01 M; 0.1 M and 1 M) were used. The pH was measured using a Hanna pH meter equipped with combine glass Hanna pH electrode.

### Batch technique and measuring of radioactivity

The batch technique was used in all the experimental studies in the present work. Adsorption of pertechnetate on the AC was studied through radioisotope indication using radioisotope of  $^{99m}Tc$  in the form of  $^{99m}TcO_4^-$  in static arrangement of experiments in aerobic conditions at laboratory temperature. Adsorption parameters were determined upon mixing 0.03 g of the sorbent with 3 mL of the desired solution in plastic test tubes with internal diameter 14 mm and capacity 10 mL in laboratory extractor at constant speed of mixing for 1 h. After adsorption and following by subsequent centrifugation ( $t = 10$  min, 6,000 rot/min) was taken 1 mL of each solutions as the supernatants to measure the radioactivity using Wallac 1470 gamma counter.

Adsorption properties of AC were calculated by following equations:

Distribution coefficient

$$K_d = \frac{a_0 - a}{a} \times \frac{V}{m}; \quad (\text{mL g}^{-1}) \quad (1)$$

Percentage of adsorption

$$R = \frac{100 \times K_d}{K_d + V/m}; \quad (\%) \quad (2)$$

where  $c_{eq}$  is the equilibrium concentration ( $\text{mol L}^{-1}$ ),  $V$  is the aqueous phase volume (mL),  $m$  is the sorbent mass (g),  $a_0$  is the volume activity of initial solution ( $\text{mL s}^{-1}$ ),  $a$  is the equilibrium volume activity of solution ( $\text{mL s}^{-1}$ ).

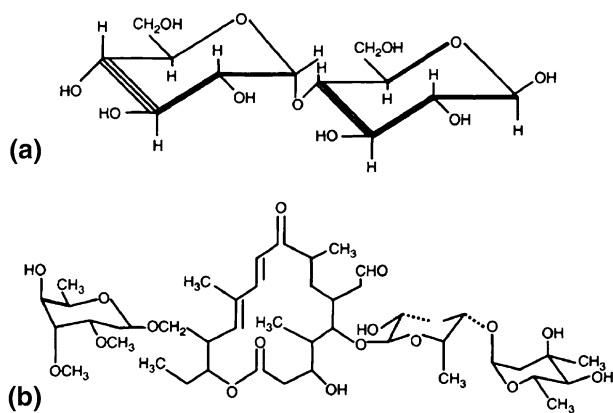
### FTIR spectra

Solid state FTIR spectra were recorded on Thermo Scientific Nicolet 6,700 FT IR spectrometer by ATR technique in the range of  $4,000-650 \text{ cm}^{-1}$ , averaging the data of 64 successive scans. All spectra were corrected for background effects.

## Results and discussion

### Adsorption equilibrium

The adsorption of  $TcO_4^-$  was investigated as a function of shaking time. The process of adsorption was very fast and



**Fig. 1** **a** Molecular structure of a cellulose-type precursor and **b** the possible structure intermediate between cellulose and that of a resultant activated carbon

the adsorption equilibrium was attained within a few minutes for samples A, B, C, E, and reached 99 % of adsorption percentage (Fig. 2). Adsorption process in the case of sample D was slower and adsorption equilibrium was attained after 30 min reaching 80 %. The equilibrium time of 2 h was chosen for further experiments [36]. The adsorption study was carried out with  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  with a tracer of  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ . Freundlich isotherms better correspond with experimental data as shown in our previous work [36].

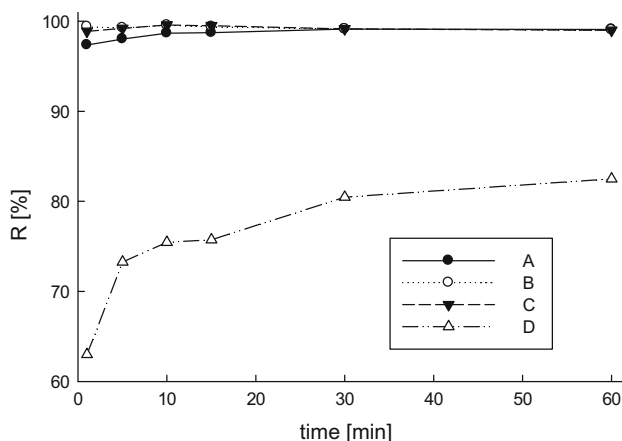
### FTIR spectra

FTIR spectra are shown on Fig. 3. The samples A and D exhibit no bands in IR spectra. We presume this could be caused by the high carbonization temperature of the samples A (700 °C) and B (800 °C). Nevertheless, the adsorption of  $\text{TcO}_4^-$  was observed on both samples. Vibrational bands of the samples B, C and E are summarized in Table 1 [11, 37–39].

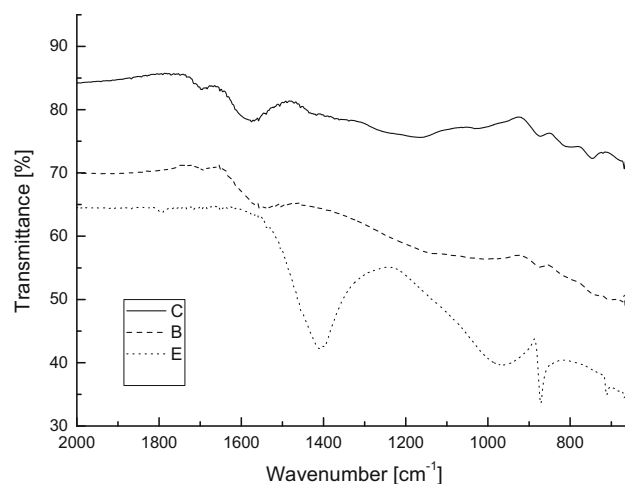
### Effect of competitive anions

The adsorption experiments of  $\text{TcO}_4^-$  on AC were carried out in the presence of competitive anions of  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  or  $\text{SO}_4^{2-}$ . Adsorption mechanism is not fully known and has been outlined in our previous work [36]. The pH values after the adsorption were almost the same in the range of pH 2–3, in which the adsorption took place with the highest  $K_d$  values.

Sample A was prepared without any additives. The adsorption of  $\text{TcO}_4^-$  was close to 100 % at the lowest concentrations of anions except  $\text{NO}_3^-$  where maximum of adsorbed  $\text{TcO}_4^-$  reached 85 % (Fig. 4). The lowest percentage of adsorption of  $\text{TcO}_4^-$  was observed by competition with  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ . The percentage of adsorption does not rise over



**Fig. 2** FTIR spectra of AC samples B, C and E



**Fig. 3** Dependence of the percentage of  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  adsorption on AC versus contact time at pH 2

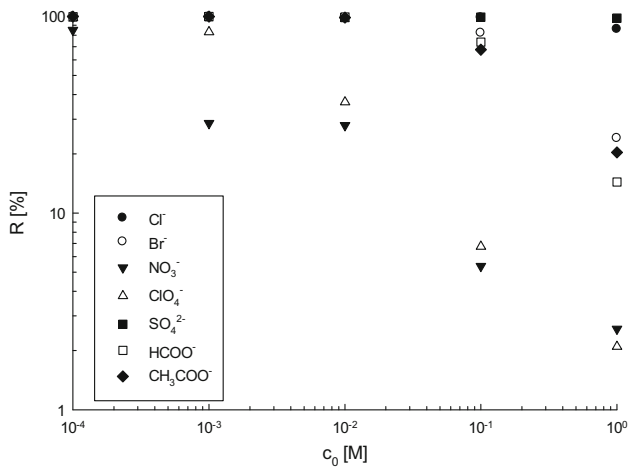
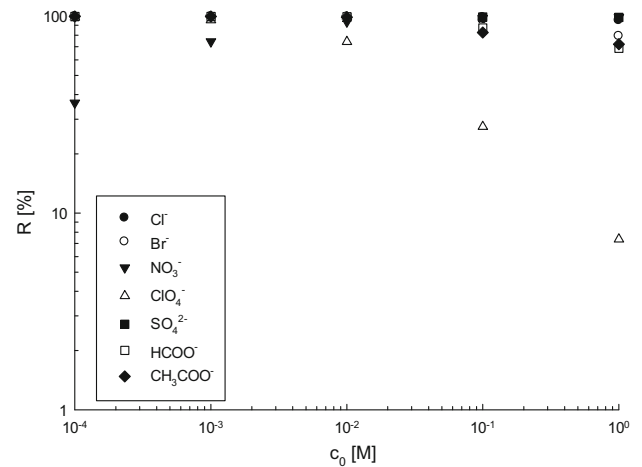
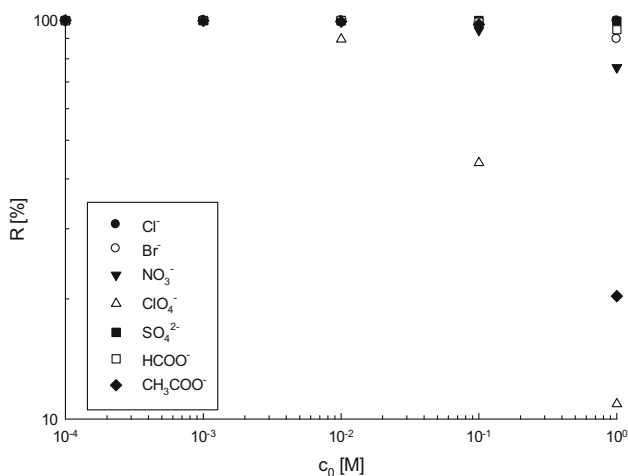
15 % in both cases. On the other hand, all the other anions had significant influence on the adsorption of  $\text{TcO}_4^-$  and the rate of adsorption of  $\text{TcO}_4^-$  decreased with increasing concentration of the anions. The most significant decrease of the adsorption was observed with solutions containing  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{ClO}_4^-$  anions. This is probably due to the fact that these anions have the highest standard absolute molar enthalpies of hydration. Moreover,  $\text{TcO}_4^-$  and  $\text{ClO}_4^-$  have similar tetrahedral structure and therefore  $\text{TcO}_4^-$  anions could be replaced by  $\text{ClO}_4^-$  in the active sites. The adsorption of  $\text{TcO}_4^-$  on AC depends on standard absolute molar enthalpies of hydration ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ):  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $-1,099$ ) <  $\text{HCOO}^-$  ( $-384$ ) <  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ( $-374$ ) <  $\text{Cl}^-$  ( $-359$ ) <  $\text{Br}^-$  ( $-328$ ) <  $\text{NO}_3^-$  ( $-316$ ) <  $\text{ClO}_4^-$  ( $-205$ ) [13, 40, 41]. This trend is similar to extraction of the mentioned anions with amine solutions [42]. The pore size of AC samples ranges between 300 and 1,000 pm [36]. The adsorption of  $\text{TcO}_4^-$  depends on the chemical treatment of the sample as well.

The percentage of adsorption of  $\text{TcO}_4^-$  for the sample B (Fig. 5) does not decrease below 90 % for samples containing  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{HCOO}^-$  anions. For the samples containing  $\text{NO}_3^-$  anions at the highest concentration was the percentage of adsorption equal to 76 %, for  $\text{HCOO}^-$  anions 20 % and for  $\text{ClO}_4^-$  anions 11 %. The highest influence on the adsorption of  $\text{TcO}_4^-$  had the anions with the largest standard absolute molar enthalpy of hydration.  $\text{ClO}_4^-$  anions can be potentially used for desorption of pertechnetate. Competitive adsorption of  $\text{ClO}_4^-$  probably takes place by the formation of  $(\text{R}-\text{OH}_2-\text{OClO}_3)$   $\text{R}-\text{OH}_2 \cdots \text{OClO}_3$  interactions on the surface of AC [35].

As shown in Fig. 6 for sample C, the percentage of adsorption of  $\text{TcO}_4^-$  in  $\text{NO}_3^-$  environment is increased by increased concentration of the anions. At the lowest concentration of  $\text{NO}_3^-$  anions is the percentage of adsorption equal to 36 % and increases up to 99 % at the highest

**Table 1** Vibrational bands corresponding to samples B, C and E

Samples	B	C	E
–OH surface hydroxyl groups and chemisorbed water	–	–	–
C=O carbonyl groups in ketone and carboxylic acid	1,694	1,695	–
C=C stretching vibration in aromatic ring	1,538	1,575	–
C–H deformation vibration in alkane	–	–	1,410
HC=CH deformation vibration	–	–	961
C–O stretching vibration in alcohol –O–cyclic ether group	1,008	1,162, 1,031	–
C–H vibrations	872	873, 796, 745	872, 711

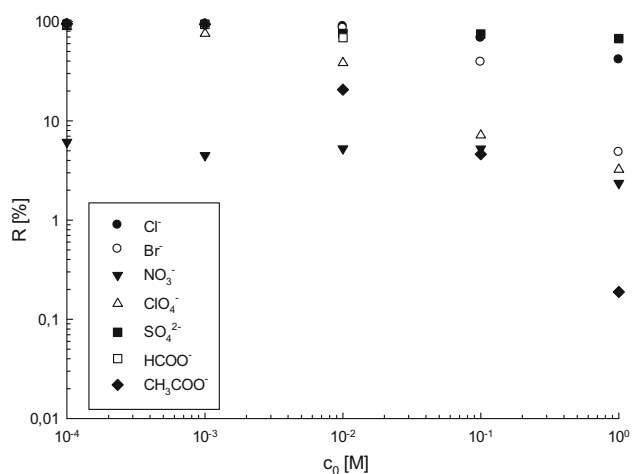
**Fig. 4** Sample A, relation between the percentage of adsorption *R* and initial concentration of anions. Logarithmic scale**Fig. 6** Sample C, relation between the percentage of adsorption *R* and initial concentration of anions. Logarithmic scale**Fig. 5** Sample B, relation between the percentage of adsorption *R* and initial concentration of anions. Logarithmic scale

concentration of the anions. All the other adsorptions of  $\text{TcO}_4^-$  have a decreasing tendency.

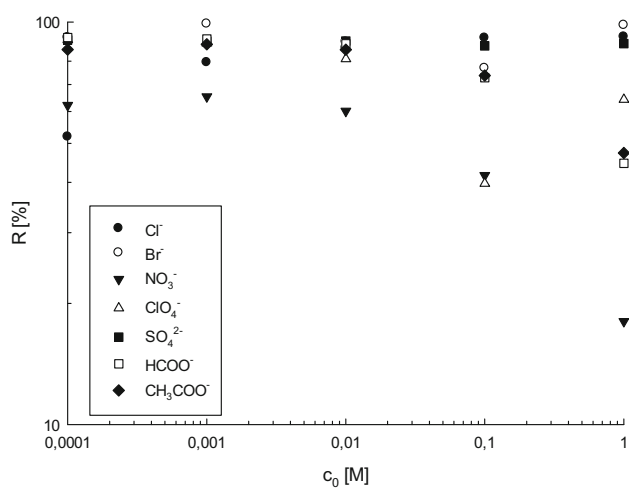
In Fig. 7, the results of the measurements of the percentage of adsorption of  $\text{TcO}_4^-$  for sample D. The smallest adsorbed amount of  $\text{TcO}_4^-$  was observed in the environment of  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  followed by  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{ClO}_4^-$ . It seems

that  $\text{ClO}_4^-$  anions had no influence on the adsorption of  $\text{TcO}_4^-$  as we observed in the samples A–C and also the E sample. It can be caused by the high temperature of carbonization (800 °C) and this can lead to some surface differences that have not been measured by FTIR. Either way, the adsorption of  $\text{TcO}_4^-$  takes place even if the percentage of adsorption of  $\text{TcO}_4^-$  is in general smaller than in other samples.

The results of the anion competition experiment in sample E are summarized in Fig. 8. It was the sample with the smallest specific area [36]. The percentage of  $\text{TcO}_4^-$  adsorption is decreasing to 0.1 M in  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Br}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  environment, respectively, increased again at the lowest concentration. The percentage of  $\text{TcO}_4^-$  adsorption in the solutions with various  $\text{Cl}^-$  anions concentration is increased only in the case of sample E. The amount of  $\text{TcO}_4^-$  adsorbed on AC in  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{HCOO}^-$  and  $\text{NO}_3^-$  solutions is decreased similarly to all the other samples. Fang et al. [43] have shown that a co-existence of  $\text{Fe}^{3+}$  cations decreases  $\text{ClO}_4^-$  adsorption. In our case the sample E was treated with a solution of  $\text{FeCl}_3$  [36]. At the highest concentration of 1 M  $\text{ClO}_4^-$  was the percentage of  $\text{TcO}_4^-$  adsorption lower than in 0.1 M  $\text{ClO}_4^-$ .



**Fig. 7** Sample *D*, relation between the percentage of adsorption *R* and initial concentration of anions. Logarithmic scale



**Fig. 8** Sample *E*, relation between the percentage of adsorption *R* and initial concentration of anions. Logarithmic scale

The samples A, B and D have typical pure microporous character of solids [36]. Samples C and E have microporous and mesoporous structure. Overall, it seems that competition of anions is strongly depended on the way of preparation, more dependent on dopant added during the preparation than by mesoporous structure. The structure of AC (Fig. 3) is not obviously known, based on our measurements of FTIR spectra, as the peaks are too wide and each peak can correspond to several functional groups.

## Conclusion

The adsorption of  $\text{TcO}_4^-$  depends on the presence and concentration of other anions in the solution. In general, the most significant influence on  $\text{TcO}_4^-$  adsorption on activated carbon had  $\text{ClO}_4^-$  anions. This is most likely due to

the similar tetrahedral structure and  $\text{ClO}_4^-$  anions have the lowest hydration ability (standard absolute molar enthalpy of hydration is equal to  $-205$ ). The adsorption of  $\text{TcO}_4^-$  on activated carbon was more suppressed by increase of  $\text{ClO}_4^-$  concentration. Adsorption on activated carbon depends also on the surface structure as well as on the sample preparation and treatment. Co-existence of  $\text{Fe}^{3+}$  cations in the structure of sample E decreases the adsorption of  $\text{TcO}_4^-$ .

## References

- Vértes A, Nagy S, Klencsár Z, Lovas RG, Rösch F (2011) Handbook of nuclear chemistry 2nd Edn, Springer Science + Business Media B.V. ISBN 978-1-4419-0719-6
- Schwochau K (2000) Technetium. Chemistry and radiopharmaceutical applications. Wiley-VCH, Chichester 446
- Brookins DG (1988) Eh-pH diagrams for geochemistry. Technetium. Springer, Berlin, pp 97–99
- Rider BF (1981) Compilation of fission products yields, Vallecitos. Nuclear Center, NEDO-1254-3(C)
- Choppin GR, Liljenzin J-O, Rydberg J (2002) Radiochemistry and nuclear chemistry, 3rd edn. Butterworth-Heinemann, Woburn
- Sparkes ST, Long SE (1987) The chemical speciation of technetium in the environment: a literature survey. Report. INIS 20(6):30
- Simonoff M, Sergeant C, Poulain S, Pravikoff MS (2007) Microorganisms and migration of radionuclides in environment. C R Chim 10(10–11):1092–1107
- Tkáč P, Kopunec R, Macásek F, Skrašková S (2000) Sorption of Tc (IV) and Tc (VII) on soils: influence of humic substances. J Radioanal Nucl Chem 246(3):527–531
- Vinšová H, Konířová R, Koudelková M, Jedináková-Křížová V (2004) Sorption of technetium and rhenium on natural sorbents under aerobic conditions. J Radioanal Nucl Chem 261(2):407–413
- Večerník P, Jedináková-Křížová V (2006) Diffusion of 99-technetium in compacted bentonite under aerobic and anaerobic conditions. Czech J Phys 56:D665–D672
- Wang Y, Gao H, Yeredla R, Xu H, Abrecht M (2007) Control of pertechnetate sorption on activated carbon by surface functional groups. J Colloid Interface Sci 305:209–217
- Rulfs CL, Pacer RA, Hirsch RF (1967) Technetium chemistry, oxidation states and species. J Inorg Nucl Chem 29(3):681–691
- Ohtaki H, Radnai T (1993) Structure and dynamics of hydrated ions. Chem Rev 93:1157–1204
- Gu B, Dowlen KE, Liang L, Clausen JL (1996) Efficient separation and recovery of technetium-99 from contaminated groundwater. Sep Technol 6:123
- Rodríguez-Reinoso F, Linares-Solano A (1989) Carbon Materials in Catalysis. In: Thrower PA (ed) Chemistry and physics of carbon: a series of advances. Marcel Dekker, Inc., New York
- Ito K, Akiba K (1991) Adsorption of pertechnetate on active carbon from acids and their salt solutions. J Radioanal Nucl Chem 152(2):381–390
- Hanafi A (2010) Adsorption of cesium, thallium, strontium and cobalt radionuclides using activated carbon. J At Mol Sci 1(4):292–300
- Rivera-Utrilla J, Ferro-García MA, Mata-Arjona A, González-Gómez C (2007) Studies on the adsorption of caesium, thallium, strontium and cobalt radionuclides on activated carbon from aqueous solutions. J Chem Technol Biotechnol 35(5):243–250

19. Dashtinejad M, Samadfam M, Fasihi J, Fumeshkenar FG, Seprehrian H (2014) Synthesis, characterization, and cesium sorption performance of potassium nickel hexacyanoferrate-loaded granular activated carbon. Part Sci Technol 32(4):348–354
20. Hete YV, Gholase SB, Khope RU (2012) Adsorption study of cobalt on treated granular activated carbon. E-J Chem 9(1): 335–339
21. Elaigwu SE, Usman LA, Awolola GV, Adebayo GB, Ajayi RMK (2009) Adsorption of Pb(II) from aqueous solution by activated carbon prepared from cow dung. Adv Nat Appl Sci 3(3):442–446
22. Omar HA, Moloukhia H (2008) Use of activated carbon in removal of some radioisotopes from their waste solutions. J Hazard Mater 157(2–3):242–246
23. Wu J (2004) Modeling adsorption of organic compounds on activated carbon A multivariate approach. Solfjädern Offset AB, Umeå
24. Do DD, Do HD (2000) A model for water adsorption in activated carbon. Carbon 38(5):767–773
25. Slasi AM, Jorge M, Stoeckli F, Seaton NA (2003) Water adsorption by activated carbon in relation to their microporous structure. Carbon 41(3):479–486
26. Buzaeva MV, Kalyukova EN, Klimov ES (2010) Sorption properties of AG-3 activated carbon in relation to oil products. Russ J Appl Chem 83(10):1883–1885
27. Lei L, Patricia AQ, Detlef RUK (2002) Effect of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. Carbon 40(12):2085–2100
28. Bazan RE, Bastos-Neto M, Moeller A, Dreisbach F, Staudt R (2011) Adsorption equilibria of O<sub>2</sub>, Ar, Kr and Xe on activated carbon and zeolites: single component and mixture data. Adsorption 17:371–383
29. Corapcioglu MO, Huang CP (1987) The adsorption of heavy metals onto hydrous activated carbon. Water Res 21(9): 1031–1044
30. Faur-Brasquet C, Kadirvelu K, Cloirec PL (2002) Removal of metal ions from aqueous solution by adsorption on activated carbon cloths: adsorption competition with organic matter. Carbon 40(13):2387–2392
31. Lin S-Y, Chen W-f, Cheng M-T, Li Q (2013) Investigation of factors that affect cationic surfactant loading on activated carbon and perchlorate adsorption. Colloids Surf A 434:236–242
32. Yoshida H, Kameoka K (1987) Surface oxides and their adsorption function of active carbons. Carbon materials for high technology (in Japanese). Kogyo Chosakai, Tokyo
33. Boehm HP, Voll M (1970) Basische Oberflächeoxide auf Kohlenstoff-I. Adsorption von Säuren. Carbon 8(2):227–240
34. Garten VA, Weiss DE (1957) A new interpretation of the acidic and basic structure in carbons. II. The chromene-carbonium couple in carbon. Aust J Chem 10:309–328
35. Petrović Đ, Đukić A, Kumrić K, Babić B, Momčilović M, Ivanović N, Lj Matović (2014) Mechanism of sorption of pertechnetate onto ordered mesoporous carbon. J Radioanal Nucl Chem 302(1):217–224
36. Rajec P, Galamboš M, Daňo M, Roskopfová O, Čaplovičová M, Hudec P, Hornáček M, Novák I, Berek D, Čaplovič Ľ (2015) Preparation and characterization of adsorbent based on carbon for pertechnetate adsorption. J Radioanal Nucl Chem 303(1): 277–286
37. Yoon I-H, Meng X, Wang C, Kim K-W, Bank S, Choe E, Lip-pincott L (2009) Perchlorate adsorption and desorption on activated carbon and anion exchange resin. J Hazard Mater 164(1): 87–94
38. Boonamnuyvitaya V, Sae-ung S, Tanthapanichakoon W (2005) Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde. Sep Purif Technol 42(2):159–168
39. Lee D, Hong SH, Paek K-H, Ju W-T (2005) Adsorbability enhancement of activated carbon by dielectric barrier discharge plasma treatment. Surf Coat Technol 200(7):2277–2282
40. Barrett J (2003) Inorganic chemistry in aqueous solution. Royal Society of Chemistry. Education, Cambridge, p 184
41. Kielland J (1937) Individual activity coefficients of ions in aqueous solutions. J Am Chem Soc 59(9):1675–1678
42. Schmidt VS (1980) Ekstrakcija aminami. Atomizdat, Moskva
43. Fang Q, Chen B (2012) Adsorption of perchlorate onto a raw and oxidized carbon nanotubes in a aqueous solution. Carbon 50(6):2209–2219

## Príloha III: [PUBLIKÁCIA III]

VIGLAŠOVÁ E, **DAŇO M**, GALAMBOŠ M, ROSSKOPFOVÁ O, RAJEC P a NOVÁK I. *Column studies for the separation of  $^{99m}\text{Tc}$  using activated carbon.* J Radioanal Nucl Chem 2016, 307(1), 591–597. DOI 10.1007/s10967-015-4142-1.

## Ohlasy

- Chaudhury S, Mishra VG, Shah DJ. *J Water Process Eng* **2019**, 31, UNSP 100896. DOI 10.1016/j.jwpe.2019.100896.
- Tezcan UU, Ates F. *Int J Environ Sci Technol* **2019**, 16(2), 899-908. DOI 10.1007/s13762-018-1716-9.
- Lahiri S, Choudhury D, Sen K. *J Radioanal Nucl Chem* **2018**, 318(3), 1543-1558. DOI 10.1007/s10967-018-6240-3.
- Park J-I, Cho HR, Choi KS et al. *J Radioanal Nucl Chem* **2018**, 316(3), 1281-1288. DOI 10.1007/s10967-018-5769-5.
- Yang G-G, Hu J. *He-Huaxue yu Fangshe Huaxue/Journal of Nuclear and Radiochemistry* 2018, 40(2), 132-138. 10.7538/hhx.2018.YX.2017009.
- Choi KS, Lee CH, Im HJ et al. *J Radioanal Nucl Chem* **2017**, 314(3), 2145-2154. DOI 10.1007/s10967-017-5566-6.
- Frišták V, Micháleková-Richveisová B, Viglašová E. *J Iran Chem Soc* **2017**, 14(3), 521-530. DOI 10.1007/s13738-016-1000-1.
- Zubrik A, Matik M, Hredzák S et al. *J Cleaner Prod* **2017**, 143, 643-653. DOI 10.1016/j.jclepro.2016.12.061.
- Zhu YP, Wu M, Gao NY et al. *Chemosphere* **2016**, 165, 134-143. DOI 10.1016/j.chemosphere.2016.08.078.
- Rajec P, Rosskopfová O, Galamboš M et al. *J Radioanal Nucl Chem* **2016**, 310(1), 253-261. DOI 10.1007/s10967-016-4811-8.
- Frišták V, Grasser M, Pipíška M et al. *Nova Biotechnol Chim* **2016**, 15(1), 35-46. DOI 10.1515/nbec-2016-0004.

# Column studies for the separation of $^{99m}\text{Tc}$ using activated carbon

E. Viglašová<sup>1</sup> · M. Daňo<sup>2</sup> · M. Galamboš<sup>1</sup> · O. Roszkopfová<sup>2</sup> · P. Rajec<sup>2</sup> · I. Novák<sup>3</sup>

Received: 26 February 2015 / Published online: 28 April 2015  
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2015

**Abstract** Activated carbon (AC) is an organic material with a high carbon content and is made from carbon-based material by its thermal decomposition in a furnace using a controlled atmosphere and heat. In this study, AC has been used for investigation, as a potential candidate, for laboratory separation process of technetium. The  $\text{TcO}_4^-$  has high mobility in environment, but mechanism for the  $\text{TcO}_4^-$  adsorption/desorption on AC is not exactly known. The main aim of this research was to investigate the separation of the  $^{99}\text{Tc}$  using five different samples of AC.

**Keywords** Activated carbon · Pertechnetate · Adsorption · Desorption · Separation

## Introduction

Technetium is primarily obtained artificially and has been found in the spectrum of stars. As was found in 1962, one of its isotopes,  $^{99}\text{Tc}$ , is produced as a product from the fission of uranium in nuclear reactors and does not occur naturally. Based on this, large amounts have been produced over the years and it caused that there are kilogram-sized

quantities of technetium currently in environment. Technetium exists as 22 well known isotopes and all of them are radioactive. Technetium-steel alloys are very resistant to corrosion or reaction with oxygen and other materials.  $^{99m}\text{Tc}$  is an almost ideal diagnostic tool. One option, how is possible to remove or control released technetium in the environment, is its separation. Activated carbon (AC) has been studied as a potential candidate for laboratory separation process of technetium [1–6].

AC is an organic material with a high carbon content. AC can be made from carbon-based material by its thermal decomposition in a furnace using a controlled atmosphere and heat. The product has and large surface area and porosity, where adsorption take place [7–10].

There have been published several studies about the separation of Tc [11, 12]. Batch adsorption experiments were performed to evaluate different anion exchange resins for potential application in the separation of  $\text{TcO}_4^-$  from carbonate solutions. In  $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{CO}_3$  Purolite A530E, DIAION WA30 and Dowex Marathon WBA showed the highest equilibrium distribution constant  $K_d$ , but took 5 days to reach equilibrium [12]. Using a solvent extraction of  $\text{TcO}_4^-$  system containing idonitrotetrazolium chloride and chloroform is robust in a wide range of pH. This rapid method allows for laboratory scale experiments, especially those that need a rapid and well-characterized method for Tc oxidation state analysis [13].

A solid/liquid process for the separation and recovery of  $\text{TcO}_4^-$  ions from an aqueous solution is disclosed. The solid support comprises separation particles having surface-bonded poly(ethylene glycol) groups; whereas the aqueous solution from which the  $\text{TcO}_4^-$  ions are separated contains a poly(ethylene glycol) liquid/liquid biphasic amount of a dissolved salt. A solid/liquid phase admixture of separation particles containing bound  $\text{TcO}_4^-$

✉ M. Galamboš  
galambos@fns.uniba.sk

<sup>1</sup> Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University in Bratislava, Mlynská Dolina, 842 15 Bratislava, Slovak Republic

<sup>2</sup> Department of Nuclear Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University in Bratislava, Mlynská Dolina, 842 15 Bratislava, Slovak Republic

<sup>3</sup> Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava, Slovak Republic



ions in such an aqueous solution that is free from  $\text{MoO}_4^-$  ions is also contemplated, as is a chromatography apparatus containing that solid/liquid phase admixture [14]. An extraction chromatographic material based on Aliquat-336 anchored on hydrophobized silica gel support was prepared as an ion exchanger.

The prepared material appeared to be suitable for the separation of  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  from environmental matrices in column application. The prepared sorbent was conditioned by washing with nitric acid. The solution containing  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  in  $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$  was passed through the column. Tc was eluted from the column by  $8 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ . The adsorption recovery of Tc from the prepared sorbent with  $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$  solution was more than 98 %, and the desorption recovery from the column using  $8 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$  varied between 92 and 96 %. It was found that the prepared sorbent is suitable for the separation of technetium from environmental matrices and radioactive wastes [15, 16].

The main aim of this research was tested new prepared activated carbon materials in dynamic conditions. AC sorbents were tested for adsorption and desorption behaviour of  $\text{TcO}_4^-$ .

## Experimental

### Preparation and characterization of AC

AC was prepared from cellulose wool obtained at the pulp factory Ružomberok (Slovakia) and treated with various solutions. The AC samples A–E were prepared by different treatment method, which was described in our previous work including their characterization [2]. Preparation of samples AC is shown in Table 1.

### Aqueous phase and radiotracer

Aqueous solution of  $\text{TcO}_4^-$  (pH 2) were used for the column experiments. Technetium in the form of  $\text{TcO}_4^-$  was produced using  $^{99}\text{Mo}$ – $^{99\text{m}}\text{Tc}$  generator eluted with 0.9 % NaCl solution. The radio-indicator method was used for

this investigation, for each experiment approximately 1 MBq of  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  was added to the solution, which was adsorbed in a column as radiotracer. The solutions for investigation of desorption ability: NaOH (pH 12);  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4$  (pH 12);  $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4$  (pH 12);  $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4$  (pH = 12); 1 % NaCl;  $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4$  (pH 12);  $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4$  (pH 12) at  $70^\circ\text{C}$ ;  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$  (pH 12);  $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$  (pH 12);  $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$  (pH 12);  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$  ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) + 10 mg  $\text{SnCl}_2$  in 100 mL stock solution of EDTA and  $95^\circ\text{C}$  distilled water. Before adsorption experiments selected AC samples were treated with 10 mL of  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4$  solution (in text:  $\text{NaClO}_4$  treated). The pH was measured using a Hanna pH meter equipped with combine glass Hanna pH electrode.

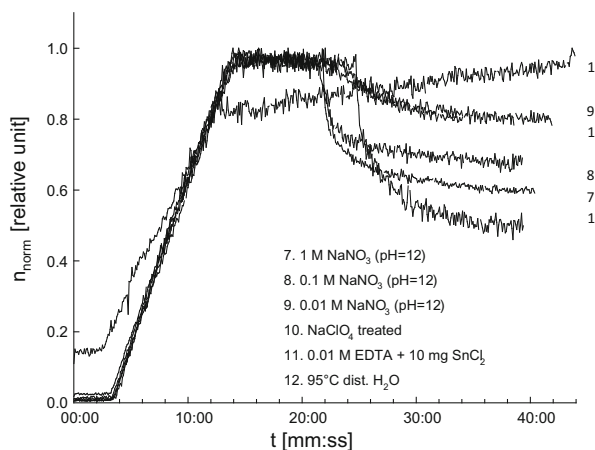
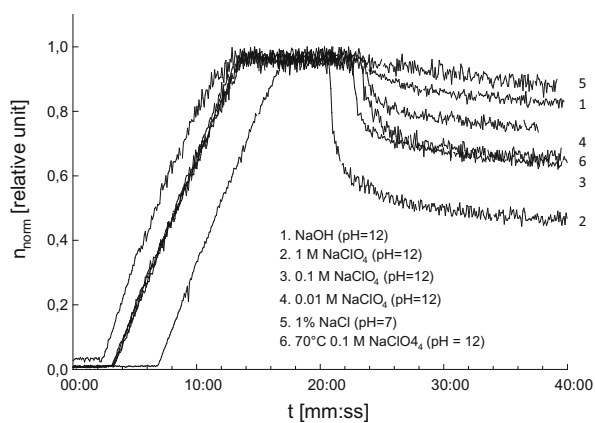
### Column method and measuring of radioactivity

Column is a cylindrical shape with circular diameter 10 mm and high 15 mm. Top and bottom of the column were closed with a plastic permeable frits. The internal volume allowed 0.2 g of each sample for experiments. Column were placed 7 cm from NaI(Tl) detector in a thick lead shielding and lead collimator with diameter suitable for column size. 21 mL of each solution was prepared by labelling with  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ . 1 mL of sample was taken for counting of radioactivity and 20 mL of aqueous solution of  $\text{TcO}_4^-$  (pH 2) passed through the column and activity was measured by NaI(Tl) detector and connected with computer for getting cps values and time of measurement. Time of measurement was every 5 s. From eluate 1 mL of sample was withdrawn for later counting of radioactivity for obtaining percentage of adsorption.  $\text{TcO}_4^-$  was eluted with different stripping solutions. Volume passing through the column was measured. From these passing volumes was withdrawn 1 mL for counting of radioactivity and desorption percentage calculation. The flow rate of solutions was adjusted by peristaltic pump to  $2 \text{ mL min}^{-1}$ . Experiments were carried out for each sample and each desorption solution at the same conditions. The samples from adsorption and desorption processes were measured with Wallac 1470 gamma counter at the same time. From

**Table 1** Used samples

A	50 g of fibrous cellulose was heated at $700^\circ\text{C}$ for 1 h in a closed vessel
B	30 g of fibrous cellulose soaked with the 60 mL solution of 20 % of $\text{ZnCl}_2$ , dried, carbonization at $530^\circ\text{C}$ for 1 h, washed and dried at $110^\circ\text{C}$
C	20 g of fibrous cellulose soaked with the 30 mL of hot 25 % ethanol solution of $\text{H}_3\text{BO}_3$ , dried, carbonized at $530^\circ\text{C}$ for 1 h, washed with ethanol, dried
D	20 g of fibrous cellulose soaked with 30 mL of 45 % solution of KOH, dried, carbonized at $800^\circ\text{C}$ for 1 h, washed and dried at $110^\circ\text{C}$
E	20 g of carbonized fibrous cellulose with $\text{SA} = 124 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ was soaked with 20 mL of 10 % solution of $\text{FeCl}_3$ , added by drops 20 mL of 10 % solution of $\text{NH}_4\text{OH}$ during mixing, filtered, washed with distilled water and dried at $110^\circ\text{C}$



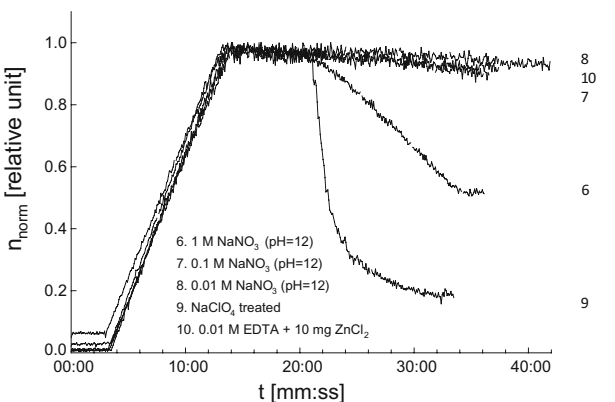
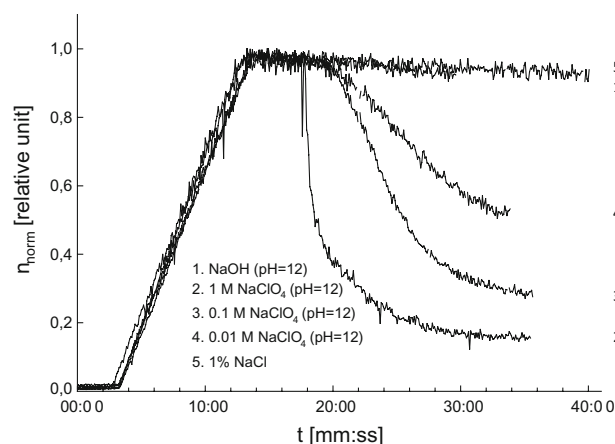


**Fig. 1** Adsorption and washing out of  $TcO_4^-$  for sample A

the volume activity and volume of eluate from adsorption and desorption experiments, percentage of adsorption and desorption yield were measured. Measured count rate CPM were normalized to dimensionless value 1.

**Results and discussion**

The mechanism for the  $TcO_4^-$  adsorption on AC is not exactly known. On each carboxylic group, exist two potential binding sites for  $TcO_4^-$  adsorption,  $R-C-OH$  and  $R-C=O$ , where R represents aromatic rings. At the  $R-C-OH$  site,  $TcO_4^-$  is adsorbed by displacing the hydroxyl group in the acid,  $R-C-OH + TcO_4^- \rightarrow R-C-OTcO_3 + OH^-$ , one molecule  $TcO_4^-$  is adsorbed and one molecule  $OH^-$  is released. The adsorption of  $TcO_4^-$  to the  $R-C=O$  site is probably through hydrogen bonding or electrostatic attraction,  $R-C=O \cdots H + TcO_4^- \rightarrow R-C=O \cdots H \cdots OTcO_3$ , with no net consumption or release of  $H^+$ . It is important to note that the bonds of  $C-OH$  and  $C=O$  in a carboxylic acid are conjugated and switch between the two forms constantly. Thus,  $TcO_4^-$  attaches to each site with equal probability [1].

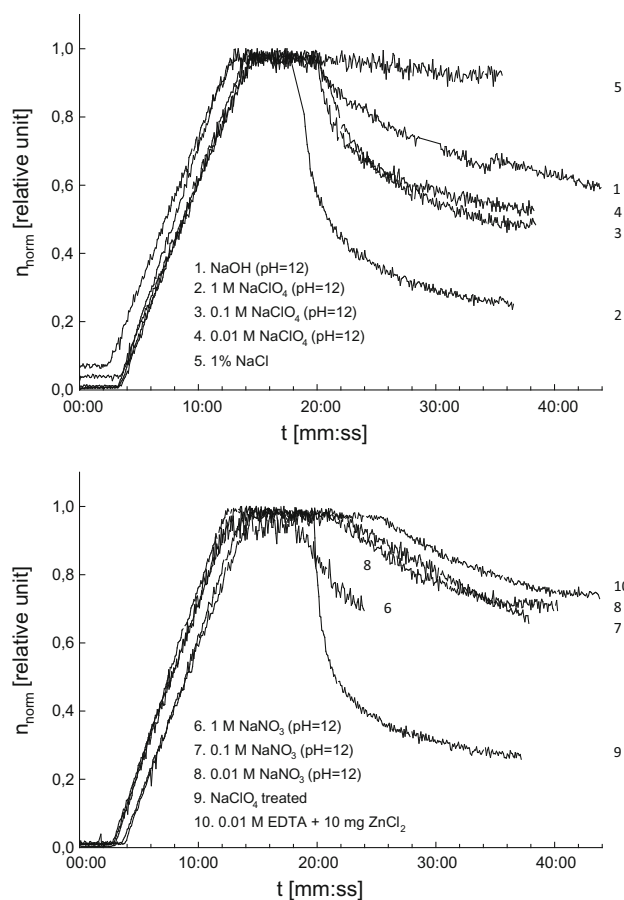


**Fig. 2** Adsorption and washing out of  $TcO_4^-$  for sample B

The FTIR spectra of samples A and E didn't prove existence of some functional groups, nevertheless the adsorption of  $TcO_4^-$  was observed [16]. It could be caused by lower mass surface from all samples, just  $337$  and  $157 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  respectively.

Adsorption and stripping of  $TcO_4^-$  for sample A are shown on Fig. 1. The X-axis corresponds with the experiment time, while the Y-axis due to its transparency of count rate is normalized to dimensionless unit. Each streak corresponds with one experiment and zigzag shape of streaks is caused by statistical character of ionizing radiation. The noise ratio of measuring apparatus during measurements caused the interruption of streaks, nevertheless it did not affect the accuracy of the results. The measurements of cps were monitor continuously provided every 5 s. From volume activity measurements of eluate, yields of adsorption were calculated and was nearly 100 % as can be seen from the straight line of adsorption, typically for all figures presented in this paper concerning of adsorption experiments. The adsorption is quantitative as was confirmed by measuring of volume activity of samples.

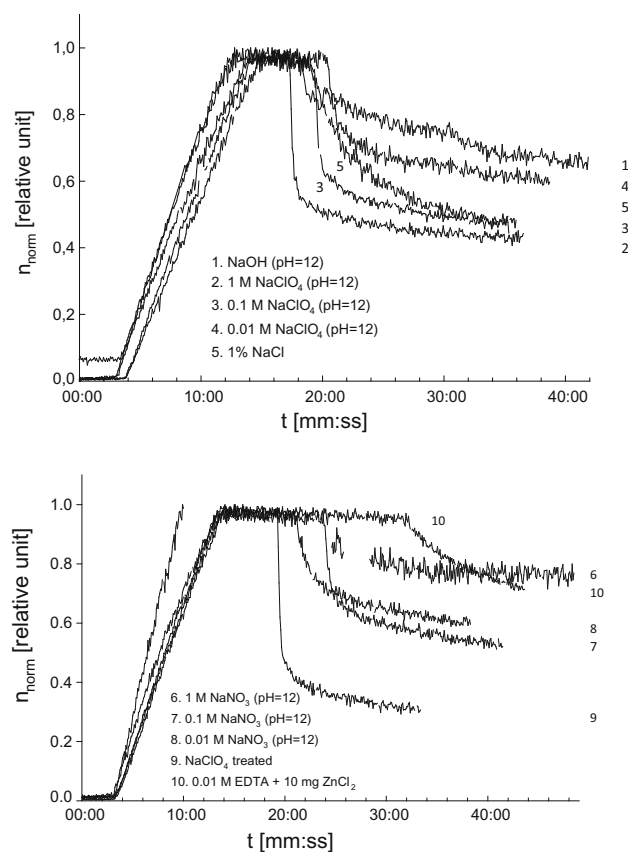
As is shown on Fig. 1 for the sample A, desorption decrease in order  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4 > \text{NaClO}_4 \text{ treated} > 1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3 > 70^\circ \text{C} > 0.1 \text{ mol L}^{-1}$



**Fig. 3** Adsorption and washing out of  $\text{TcO}_4^-$  for sample C

$\text{NaClO}_4 \geq 0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4 > 0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3 > 0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4 > 0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3 > 0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ EDTA} + 10 \text{ mg SnCl}_2 > \text{NaOH (pH 12)} > 1 \% \text{ NaCl} > 95^\circ \text{C dist. H}_2\text{O}$ . At the  $\text{NaClO}_4$  treated, the column was conditioned with the solution  $10 \text{ mL } 1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4$  (pH 2) before adsorption and subsequently the column was washed out with the same solution. This treatment before the adsorption has not significant influence on desorption. The  $\text{ClO}_4^-$  has a very similar structure with  $\text{TcO}_4^-$ , therefore its behaviour during the surface adsorption processes will be the same. The solutions of  $\text{NaNO}_3$  were chosen due to its second higher standard absolute molar enthalpy of hydration, which is  $-316 \text{ kJ mol}^{-1}$  (for  $\text{TcO}_4^- -205 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). In consideration with the resonance structure of  $\text{NO}_3^-$  it is possible that the surface configuration during the stripping of  $\text{TcO}_4^-$  will be as follows:  $\text{R}-\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}^- + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{R}-\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{ONO}_2$ . The concentration of those ions play also significant role during desorption processes of  $\text{TcO}_4^-$ .

As is clear from the above order, the increase of  $\text{NaClO}_4$  or  $\text{NaNO}_3$  concentration caused that desorption is more efficiently. The EDTA with addition of  $10 \text{ mg SnCl}_2$  has been chosen, firstly due to possible complexation of Tc



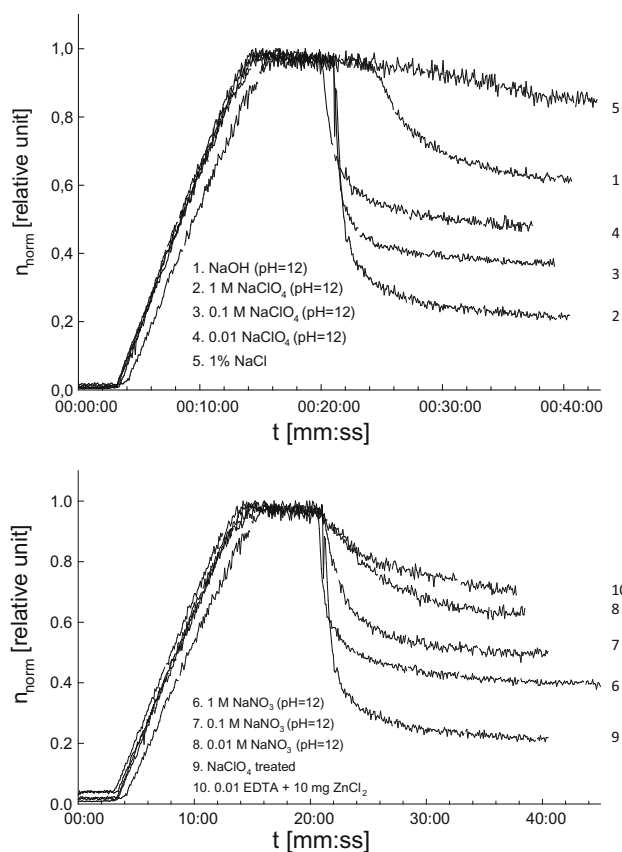
**Fig. 4** Adsorption and washing out of  $\text{TcO}_4^-$  for sample D

reduced from Tc(VII) on Tc(IV) by addition of  $\text{SnCl}_2$  due to of reduction.

Technetium is a nutrition analogue and it could be concentrated in the plants, via root age is adsorbed in the plant's membranes. The  $\text{TcO}_4^-$  has really high mobility in environment. In the reducing surroundings ( $10 \text{ mg SnCl}_2$ ) is Tc(VII) reduced on immobile phase Tc(IV). A presence of  $\text{SnCl}_2$  in stripping solution caused reduction of pertechnetate onto  $\text{TcO}_2$  a colloid  $\text{Sn(OH)}_2$ . The reduction could cause longer detention of pertechnetate on AC surface. The stripping of column with solution NaOH with pH 12 was slower. The stripping with this solution had longer duration and there is the volume spent and it requires a bigger volume of solution. The neutral solution of  $1 \% \text{ NaCl}$  and distilled  $\text{H}_2\text{O}$  heated at  $95^\circ \text{C}$  had no significant influence for desorption of  $\text{TcO}_4^-$ .

The surface of AC is charged by functional groups and they could be influenced by changes of stripping solution pH.

Adsorption and desorption of  $\text{TcO}_4^-$  for sample B are shown on Fig. 2. The stripping with  $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4$  heated at  $70^\circ \text{C}$  and distilled  $\text{H}_2\text{O}$  heated at  $95^\circ \text{C}$  were leaved out, as well as in the next experiments with the others samples. The stripping decrease in order of used



**Fig. 5** Adsorption and washing out of  $TcO_4^-$  for sample E

solutions  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4 > \text{NaClO}_4 \text{ treated} > 0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4 > 1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3 > 0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4 > 0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3 > 0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ EDTA} + 10 \text{ mg SnCl}_2 > \text{NaOH (pH 12)} > 0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3 \geq 1 \% \text{ NaCl}$ . It is possible to see that order of series is a bit different like in the case of sample A. The first two steps are the same in the both case (sample A and

B) and the solution of  $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4$  affects on stripping more effectively comparing with  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ . It is explained by similarity of these ions. Similarly the lower concentration of perchlorate preceded the higher concentration of nitrate. The solutions of  $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$  and  $1 \% \text{ NaCl}$  reached in the same time almost identical stripping level of pertechnetate.

The IR spectra of the sample B proved presence of C=O carbonyl groups in ketone and carboxylic acid, C=C stretching vibration in aromatic ring, C–O stretching vibration in alcohol or –O– cyclic ether group and C–H vibrations as well [16]. The bound C=O carbonyl groups in ketone and carboxylic acid are proving the mechanisms of adsorption on the surface and in the pores of AC, which was mentioned above. The mechanism for C–O stretching vibration in alcohol might be, as follows:  $R-C-OH + TcO_4^- \rightarrow R-C-OTcO_3 + OH^-$ . An interaction with the aromatic ring is possible due to mesomeric effect and therefore because of delocalized positive charge. The possible structure might be shown as  $R-C-Ar^+ \cdots O^- TcO_3$ .

The sample C (Fig. 3) has the same type of functional groups on the surface as the sample B, what is clear from the IR spectra [16]. The mechanism of adsorption is the same in the case of sample B and C. The sample C, as well as sample E has microporous and also microporous structure [2]. The quantity of the pores, which could be used for adsorption, is bigger than for others samples. The ability of used solutions for desorption decreased in order, as follows:  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4 > \text{NaClO}_4 \text{ treated} > 0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4 > 0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4 > \text{NaOH (pH 12)} > 0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3 \geq 1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3 > 0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3 > 0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ EDTA} + 10 \text{ mg SnCl}_2 > 1 \% \text{ NaCl}$ . The order is different comparing with the samples A and B. You can see that solution of NaOH (pH 12) from the penultimate place (samples A, B) to the first part of order. It proved that the pH has significant influence. Nevertheless, the functional

**Table 2** Eluated and remaining activities trough the columns

Sample	A		B		C	
	Elu (%)	Rem (%)	Elu (%)	Rem (%)	Elu (%)	Rem (%)
NaOH (pH 12)	8	92	2	98	50	50
$1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4$ (pH 12)	47	53	89	11	24	76
$0.1 \text{ M NaClO}_4$ (pH 12)	8	92	43	57	24	76
$0.01 \text{ M NaClO}_4$ (pH 12)	12	88	26	74	22	78
1 % NaCl	5	95	1	99	2	98
$1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ (pH 12)	28	72	46	54	27	73
$0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ (pH 12)	6	94	2	98	19	81
$0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ (pH 12)	9	91	6	94	77	23
Plugging	23	77	71	29	36	64
$0.01 \text{ M EDTA} + 10 \text{ mg SnCl}_2$	5	95	2	98	12	88

*Elu* means portion of activity eluated through the column in %. *Rem* means portion of activity retained in the column after experiment in %

groups on the surface are same in the sample B. But the order is different. It is probably caused by the different way of samples preparation (Table 1). The simply changing of surface, by treatment of cellulose wool, is not detectable by IR spectra. Some of the peaks are wide and can fit to various functional groups, because of that they were assigned base on already published articles [8, 17–21].

No characteristic IR peaks was observed for sample D, instead of that desorption of  $\text{TcO}_4^-$  was observed. As is shown on Fig. 4, desorption order decrease as follows:  $\text{NaClO}_4$  treated  $> 1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{NaClO}_4 \geq 0.1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{NaClO}_4 > 1 \%$   $\text{NaCl} > 0.1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{NaNO}_3 > 0.01 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{NaNO}_3 \geq 0.01 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{NaClO}_4 > \text{NaOH}$  (pH 12)  $> 0.01 \text{ mol L}^{-1}$  EDTA + 10 mg  $\text{SnCl}_2 > 1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{NaNO}_3$ . The sample D was prepared by saturation with 45 % KOH solution, dried and carbonized (Table 1). KOH solution is corrosive and ( $\sim 85 \%$ ) KOH can be used as activating agent in chemical activation of AC [9, 18, 22]. Nevertheless, the KOH had almost half of the mentioned concentration, it could cause increase of the surface and increase of surface could case the change of the structure. KOH serves as a source of  $\text{OH}^-$ , a highly nucleophilic anion which attacks polar bonds in inorganic and organic materials eq.  $\text{KOH} + \text{R-CO}_2\text{R}' \rightarrow \text{R-CO}_2\text{K} + \text{R}'\text{OH}$ . This changes of surface probably caused that kinetic of  $\text{TcO}_4^-$  adsorption was slowest and percentage of adsorption was just around 80 % [2]. As is possible to see in Fig. 4 the biggest slopes of the streak during desorption are caused by solutions from the first part of order for sample D, which was mentioned above. Than they decrease, some of them faster and some of them slower. The total washout of  $\text{TcO}_4^-$  was not achieved. Total washout could be achieved after several hours or days.

The sample E contains mesopores and also micropores like the sample C [2]. Based on IR spectra, these vibration were obtained: C–H deformation, vibration in alkane

$\text{HC}=\text{CH}$ , deformation vibration and C–H vibrations. The mechanism of  $\text{TcO}_4^-$  adsorption can be consider similarly with the previous samples. The stripping experiments have been done (Fig. 5) and the ability of  $\text{TcO}_4^-$  desorption decrease in order as follows:  $\text{NaClO}_4$  treated  $> 1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{NaClO}_4 > 0.1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{NaClO}_4 > 1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{NaNO}_3 > 0.01 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{NaClO}_4 > 0.1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{NaNO}_3 > \text{NaOH}$  (pH 12)  $> 0.01 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{NaNO}_3 > 0.01 \text{ mol L}^{-1}$  EDTA + 10 mg  $\text{SnCl}_2 > 1 \%$   $\text{NaCl}$ .

In Tables 2 and 3 effectiveness of desorption of  $\text{TcO}_4^-$  from the column with percentage of eluated and remaining activities on the columns is presented. Stripping from all samples is not quantitative, from sample B was 89 % with  $1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{NaClO}_4$  (pH 12) eluated.

## Conclusion

Five activated carbon adsorbents were used in column studies for separation of  $\text{TcO}_4^-$ . Each of these samples was prepared by the different way. The results of experiments lead to the conclusion that desorption of  $\text{TcO}_4^-$  depends on the structure of studied materials or on the stripping-conditions (concentration and pH). We can conclude that desorption of  $\text{TcO}_4^-$  was similar in the case of sample A and B. The solution of  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{NaClO}_4$  effects on washout more widely in compare with the others, which is explained by similarity of this ion with  $\text{TcO}_4^-$ . The sample C has the same type of functional groups on the surface as the sample B and, as well as sample E has microporous and also mesoporous structure. Nevertheless, the functional groups on the surface are the same with the sample B, desorption of  $\text{TcO}_4^-$  was different and the best washout solution was  $1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{NaClO}_4$ . It is probably cause by the different way of preparation of the samples and also was proved that pH had significant influence during

**Table 3** Eluated and remaining activities trough the columns

Sample Solution	D		E	
	Elu (%)	Rem (%)	Elu (%)	Rem (%)
NaOH (pH 12)	32	68	25	75
$1 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{NaClO}_4$ (pH 12)	35	65	27	73
$0.1 \text{ M}$ $\text{NaClO}_4$ (pH 12)	18	82	37	63
$0.01 \text{ M}$ $\text{NaClO}_4$ (pH 12)	20	80	25	75
1 % $\text{NaCl}$	24	76	9	91
$1 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{NaNO}_3$ (pH 12)	24	76	51	49
$0.1 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{NaNO}_3$ (pH 12)	6	94	29	71
$0.01 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{NaNO}_3$ (pH 12)	21	79	19	81
Plugging	18	82	27	73
$0.01 \text{ M}$ EDTA + 10 mg $\text{SnCl}_2$	12	88	11	89

*Elu* means portion of activity eluated through the column in %. *Rem* means portion of activity retained in the column after experiment in %

desorption processes. The sample D was prepared by saturation with 45 % KOH solution dried and carbonized and this changes of surface caused that kinetic of  $\text{TcO}_4^{--}$  adsorption was slowest [2] and also the total washout of  $\text{TcO}_4^-$  was not achieved. Total washout in this case could be achieved after several hours or days. For the sample E, similarly with D was sample treated with  $1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{NaClO}_4$  the most effective. This sample has similar structure with the sample C and the mechanism of  $\text{TcO}_4^-$  adsorption can be consider similarly with the previous samples. Anions used with lowest hydration energy for desorption were the most effective as were shown in our previous paper 2.

## References

- Wang Y, Gao H, Yeredla R, Xu H, Abrecht M (2007) Control of pertechnetate sorption on activated carbon by surface functional groups. *J Coll Interface Sci* 305:209–217
- Rajec P, Galamboš M, Daňo M, Roszkopfová O, Čaplovičová M, Hudec P, Horňáček M, Novák I, Berek D, Čaplovič L (2015) Preparation and characterization of adsorbent based on carbon for pertechnetate adsorption. *J Radioanal Nucl Chem* 303(1): 277–286
- Abraham U, Alberto R (2006) Technetium and rhenium coordination and nuclear medical applications. *J Braz Chem Soc* 17(8):1465–1472
- Yalcinas E, Gaona X, Scheinost AC, Kobayashi T, Altmaier M, Geckeis H (2015) Redox chemistry of Tc(VII)/Tc(IV) in dilute to concentrated NaCl and  $\text{MgCl}_2$  solutions. *Radiochim Acta* 103(1):57–72
- Hayes TR, Kasten BB, Barnes CL, Benny PD (2014) Rhenium and technetium bi- and tricarbonyl complexes in a new strategy for biomolecule incorporation using click chemistry. *Dalton Trans* 43:6998–7001
- Ferrier M, Reques J, Poineau F, Sattelberger AP, Unger J, Czerwinski KR (2014) Speciation of technetium in sulphuric acid/hydrogen sulphide solutions. *Eur J Inorg Chem* 12:2046–2052
- Hameed BH, Din ATM, Ahmad AL (2007) Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies. *J Hazard Mater* 141(3):819–825
- Frišták V, Pipiška M, Lesný J, Soja G, Friesl-Hanl W, Pačková A (2015) Utilization of biochar sorbents for  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ions separation from aqueous solutions: comparative study. *Environ Monit Assess* 187:4093
- Rakić V, Rac V, Krnar M, Otman O, Auroux A (2015) The adsorption of pharmaceutically active compounds from aqueous solutions onto activated carbons. *J Hazard Mater* 282:141–149
- Shoaib M, Al-Swaidan MH (2015) Optimization and characterization of sliced activated carbons enriched in nitrogen. *Powder Technol* 273:124–134
- Kristy ML, Goff SG, Ware SD, Jarvinen DG, Runde HW (2012) Anion exchange resins for the selective separation of technetium from uranium in carbonate solutions. *Ind Eng Chem Res* 51(31):10445–10450
- Long KM, Goff GS, Ware SD, Jarvinen GD, Runde WH (2012) Anion exchange resins for the selective separation of technetium from uranium in carbonate solutions. *Ind Eng Chem Res* 51:10445–10450
- Boggs MA, Gribat LC, Boele CA, Wall NA (2012) Rapid separation of VI/VII technetium oxidation states by solvent extraction with iodinitrotetrazolium chloride. *J Radioanal Nucl Chem* 293(3):843–846
- Roger R, Horowitz EP, Bond AH (1997) Process for recovering pertechnetate ions from an aqueous solution also containing other ions. US5603834 A, 18 Feb 1997
- Bartosova A, Rajec P, Reich M (2004) Preparation and characterization of an extraction chromatography column for technetium separation based on Aliquat-336 and silica gel support. *J Radioanal Nucl Chem* 261(1):119–124
- Galamboš M, Daňo M, Viglašová E, Krivosudský L, Roszkopfová O, Novák I, Berek D, Rajec P (2015) Effect of competing anions on pertechnetate adsorption by activated carbon. *J Radioanal Nucl Chem* DOI 10.1007/s10967-015-3953-4
- Gokce Y, Aktas Z (2014) Nitric acid modification of activated carbon produced from waste tea and adsorption of methylene blue and phenol. *Appl Surf Sci* 313:352–359
- Petrović D, Dukić A, Kumrić K, Babić B, Momčilović M, Ivanović N, Matović L (2014) Mechanism of sorption of pertechnetate onto ordered mesoporous carbon. *J Radioanal Nucl Chem* 302(1):217–224
- Kutahyalı C, Eral M (2010) Sorption studies of uranium and thorium on activated carbon prepared from olive stones: kinetic and thermodynamic aspects. *J Nucl Mater* 396:251–256
- Yoon IH, Meng X, Wang Ch, Kim K-W, Bang S, Choe E, Lippincott L (2009) Perchlorate adsorption and desorption on activated carbon and anion exchange resin. *J Hazard Mater* 164:87–94
- Frišták V, Pipiška M, Valovčiaková M, Lesný J, Rozložník M (2014) Monitoring  $^{60}\text{Co}$  activity for the characterization of the sorption process of  $\text{Co}^{2+}$  ions in municipal activated sludge. *J Radioanal Nucl Chem* 299:1607–1614
- Ródenas M-A-L, Amorós C-D, Linares-Solano A (2003) Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: an insight into the chemical activation mechanism. *Carbon* 41(2):267–275

## Príloha IV: [PUBLIKÁCIA IV]


**DAŇO M**, VIGLAŠOVÁ E, GALAMBOŠ M, RAJEC P a NOVÁK I. *Sorption behaviour of pertechnetate on oxidized and reduced surface of activated carbon*. *J Radioanal Nucl Chem* 2017, 314(3), 2219–2227. DOI 10.1007/s10967-017-5532-3.

## Ohlasy

- Liu S, Wu Y, Zhou C. *Energies* **2020**, 13(10), 2587. DOI 10.3390/en13102587.
- Tolkou AK, Katsoyiannis IA, Zouboulis AI. *Appl Sci (Switzerland)* **2020**, 10(9), 3241. DOI 10.3390/app10093241.
- Kazakov AG, Garashchenko BL, Yakovlev RY et al. *Diamond Relat Mater* **2020**, 104, 107752. DOI 10.1016/j.diamond.2020.107752.
- Liang G, Wang Z, Yang X et al. *Sci Total Environ* **2019**, 695, 133800. DOI 10.1016/j.scitotenv.2019.133800.
- Buzetzky D, Kovács EM, Nagy MN et al. *J Radioanal Nucl Chem* **2019**, 322(3), 1771-1776. DOI 10.1007/s10967-019-06852-8.
- Hercigonja R, Vranješ-Djurić SD, Mirković MD et al. *J Radioanal Nucl Chem* **2018**, 317(1), 215-225. DOI 10.1007/s10967-018-5893-2.
- Park J-I, Cho HR, Choi KS et al. *J Radioanal Nucl Chem* **2018**, 316(3), 1281-1288. DOI 10.1007/s10967-018-5769-5.
- Hamed MM, Rizk HE, Ahmed IM. *J Mol Liq* **2018**, 249, 361-370. DOI 10.1016/j.molliq.2017.11.049.



# Sorption behaviour of pertechnetate on oxidized and reduced surface of activated carbon

Martin Daňo<sup>1</sup>  · Eva Viglašová<sup>2</sup> · Michal Galamboš<sup>1,2</sup> · Pavol Rajec<sup>3</sup> · Ivan Novák<sup>4</sup>

Received: 31 August 2017 / Published online: 11 October 2017  
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2017

**Abstract** Objectives of this research are preparation and characterization of oxidised and reduced activated carbon, and investigation of pertechnetate sorption on these activated carbons. Activated carbon could be an alternative interface in production of radionuclide generator with high Mo concentration, such as it is case for cyclotron or photoreaction producing <sup>99m</sup>Tc from <sup>100</sup>Mo target. Sorption processes are investigated through radioisotope indication and strongly depend on pH and presence of competitive anions of the environment. Oxidative treatment leads to an increase in pertechnetate adsorption. Desorption of

pertechnetate from the activated carbon surface is almost quantitative.

**Keywords** Activated carbon · Separation · Pertechnetate · Competition · Adsorption · Desorption

## Introduction

Activated carbon (AC) is pores space bounded by the carbon atoms. There are several models of AC structures that, are mainly based on the structure of graphite based on random amorphous structure. AC is created by heating of organic materials with limited or non-air access. The pore size of AC is directive for its application. Micro- and mesopores are the centre of sorption processes [1]. Sorbents based on carbon hold a number of properties that, make them very convenient for various applications [2–4]. Due to high stability to aggressive media or temperature exposure, they sustain long lifecycles, including regeneration and recycling. It was shown in several works that, surface modified form of carbon-based materials are promising sorbents for separation of various radionuclides [5, 6]. Processing of waste from nuclear power plants, radiochemical plants and water purification from long-lived radionuclides, has become very important problem in the field of radiochemistry and radioecology [7].

The most important isotope <sup>99</sup>Tc is produced as a fission product (10<sup>-6</sup>%) of uranium in nuclear reactors and mainly by beta decay of <sup>99</sup>Mo (6%). Based on this need, large quantities of Tc have been produced over the years, currently the <sup>99m</sup>Tc is the most commonly used diagnostic tool. One option of possibility to remove or control released Tc in the environment, is sorption process. AC has a relatively high efficiency for retaining of TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> in

---

✉ Martin Daňo  
martin.dano@fjfi.cvut.cz

✉ Michal Galamboš  
michal.galamboš@uniba.sk

Eva Viglašová  
viglasova@fns.uniba.sk

Pavol Rajec  
pavol.rajec@uniba.sk

Ivan Novák  
i.novak@seznam.cz

<sup>1</sup> Department of Nuclear Chemistry, Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Czech Technical University in Prague, Břehová 7, 115 19 Prague, Czech Republic

<sup>2</sup> Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University in Bratislava, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovak Republic

<sup>3</sup> Department of Nuclear Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University in Bratislava, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovak Republic

<sup>4</sup> Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava, Slovak Republic

comparison with the other materials and it is used on a vast scale in gas and water purification, metal extraction, medicine and many other applications [8–15]. The  $\text{TcO}_4^-$  sorption mechanism on AC may differ according to the functional group (Fig. 1). It involves ion-exchange reaction between AC surface and  $\text{TcO}_4^-$  anions, chemical bond or reduction of  $\text{TcO}_4^-$  on the surface. It has been found that, the oxidation of AC increases the weight distribution ratio for the extraction of radionuclides of sorption nitric acid raising agents [16–19].

In the Fig. 1 molecular structure of a cellulosic-type precursor and possible surface structure is shown. The surface chemistry of AC is substantially determined by the acidic and basic character of its surface. It can be changed by the oxidizing and reducing agents, where  $\text{O}_3$  and  $\text{HNO}_3$  are the most effective oxidants to form acidic oxygen surface groups. The effect is much stronger for  $\text{HNO}_3$ . Dry oxidation of AC at 100 °C in  $\text{O}_3$  has increased the content of acidic oxygen surface groups in the material without greatly decreasing the content of basic sites and microporosity and with a significant mesoporosity development [20].

The main aim of this research was to prepare oxidised and reduced forms of commercial AC, and to investigate the influence of various conditions onto sorption of pertechnetate on these AC forms.

## Theory

### Fourier transform infrared spectroscopy

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) Molecules vibrate at various frequencies that depend on molecular structure. Similarly, the angle between two atoms bonded to a common central atom expands and contracts by a small

amount at a frequency that depends on molecular structure. These vibrational and bending frequencies correspond to the frequencies of light in the infrared region in the electromagnetic spectrum. Every type of bond or bond angle in a molecule absorbs infrared radiation at a specific wavelength. FTIR originates from the fact that a Fourier transform (a mathematical process) is required to convert the raw data into the actual spectrum [21, 22].

### Acid–base titration conducted potentiometrically

Potentiometric titration was used in order to determine the surface charge. In principle, two electrodes are immersed in a solution of the analyte. One is an indicator electrode, selective for  $\text{H}_3\text{O}^+$  and the other a stable reference electrode. The potential difference, which after calibration is pH, is measured after the successive addition of known increments of acid or base titrant [23, 24].

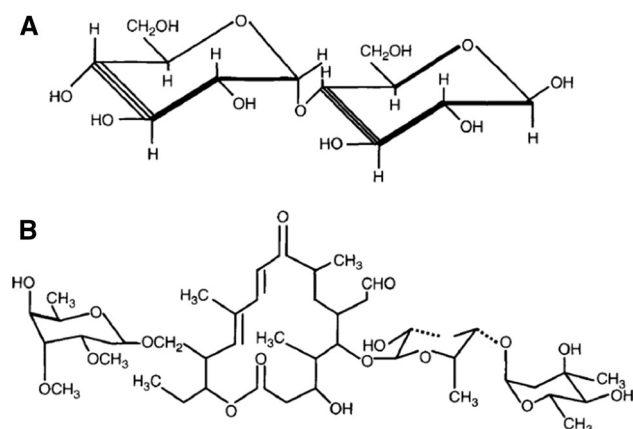
### Thallium-doped sodium iodine scintillator

Thallium-doped sodium iodide ( $\text{NaI}(\text{Tl})$ ), is a solid scintillator that converts the gamma radiation energy into visible light that is then detected with a photomultiplier tube. When ionizing radiation enters the crystal, it creates electron–hole pairs. These ultimately combine with help from the activator ( $\text{Tl}^+$ ) in a radiative recombination process. Or, a hole may be trapped by a  $\text{Tl}^+$ , forming  $\text{Ti}^{2+}$ , which then traps an electron and forms  $\text{Ti}^+$  in an excited state. Then,  $\text{Ti}^+$  ion relaxes to its ground state with the emission of the light. The light stimulates the emission of electrons from the photocathode. Electron-avalanche multiplication takes place in multiple dynode stages. Then, the current is converted into the signal [25, 26].

## Experimental

### Preparation and characterization of activated carbon

AC prepared by three different ways were investigated in this study. Sample A was commercial sample “Separcol, Carb-Seal” produced by Polymer Institute of Academy Science, Slovakia. Separcol, Carb-Seal column cartridges are widely used for solid phase extraction from gases and liquids. Surface area of sample A is  $1014 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Sample B is oxidized form of sample A, post-treated with aqueous solution of  $\text{HNO}_3$  (86%) in ratio 1:1 at 105 °C within 15 min. Surface area of sample B is  $644 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Sample C is reduced form of the sample A, treating with 10% aqueous solution of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  and boiled within 15 min.



**Fig. 1** a Molecular structure of a cellulosic-type precursor and b the possible structure intermediate between cellulose and that of a resultant activated carbon



Surface area of sample C is  $942 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Prepared samples were kept in the vacuum box.

The structure of each sample (A, B, C) was studied in order to determine the surface charge and species of surface organic functional groups. The FTIR spectra of solid state were recorded on Thermo Scientific Nicolet 6700 FT IR spectrometer by ATR technique in the range of  $4000\text{--}650 \text{ cm}^{-1}$ , averaging the data of 64 successive scans. All spectra were corrected for background effects. Acid–base titrations were conducted for our three samples of AC sorbents using a Hanna pH meter with combine glass Hanna pH electrode. The titrations were conducted in  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  NaCl electrolyte. A blank titration was also performed at the electrolyte concentration of  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  NaCl. In each titration, 0.2 g of AC was added to 50 mL of electrolyte solution and then titrated with  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  NaOH. The volume 2 mL of  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  HCl solution was added to each sample before, each titration, to make the titration start from an acid pH point. The uncertainty of surface charge is approximately 10%.

### Radiotracer and chemical reagents

All chemical reagents were purchased from Sigma Aldrich and were reagent grade; deionized water was used to prepare all solutions. The aqueous solution of  $\text{TcO}_4^-$  (pH 2) was used for the sorption experiments. Technetium in the form of  $\text{TcO}_4^-$  was acquired from  $^{99}\text{Mo}$  to  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  generator (GE Healthcare) by elution with 0.9% NaCl solution. Approximately 1 MBq of  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  was added to the aqueous phase (3 mL) as radiotracer, for each experiment. The pH was measured using a Hanna pH meter equipped with combine glass Hanna pH electrode.

### Batch sorption study

Radioisotope indication method was carried out to investigate sorption of pertechnetate on the AC by  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  in static arrangement of experiments in aerobic conditions at laboratory temperature. Sorption parameters were determined upon mixing 0.03 g of the sorbent with 3 mL (Batch Factor = 100) of the desired solution in plastic test tubes with internal diameter 14 mm and capacity 10 mL in laboratory extractor at constant speed mixing for 1 h. After realization of the sorption and subsequently centrifugation ( $t = 10 \text{ min}$ ,  $6000 \text{ rot min}^{-1}$ ), 1 mL of the solution from the supernatants to measure the radioactivity using Wallac 1470 gamma counter. The uncertainty of gamma-radiation measurement is below 1%. For anion competition, aqueous solutions were prepared as follow: NaCl, NaBr,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{HCOONa}$  and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , at pH 2. The molar concentration of each anion was following: 0.0001; 0.001; 0.01; 0.1 and  $1 \text{ mol L}^{-1}$ .

### Column sorption study

Carrier-free solutions of  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  (pH 2) were prepared for column sorption investigation. The activity of each solution was approximately 1 MBq. The labelled aqueous phase flowed through the column where  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  was retained. Subsequently, desorption ability of  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  were studied. Desorption solutions were as follows: NaOH (pH 12);  $1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{NaClO}_4$  (pH 12);  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{NaClO}_4$  (pH 12);  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{NaClO}_4$  (pH 12); 1% NaCl;  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{NaClO}_4$  (pH 12);  $1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{NaNO}_3$  (pH 12);  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{NaNO}_3$  (pH 12);  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{NaNO}_3$  (pH 12);  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$  ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) + 10 mg  $\text{SnCl}_2$  in 100 mL stock solution of EDTA, were used respectively. There were two approaches for sorption and desorption experiments. First, simple sorption/desorption column load for all samples and anion solutions. Second, before sorption of  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ , samples were conditioned with 20 mL of  $1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{NaClO}_4$  (pH 2) (further:  $\text{NaClO}_4$  conditioned). Then 30 mL of distilled water passed through columns. Subsequently, sorption of  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  (pH 2) was performed. For desorption processes  $1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{NaClO}_4$  (pH 12) was used. The pH was measured by Hanna pH meter equipped with combine glass Hanna pH electrode.

Column had a cylindrical shape with circular diameter of 10 mm and high of 15 mm. Top and bottom of the column were closed with plastic permeable frits. The internal volume allowed 0.2 g of the sample. Column were placed 7 cm from NaI(Tl) detector in a thick lead collimator with diameter suitable for column size. 21 mL of carrier-free solution of  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  was prepared. 1 mL of this aqueous phase was considered as a blank. Subsequently 20 mL of this solution passed through the column and. Radioactivity trapped in the column was measured by NaI(Tl) detector connected to the computer. Counts per second (CPS) and time were measured. Time period of measurements was every 5 s and 1 mL of the eluate solution was taken for percentage of sorption calculation.

The volume of the eluates was measured. The flow rate of solutions was adjusted by peristaltic pump to  $2 \text{ mL min}^{-1}$ . All measurements were measured at the same conditions. Based on the volume activity, volume of eluate from sorption and desorption experiments, percentage of sorption and desorption yield were calculated. The count rate CPS was normalized to the highest CPS value of each measurement to harmonize the results.

## Results and discussion

### Vibrational bands and surface charge

AC is black material that strongly absorbs visible and near infrared light depends on electron structure. This may be the reason why in the IR spectra are not visible expected functional groups [21]. Vibrational bands of FTIR spectra are summarized in Table 1. The sample C is only one where O–H stretching vibrations of surface hydroxylic, carboxylic or phenolic groups can be found.

Surface charge was tested by the acid–base titration conducted potentiometrically. While the surface charge density of the sample A is independent from 3.5 to 7.2, charge density of sample B with oxidized surface is decreasing quickly with the increasing pH. As shown in Fig. 2, positive charge of AC surface allows sorption experiments of  $\text{TcO}_4^-$  at pH 2–3. Deprotonation of the surface started at pH 6.7. In the case of sample B, carboxyl and carbonyl groups were created and deprotonation occurs at pH 3.1 [24]. On the other hand, charge densities of sample C (reduced form of AC) are positive in a wide range of pH (Fig. 2).

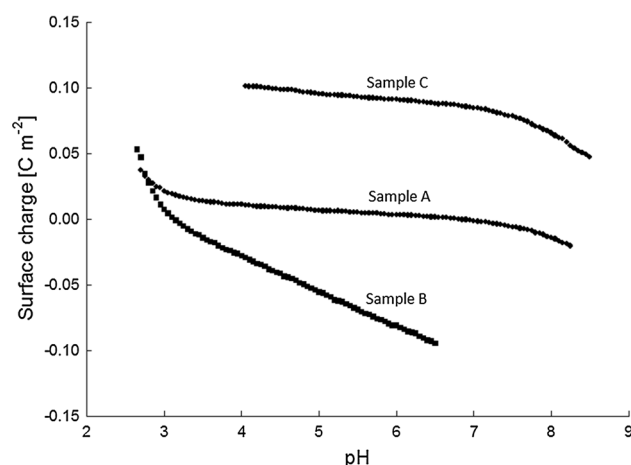
### Effect of pH and contact time

The effect of pH on  $\text{TcO}_4^-$  sorption on AC was studied in the range of pH 2–10 (Fig. 3). The highest percentage of sorption ( $R$ ) was obtained at the pH range 1–6.  $R = 99.8\%$  for samples A and B, for sample C  $R = 99.6\%$  at pH 2 was reached.

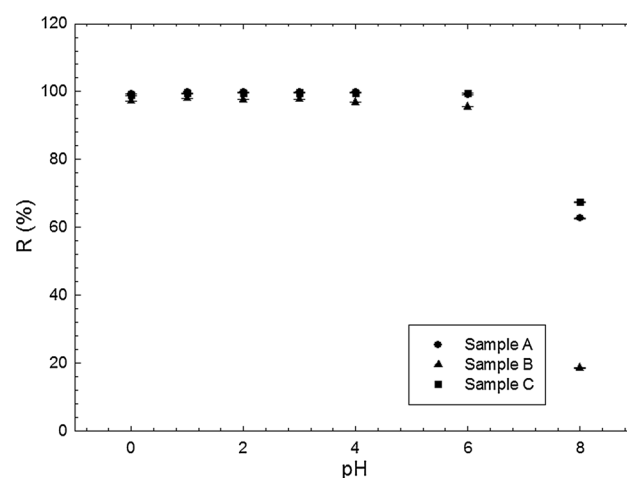
To obtain anion competitive sorption, batch study was carried out [25, 27]. The sorption of  $\text{TcO}_4^-$  is investigated as a function of contact time. Sorption process is relatively fast and the sorption equilibrium is obtained in few minutes for samples A and C and reached 99% of sorption percentage (Fig. 4). The sorption for sample B is slow and sorption percentage obtained in 60 min stabilized at 97%. The equilibrium time of 2 h is chosen for further batch studies.

**Table 1** Vibrational bands corresponding to samples A, B and C

Sample Functional group	A	B	C
–OH surface hydroxyl groups and chemisorbed water	–	–	3400
C=O carbonyl groups in ketone and carboxylic acid	1623	1705	1694
C=C stretching vibration in aromatic ring	1588	1593, 1526	1582
C–H deformation vibration in alkane	–	1329	–
C–O stretching vibration in alcohol–O–cyclic ether group	1178, 1050	1259, 1035	1155, 1035
C–H vibrations	876, 811, 741	887, 821, 735	875, 811, 746



**Fig. 2** Surface charge densities for AC samples

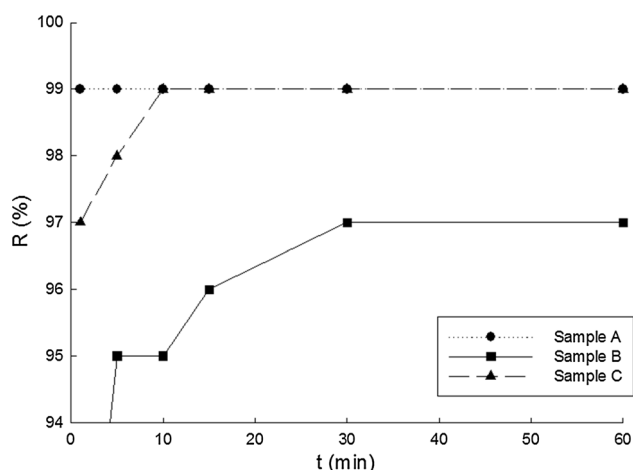


**Fig. 3** pH-dependent adsorption of  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  on AC

### Effect of competitive anions

Adsorption properties of AC were calculated by following equations:

Weight distribution ratio



**Fig. 4** Dependence of percentage of  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  sorption on AC versus contact time at pH 2

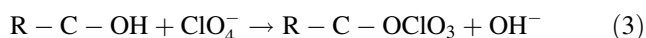
$$D_g = \frac{a_0 - a}{a} \times \frac{V}{m} \text{ (mL g}^{-1}\text{)} \quad (1)$$

Percentage of sorption

$$R = \frac{100 \times D_g}{D_g + \frac{V}{m}} (\%) \quad (2)$$

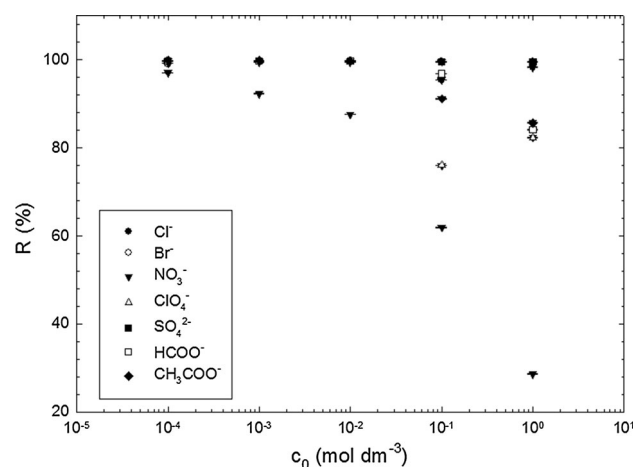
where  $V$  aqueous phase volume (mL),  $m$  dry sorbent mass (g),  $a_0$  volume activity of initial solution ( $\text{s}^{-1} \text{ mL}^{-1}$ ),  $a$  equilibrium volume activity of solution ( $\text{s}^{-1} \text{ mL}^{-1}$ ).

The sorption batch experiments of  $\text{TcO}_4^-$  on AC were carried out in the presence of competitive anions:  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ . The pH values after the sorption are slightly increased in pH (to  $\sim 3$ ) which corresponds to the  $\text{OH}^-$  release from the AC surface. The equation of sorption of  $\text{ClO}_4^-$  can be written as follows (Eq. 3):

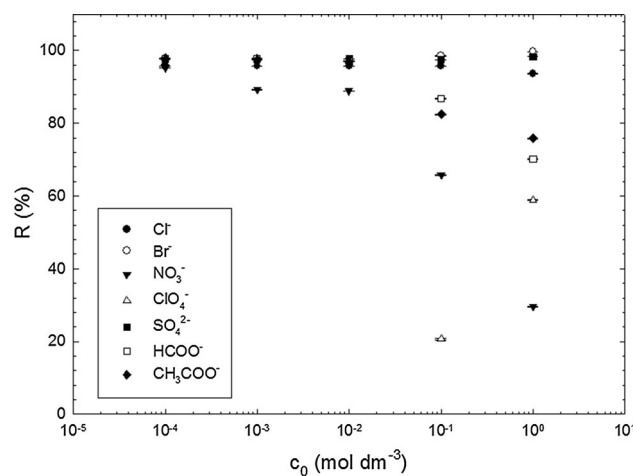


Sample A was prepared without any additives. The sorption of  $\text{TcO}_4^-$  is close to 100% at the lowest concentrations of anions. As shown (Fig. 5), percentage of sorption of  $\text{TcO}_4^-$  is lowest at 0.1 M of  $\text{ClO}_4^-$  and reached 77%. Small changes of  $R$  occur at  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{HCOO}^-$ . This is probably due to the fact, that these anions have the highest standard absolute molar enthalpies of hydration. Moreover,  $\text{TcO}_4^-$  and  $\text{ClO}_4^-$  have similar tetrahedral structure and therefore  $\text{TcO}_4^-$  anions could be replaced  $\text{ClO}_4^-$  in the active sites. The sorption of  $\text{TcO}_4^-$  on AC depends on standard absolute molar enthalpies of hydration ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) in the following series:  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $-1099$ ) <  $\text{HCOO}^-$  ( $-384$ ) <  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ( $-374$ ) <  $\text{Cl}^-$  ( $-359$ ) <  $\text{Br}^-$  ( $-328$ ) <  $\text{NO}_3^-$  ( $-316$ ) <  $\text{ClO}_4^-$  ( $-205$ ) [25, 28].

The sorption of competitive anions for sample B is shown in Fig. 6. The smallest sorbed amount of  $\text{TcO}_4^-$  for sample B is observed in the presence of  $\text{NO}_3^-$  followed by  $\text{ClO}_4^-$  with largest standards absolute molar enthalpy.



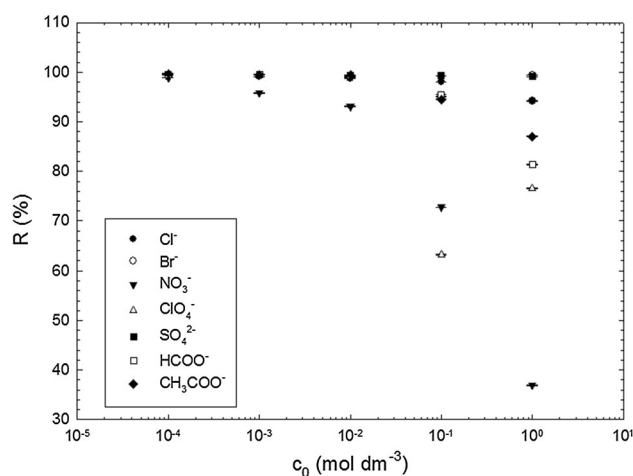
**Fig. 5** Sample A, dependence of the percentage of adsorption ( $R$ ) on initial concentration of anions ( $c_0$ ). Semilogarithmic scale



**Fig. 6** Sample B, relation between the percentage of adsorption ( $R$ ) and initial concentration of anions ( $c_0$ ). Semilogarithmic scale

Sorption percentage of  $\text{TcO}_4^-$  for organic anions presence  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  and  $\text{HCOO}^-$  reached 76 and 70%, respectively. This increase occurs because of their standard absolute molar enthalpies of hydration are lower than  $\text{Cl}^-$  and  $\text{Br}^-$ , which  $R$  reached in both cases  $\sim 90\%$ . However, the values of standard absolute molar enthalpies of hydration are very close.

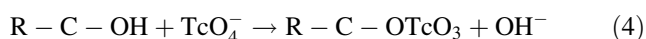
The results of anion competition experiments in sample C are summarized in Fig. 7. Values of anion competition for this sample are very similar to sample B. However, the lowest percentage of sorption  $R$  is equal to 42% in presence of  $\text{NO}_3^-$ . It seems that  $\text{NO}_3^-$  is suitable for desorption of  $\text{TcO}_4^-$  for sample with reduced surface. From the view of anion competition results, oxidized and reduced form of sample A are equally suitable for  $\text{TcO}_4^-$  sorption.



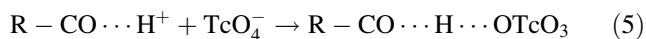
**Fig. 7** Sample C, relation between the percentage of adsorption ( $R$ ) and initial concentration of anions ( $c_0$ ). Semilogarithmic scale

### Column study

Sorption mechanism of  $\text{TcO}_4^-$  differs by functional group on the surface of AC. For carboxylic group exist two potential binding sites for  $\text{TcO}_4^-$ ,  $-\text{OH}$  and  $-\text{C}=\text{O}$ . Presence of a large fraction of acidic carboxylic group with high acidity was found to be responsible for high sorption capacity [29]. Mechanisms may include following equation:



As can be seen there is chemical bond between the function group and  $\text{TcO}_4^-$ . Phenolic and carboxylic groups with lower acidity have a different mechanism of  $\text{TcO}_4^-$  sorption:



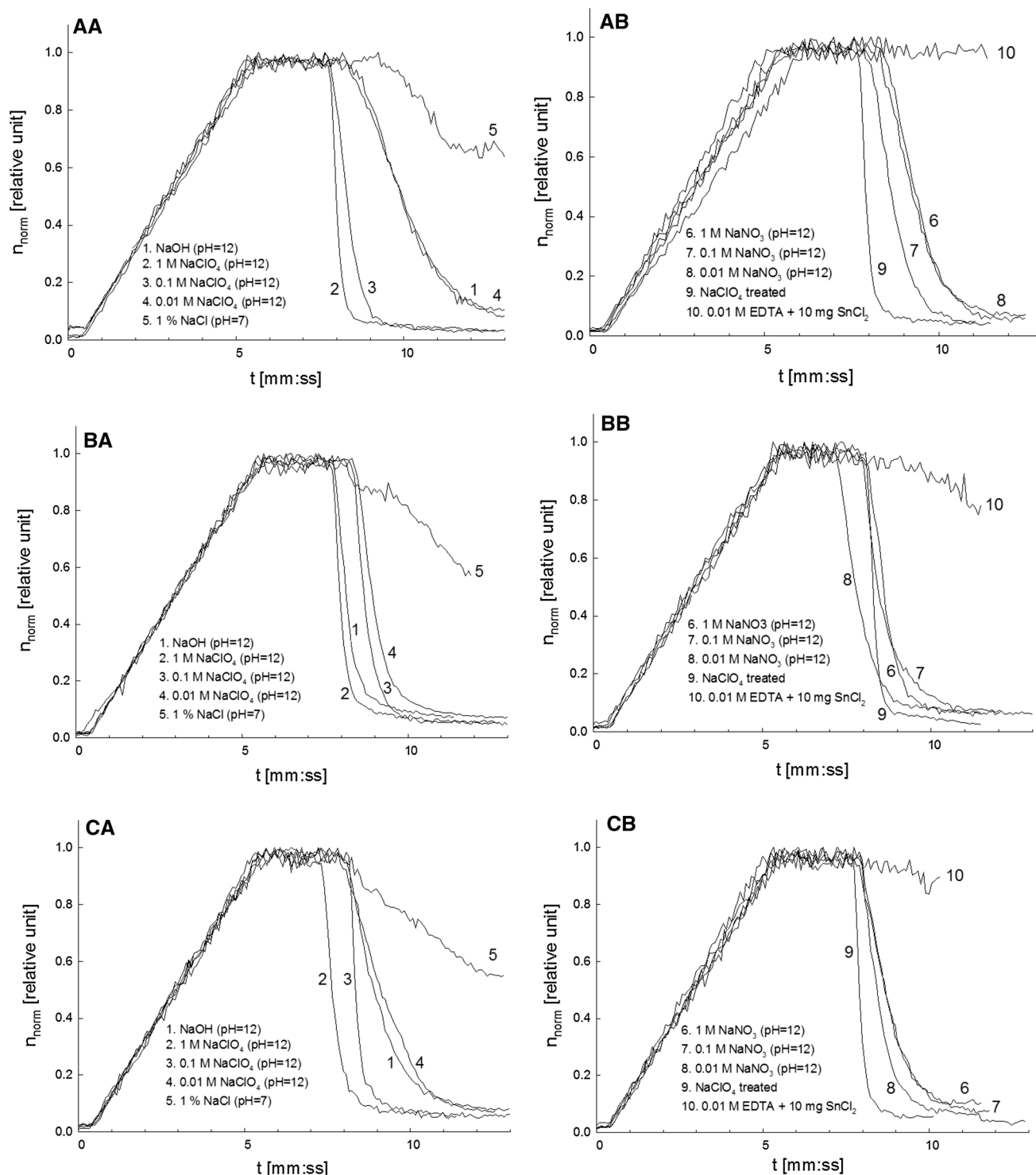
Tc can bind direct to the C as  $-\text{C}-\text{TcO}_4$  or the mechanism involve chemical reduction of the soluble  $\text{TcO}_4^-$  ion to  $\text{TcO}_2$  on the surface. AC serves here as a redox mediator [29, 30]. Sorption and stripping of  $\text{TcO}_4^-$  for sample A is shown in Fig. 8 part AA & AB. The  $x$ -axis represents the time of experiment; the  $y$ -axis corresponds to the radioactivity in count rate in cps (counts per second) normalized to the highest CPS in the certain measurement. Each line corresponds to one measurement of sorption and desorption. CPS were continuously recorded every 5 s. The flow rate remained constant at  $2.8 \text{ mL min}^{-1}$ . From the volume activity of the eluate, yields of sorption were calculated. The growth of each line represents sorption an accumulation of  $\text{TcO}_4^-$  in the column. The sorption is quantitative as was confirmed by measuring of volume activity of eluates. Then plateau is created in 3–4 min. Finally, desorption

(stripping) occurs with the solutions indicated in the chart legends.

As shown in Fig. 8 for sample A (AA & AB), desorption decrease in order:  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4 = \text{NaClO}_4$  conditioned  $> 0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4 > 0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3 > 0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3 > 0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4 = \text{NaOH} > 1\% \text{ NaCl} > 0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ EDTA} + 10 \text{ mg SnCl}_2$ . For the  $\text{NaClO}_4$  conditioned, we expected occupation of micropores with  $\text{ClO}_4^-$  ions and decrease of yield of sorption of  $\text{TcO}_4^-$ . Although after expected occupation, 30 mL of distilled water (pH 7) flowed through the column, desorption of  $\text{TcO}_4^-$  followed the same trend as at desorption with  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4$  without previous conditioning. The gradient of desorption part of each experiment decreases rapidly for measurements with  $1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$  conditioned and  $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4$  because of similar structure and pH 12. Desorption of  $\text{TcO}_4^-$  takes place more rapidly at the high then at the low pH because the positive surface charge of AC samples. It can be seen in slow decreasing of lines for 1% NaCl (pH 7) and  $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ EDTA} + 10 \text{ mg SnCl}_2$  as well. Table 2 shows portions of radioactivity eluted through the column after desorption processes (Elu) and portions of radioactivity retained in the column after desorption process (Rem) in percentage. It is evident that  $\text{NaClO}_4$  and  $\text{NaNO}_3$  solutions caused almost quantitative desorption of  $\text{TcO}_4^-$ .

In Fig. 8 part BA & BB, column study for sample B is depicted. This sample possesses the same type of functional groups as the sample A plus C–H deformation vibration in alkane (Table 1). The surface area of sample B is the smallest of all three samples. As shown in Fig. 8, the runs of the measurements are very close to sample A (AA & AB). Desorption decrease rapidly except for 1% NaCl and  $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ EDTA} + 10 \text{ mg SnCl}_2$ . These solutions require its larger volume because of lower pH. By adding of  $10 \text{ mg SnCl}_2$  reduction Tc(VII) to Tc(IV) occurs in form  $\text{TcO}_2$  and colloid  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  is formed. Chelation of Tc(IV) EDTA does not affect the desorption process. The most preferred oxidation states of Tc for creation of complexes are 1+, 2+ and 3+. Nevertheless Tc-EDTA complex is created greater at elevated temperatures (75 to  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ). The reduction mobile (Tc(VII)) to immobile form (Tc(IV)) could cause longer detention of pertechnetate on the AC surface [31]. The highest portions of activities eluted through the columns for sample B are observed for  $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4$  99%,  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$  99%,  $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$  99% and 99% for  $\text{NaClO}_4$  conditioned.

Sorption and desorption of  $\text{TcO}_4^-$  on sample C is shown in Fig. 8 in part CA & CB. The fastest desorption process, almost vertical decline of lines for  $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4$  and  $\text{NaClO}_4$  conditioned was observed. Except desorption solutions 5 and 10, portion of eluted activities of all others desorption solutions is higher than 81%. In



**Fig. 8** Adsorption and stripping of  $\text{TcO}_4^-$  for sample A (AA & AB), for sample B (BA & BB) and for sample C (CA & CB)

most of column experiments still remains around 1% of all  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  sorbed on AC. It is probably due to the chemical bond  $-\text{C}-\text{TcO}_4$ . It is evident that desorption strongly depends on pH.

## Conclusion

Sorbents based on activated carbon has been prepared in two modified forms, oxidized and reduced.

**Table 2** Eluted and retained activities after desorption

Sample Solution	A		B		C	
	Elu (%)	Rem (%)	Elu (%)	Rem (%)	Elu (%)	Rem (%)
NaOH (pH 12)	89	11	97	3	98	2
1 mol L <sup>-1</sup> NaClO <sub>4</sub> (pH 12)	97	3	98	2	98	2
0.1 mol L <sup>-1</sup> NaClO <sub>4</sub> (pH 12)	99	1	99	1	99	1
0.01 mol L <sup>-1</sup> NaClO <sub>4</sub> (pH 12)	64	36	73	27	91	9
1% NaCl (pH 7)	30	70	81	19	23	77
1 mol L <sup>-1</sup> NaNO <sub>3</sub> (pH 12)	99	1	99	1	99	1
0.1 mol L <sup>-1</sup> NaNO <sub>3</sub> (pH 12)	98	2	98	2	99	1
0.01 mol L <sup>-1</sup> NaNO <sub>3</sub> (pH 12)	95	5	99	1	81	19
NaClO <sub>4</sub> treated	99	1	99	1	98	2
0.01 mol L <sup>-1</sup> EDTA + 10 mg SnCl <sub>2</sub>	1	99	19	81	22	78

*Elu* is portion of activity eluted through the column after desorption experiment in %. *Rem* is the portion of activity retained in the column after experiment in %

Surface area of oxidized form is 644 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> and for reduced form equal to 942 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. The structures of prepared samples have been investigated, in order to determine surface charge and species of surface organic functional group. Sorption processes have been investigated through radioisotope indication. The sorption of pertechnetate has been investigated as a function of contact time, which shows that sorption onto activated carbon, is overall relatively slow. In 30 min the percentage of adsorption reaches plateau very close to 100% for sample A and C, for sample B approximately 85%. This is due to the smaller surface area. The sorption of TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> occurred in the wide range of pH, from 1 to 6. However the surface charge for sample A and B is negative, desorption in alkaline environment occurs. According to the anion competition study and surface charge it can be assumed that TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> sorption strongly depends on standard absolute molar enthalpies and on structure of competitive anion. Due to this fact, minimization of desorption solutions volume can be considered. This assumption can be seen also for sample C. Chemical bond creation and/or electrostatic interactions are responsible for sorption and desorption of TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> on sample A and sample B. Two potential sites exist for carboxylic group binding TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>, -OH and -C=O and presence of a large fraction of acidic carboxylic group with high acidity has been found to be responsible for high sorption capacity, which has been improved during column studies. The surface charge of sample C is positive, based on its electrostatic interaction mechanism can be considered as the sorption and desorption mechanism. It can be concluded that sample A and B are most suitable for TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> sorption and desorption. However, from the view of anion competition results, oxidized and reduced form of sample A are equally suitable for TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> sorption. The results obtained in this study improve that activated carbon is

a suitable sorbent for a separation of pertechnetate from molybdenum. In summary, the processes of pertechnetate separation by AC, could be a way or possibility for preparation of generator with high Mo concentration, such as it is case for cyclotron or photoreaction producing <sup>99m</sup>Tc from <sup>100</sup>Mo target.

**Acknowledgements** This work was supported by the Grant Slovak Research and Development Agency APVV Project No. SK-AT-2015-0003 and Agency of the Ministry of Education, Science, Research and Sport of the Slovak Republic and Slovak Academy of Sciences VEGA Project No. 1/0507/17.

## References

1. Marsh H, Rodríguez-Reinoso H (2006) Activated carbon. Elsevier Science & Technology Books, Amsterdam
2. Chmielewska E (2008) Development of new generation of environmental adsorbents based on natural nanomaterials. Chem Listy 102:124–130
3. Frišták V, Friesl-Hanl W, Wawra A et al (2015) Effect of biochar artificial ageing on Cd and Cu sorption characteristics. J Geochem Explor 159:178–184
4. Frišták V, Pipiška M, Lesný J et al (2015) Utilization of biochar sorbents for Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, and Cu<sup>2+</sup> ions separation from aqueous solutions: comparative study. Environ Monit Assess 187(1):4093
5. Popova NN, Bykov GL, Bludenko AV et al (2013) Studies of physico-chemical properties of modified carbon nanomaterials for sorption extraction of radionuclides. II. Sorption properties of charcoal formed in electron-beam processing of plant materials. Prot Met Phys Chem 49(2):198–204
6. Popova NN, Bykov GL, Petukhova GA et al (2013) Studies of physicochemical properties of modified carbon nanomaterials for sorption extraction of radionuclides. III. The effect of oxidizing treatment on sorption of Am(III) from aqueous solutions. Prot Met Phys Chem 49(3):304–308
7. Simonoff M (2007) Microorganisms and migration of radionuclides in environment. C R Chim 10(10–11):1092–1107

8. Gad HMH, Lasheen YF, Seliman AF (2015) Sorption of technetium-99 from low-level radioactive waste using different adsorbent materials. *Asian J Chem* 27(12):4479–4484
9. Hu H, Jiang B, Wu H et al (2016) Bamboo (*Acidosasa edulis*) shoot shell biochar: its potential isolation and mechanism to perchlorate as a chemical surrogate for pertechnetate. *J Environ Radioact* 165:39–46
10. Zubrik A, Matik M, Hredzák S et al (2017) Preparation of chemically activated carbon from waste biomass by single-stage and two-stage pyrolysis. *J Cleaner Prod* 143:643–653
11. Williams CD, Carbone P (2016) Selective removal of technetium from water using graphene oxide membranes. *Environ Sci Technol* 50(7):3875–3881
12. Zhu Y, Wu M, Gao N et al (2016) Impacts of nitrate and electron donor on perchlorate reduction and microbial community composition in a biologically activated carbon reactor. *Chemosphere* 165:134–143
13. Zu J, Liu R, Zhang J et al (2016) Adsorption of Re and <sup>99</sup>Tc by means of radiation-grafted weak basic anion exchange resin. *J Radioanal Nucl Chem* 310:229–237
14. Miličević S, Matović L, Petrović D et al (2016) Surfactant modification and adsorption properties of clinoptilolite for the removal of pertechnetate from aqueous solutions. *J Radioanal Nucl Chem* 310(2):805–815
15. Michalekova-Richveisova B, Frišták V, Pipiška M et al (2017) Iron-impregnated biochars as effective phosphate sorption materials. *Environ Sci Pollut Res* 24(1):463–475
16. Van Velzen L (2015) Environmental remediation and restoration of contaminated nuclear and norm sites. Woodhead Publishing Series in Energy, Elsevier, Amsterdam
17. Tkáč P, Kopunec R, Macásek F et al (2000) Sorption of Tc(IV) and Tc(VII) on soils: influence of humic substances. *J Radioanal Nucl Chem* 246(3):527–531
18. Vinsova H, Konirova R, Koudelkova M et al (2004) Sorption of technetium and rhenium on natural sorbents under aerobic conditions. *J Radioanal Nucl Chem* 261(2):407–413
19. Wang Y, Gao H, Yeredla R et al (2007) Control of pertechnetate sorption on activated carbon by surface functional groups. *J Colloid Interface Sci* 305:209–217
20. Jarolina J, Álvarez PM, Gómez-serrano V (2010) Oxidation of activated carbon by dry and wet methods: surface chemistry and textural modifications. *Fuel Process Technol* 91(11):1768–1775
21. Mabbett I, Elvins J, Gowenlock C et al (2013) Effects of highly absorbing pigments on near infrared cured polyester/melamine coil coatings. *Prog Org Coat* 76(9):1184–1190
22. Quillette RJ, David Rawn J (2015) Principles of organic chemistry. Elsevier, Amsterdam
23. Popova NN, Bykov GL, Petukhova GA et al (2013) Sorption of Tc(VII) and Am(III) by carbon materials: effect of oxidation. *J Radioanal Nucl Chem* 298:1463–1468
24. Patnaik P (2004) Dean's analytical chemistry handbook, 2nd edn. McGRAW-HILL, New York
25. Galamboš M, Daňo M, Viglašová E et al (2015) Effect of competing anions on pertechnetate adsorption by activated carbon. *J Radioanal Nucl Chem* 304:1219–1224
26. L'Annunziata MF (2003) Handbook of radioactivity analysis, 2nd edn. Elsevier, Amsterdam
27. Rajec P, Galamboš M, Daňo M et al (2015) Preparation and characterization of adsorbent based on carbon for pertechnetate adsorption. *J Radioanal Nucl Chem* 303:277–286
28. Ohtaki H, Radnai T (1993) Structure and dynamics of hydrated ions. *Chem Rev* 93(3):1157–1204
29. Petrović Đ, Đukić A, Kumrić K et al (2014) Mechanism of sorption of pertechnetate onto ordered mesoporous carbon. *J Radioanal Nucl Chem* 302(1):217–224
30. Yoon HI, Meng X, Wang C et al (2009) Perchlorate adsorption and desorption on activated carbon and anion exchange resin. *J Hazard Mater* 164(1):87–94
31. Saha GB (1996) Correspondence continuing education courses for nuclear pharmacists and nuclear medicine professionals. V(2). The chemistry of Tc-99m-labeled radiopharmaceuticals, University of New Mexico, Albuquerque, New Mexico

**Príloha V: [PUBLIKÁCIA V]**

**DAŇO M**, VIGLAŠOVÁ E, GALAMBOŠ M, ŠTAMBERG K, KUJAN J. *Surface Complexation Models of Pertechtetate on Biochar/Montmorillonite Composite – Batch and Dynamic Study*. *Materials* 2020, 13(4), 3108. DOI 10.3390/ma13143108.



Article

# Surface Complexation Models of Pertechnetate on Biochar/Montmorillonite Composite—Batch and Dynamic Sorption Study

Martin Daňo <sup>1,\*</sup>, Eva Viglašová <sup>1,2,\*</sup>, Michal Galamboš <sup>2</sup>, Karel Štamberg <sup>1</sup> and Jan Kujan <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Nuclear Chemistry, Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Czech Technical University in Prague, Břehová 7, 115 19 Prague, Czech Republic; karel.stamberg@fjfi.cvut.cz (K.Š.); kujanjan@fjfi.cvut.cz (J.K.)

<sup>2</sup> Department of Nuclear Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University in Bratislava, Mlynska Dolina, Ilkovicova 6, 842 15 Bratislava, Slovakia; michal.galambos@uniba.sk

\* Correspondence: martin.dano@fjfi.cvut.cz (M.D.); eva.viglasova@uniba.sk (E.V.); Tel.: +420-2-2435 8230 (M.D.); +421-2-9014-2132 (E.V.)

Received: 4 June 2020; Accepted: 9 July 2020; Published: 12 July 2020



**Abstract:** The study summarizes the results of monitoring the properties of two types of sorbents, BC1 (biochar sample 1) and BC2a (biochar sample 2), prepared by pyrolysis of bamboo biomass (BC1) and as its composite with montmorillonite K10 (BC2a). The main goal was to study their applicability to the Tc (VII) separation from liquid wastes, using  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  as a carrier. The research was focused on determining the sorbents surface properties (by XRF (X-ray fluorescence) method and potentiometric titration in order to determine the properties of surface groups—Chemical Equilibrium Model (CEM) and Ion Exchange Model (IExM) models were applied here). As well as monitoring Tc (VII) (+Re(VII)) sorption, especially to determine equilibrium isotherm, the influence of pH and kinetics. The subject of research was also the dynamics of sorption, including its mathematical–physical modeling. Both sorbents have good properties against Tc (VII), however BC2a, due to the presence of montmorillonite, is more advantageous in this respect. It has a higher sorption capacity and faster kinetic investigation. An important finding is that the optimal pH is 2–3, which is related not only to the protonation of surface groups (they have a positive charge), but also to the negative form of the existence of Tc (VII) and Re (VII):  $\text{TcO}_4^-$  and  $\text{ReO}_4^-$ .

**Keywords:** engineered biochar; XRF; potentiometric titration; technetium; rhenium; sorption; equilibrium isotherm; pH dependencies; column experiments; mathematical modeling

## 1. Introduction

The fission product, a long-lived, low-energy beta emitter and medical radioisotope, technetium-99 ( $^{99}\text{Tc}$ ), is generated in the course of nuclear reactor operation. It is the main component of nuclear fuel waste deriving from the fission of  $^{235}\text{U}$  and  $^{239}\text{Pu}$  and also a common contaminant in the subsurface at nuclear facilities. Into the environment, the technetium has been accidentally introduced by the waste storage facilities leaks and currently is a key risk driver [1,2]. Technetium occurs in various oxidation states based on the environmental redox condition. The pertechnetate anion  $\text{TcO}_4^-$ , oxidation state VII+ is the most common chemical form of technetium, mainly in liquid nuclear wastes and the environment [1,3]. Chemical and physical properties of technetium are common with rhenium. The nature of noncomplexing, high water solubility, high volatility and negative charge of pertechnetate, all take responsibilities for its high mobility in water, making it a problematic nuclide during the environmental restoration activities [4]. The novel and practical technologies for pertechnetate sequestration/removal, are needed to reduce the potential contamination of the

environment and the threat to living organisms [1]. Therefore, developing high-efficient functional materials that can rapidly and selectively capture  $\text{TcO}_4^-$ , is of great significance [4].

There are currently several general approaches for  $\text{TcO}_4^-$  immobilization from waste. However, the amount of environmental  $^{99}\text{Tc}$  is normally very small, a preconcentration of  $^{99}\text{Tc}$  is usually required. Environmentally occurring aqueous samples (e.g., rainwater, water from lakes and rivers, groundwater, etc.) should be pretreated in the first step. This includes filtration through a suitable filter to remove suspended particles, acidification to pH 1–4 with HCl [5],  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [6] or  $\text{HNO}_3$  [7]. Above mentioned technetium immobilization may be achieved by several methods, such as evaporation [8], extraction chromatographic methods [9], sorption onto carbon-based materials such as biochar [10], etc.

The evaporation technique is a very simple method and is applicable to smaller volumes of samples with low salinity, respectively.  $^{99}\text{Tc}$  is a volatile element, therefore evaporation takes place at a temperature below 90 °C. Larger losses occur by evaporation to dryness, so it is advantageous to evaporate samples to almost dryness [11]. Based on it, this technique is not practical for large sample volumes and high salinity samples. Therefore, the use of other preconcentration techniques is more advantageous.

An example of the extraction chromatographic technique is the use of TEVA<sup>®</sup> Resin. The resin that contains the quaternary ammonium functional groups of Aliquat<sup>®</sup> 336, the alkyls of these groups forming a mixture of octyl and decyl chains. This material is most often used for the separation of tetravalent actinides and technetium (VII) [9]. The identification and quantification of  $^{99}\text{Tc}$  by accelerator mass spectroscopy (AMS) face not only (albeit in relatively small amounts) the nuclide isobar  $^{99}\text{Ru}$ , but the issue also is the lack of a stable technetium isotope [12]. Therefore, a key step for the preparation of technetium matrices, and subsequent AMS measurements, is the rapid separation of technetium from interferents, because it is the conversion of technetium that produces the ruthenium isobar [13]. In addition, when the amount of  $^{99}\text{Ru}$  in the sample is as small as possible, AMS detectors are able to determine  $^{99}\text{Tc}$  from  $^{99}\text{Ru}$  [14]. In addition to water samples, TEVA<sup>®</sup> Resin allows the separation of technetium from soil, sediment and urine matrices [15]. The highest achievable values of technetium retention factors for this material are approximately  $5 \cdot 10^4$ . Separation processes of this extraction chromatographic material are fast, more efficient than liquid extraction or precipitation techniques. They include oxidation of Tc (IV) to Tc (VII), oxidation of organic impurities with  $\text{H}_2\text{O}_2$ , and selective elution with nitric acid solutions [16].

Sorbents based on carbon, such as biochar, are effective sorbents for technetium removal. Their advantages are in the large specific surface area, porous structure, content of noncarbonized fractions (noncarbonized organic matter) and thus high variability in surface functional groups. Various cationic forms of radionuclides have been shown to be successfully removable by biochar-based sorbents based on their negative surface charge. However, most of the traditionally produced have limited ability to sorb anionic species. Recently a new concept, engineered biochar has gained interest, in which engineered biochar is prepared by biochar surface impregnation with montmorillonite or other clay minerals [3,17–20]. Therefore, technetium in the most environmentally stable form—pertechnetate is sorbed, while others, mostly metals flow through this material if pH is smaller than approx. 2–3. This is particularly advantageous for large sample volumes circulating through a column packed with these kinds of materials [1,20]. Additionally, application of engineered biochar as a low cost and more environmentally friendly method in environmental applications compared to conventional technologies [such as precipitation, filtration or coagulation represent a future step firstly, in assessment and recycling of waste materials in 21st century, secondly for technetium separation application [2,3,17,21].

In our previous work, it was shown the fundamental understanding of the changes in the biochar structure as a function of mineral additives is therefore crucial for the implementation of strategies to design biochar with superior properties, tailored to enhance performance. For this purpose, the biochar/montmorillonite composite was a detailed analysis of the structure. Prepared and characterized materials were tested for sorption studies of nitrate from aqueous solutions [17]. The objectives of this study were to enrich and supplement the characterization of prepared material

structural properties; investigation of batch sorption experiments (pH, Contact Time, Equilibrium Study); dynamic sorption experiments (Breakthrough Sorption Curves); and surface processes calculations based on Acid–Base Titrations, in order to improve the environmental applicability of prepared engineered biochar composite for technetium immobilization and determination.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Materials Preparation

All biochar samples from raw bamboo biomass were prepared by pyrolysis at 460 °C in a furnace with a residence time of 120 min. The nitrogen (N<sub>2</sub>) was used as flush gas, to uniform heating conditions and to ensure an oxygen-free environment. After pyrolysis, prepared materials were rinsed several times with deionized water and oven-dried at 80 °C for 24 h. Samples were ground, sieved (particle size of 0.5–1 mm) and stored in boxes till the next use. Raw biochar sample was labeled as sample BC1. The biochar/montmorillonite composite (sample labeled BC2a) was prepared from a mixture of bamboo biomass pretreated with montmorillonite K10 (MK10; chemical formula (Na,Ca)<sub>0.33</sub>(Al,Mg)<sub>2</sub>(Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>)(OH)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O). Sample BC2b was prepared from BC2a (see below). The samples' preparation in detail was well-described in our previous work [17]. All chemicals and solvents used during experiments were of analytical grade quality.

### 2.2. Materials Characterization

The characterizations (surface area determination by nitrogen adsorption (NOVA 1200e Surface Area & Pore Size Analyzer, Quantachrome Instruments, Boyton Beach, FL, USA), field emission scanning electron microscopy (TESCAN MIRA 3, Oxford Instruments, Abingdon, UK), and Fourier-transform infrared spectroscopy (VERTEX 70, Bruker UK Ltd., Durham, UK)) were performed for both prepared materials BC1 and BC2a and they were well characterized in our previous work [17]. In order to complete and improve their surface properties, the X-ray fluorescence (XRF) and potentiometric, acid–base titrations [22] were performed.

The XRF spectrometer NITON XL3t 900Analyzer with GOLDD Technology (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA) was used as a nondestructive qualitative technique, the simplest and most accurate analytical technique for a samples' surface elemental characterization. Before performing the analysis, the NITON was allowed to warm up for a minimum of 15 min. Prior to measurements, the spectrometer was calibrated. The 4 µm thin film (3252 ULTRALANE<sup>®</sup>, Spex SamplePrep, Metuchen, NJ, USA) was stretched at one end of the double-opened ring cup (SC-4331, Premier Lab Supply, Lucie, FL, USA) and attached with an oversize ring. Samples were sprinkled into these cups. Cups with samples were placed over the detector and measured in the “mining Cu/Zn” mode.

Acid–base titrations curves were studied with respect to basic parameters of the surface sites. To remove carbonates from the montmorillonite part of sample BC2a, the procedure on this sample described in [23] was performed before titration experiments. The following solutions were prepared. Solution A: 1 mol·dm<sup>−3</sup> NaNO<sub>3</sub> (Penta s.r.o, Prague, Czech Republic) + 0.001 mol·dm<sup>−3</sup> HNO<sub>3</sub> (Lach-Ner Ltd., Neratovice, Czech Republic). Solution B: 0.1 mol·dm<sup>−3</sup> NaNO<sub>3</sub> (Penta s.r.o., Prague, Czech Republic). In each of two 50 mL PP centrifugal test tubes (P-Lab a.s., Prague, Czech Republic), 1 g of BC2a was mixed with 40 mL of solution A, 20 min at 350 rpm (IKA Labortechnik KS250 basic shaker, IKA<sup>®</sup>-Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Germany). The phases were separated through the filter paper (Whatman, grade 43). Phases mixing and their separation on was repeated until a stable pH 3 of the filtrate was reached. Then, the content of both centrifugal test tubes was transferred to an Erlenmeyer flask. A 100 mL volume of solution B was added, and suspension was shaking for 10 min at 350 rpm repeatedly after separation on filter paper. The pH value of the filtrate stabilized at 6.6. The resulting sample labeled as BC2b was dried at 90 °C overnight. Sample BC1 did not require any post-treatment.

An amount of 0.2 g of each sample was suspended in 50 mL, 0.1 mol·dm<sup>-3</sup> NaNO<sub>3</sub> (Lach-Ner Ltd., Neratovice, Czech Republic), to keep up ionic strength constant in a PE container. This container was placed in the TitraLab<sup>®</sup> 845 titration (Hach Ireland, Little Island, Ireland) workstation with a TIM845 titration manager. Prior to each titration suspension was stirred for a minimum of 30 min to establish equilibrium between solid and aqueous phase. Two separate branches were carried out, the acidic (titration with 0.1 mol·dm<sup>-3</sup> HNO<sub>3</sub>, (Lach-Ner Ltd., Neratovice, Czech Republic)) which ended under pH equal to 3, and basic (titration with 0.1 mol·dm<sup>-3</sup> NaOH, (Lach-Ner Ltd., Neratovice, Czech Republic)), which ended at pH 10. pH was measured by PHC2401-8 combination red-rod pH electrode (Radiometer Analytical, city, France). In the course of titrations stirred suspensions were bubbled to keep systems under N<sub>2</sub> atmosphere. The total titration time was approx. 8 h.

The modeling of titration curves is described in detail in [22,24]. It is assumed that there are two types of surface, functional groups, namely the so-called edge and layer sites. These have different properties, so three types of surface complexation models (SCM) are used to describe edge sites, namely two electrostatic (CCM—Constant Capacitance Model and DLM—Diffusion Double Layer Model) and one without electrostatic correction (CEM—Chemical Equilibrium Model). Processes running on layer sites are described using the IEXM—Ion Exchange Model.

In general, if CEM and IEXM models are taken into account [22], reactions taking place on the surface of biochar can be described by Equations (1)–(3):



where  $\equiv\text{SO}^-$ ,  $\equiv\text{SOH}^0$  and  $\equiv\text{SOH}_2^+$  are symbols for edge sites,  $\text{X}^-$  is the symbol for layer sites. The equilibrium constants  $K_1$ ,  $K_2$  and  $K_{ex}$  are given by Equations (4)–(6):

$$K_1 = \frac{[\text{SOH}^0]}{[\text{SO}^-][\text{H}^+]} \quad (4)$$

$$K_2 = \frac{[\text{SOH}_2^+]}{[\text{SOH}^0][\text{H}^+]} \quad (5)$$

$$K_{ex} = \frac{[\text{XH}][\text{Na}^+]}{[\text{XNa}][\text{H}^+]} \quad (6)$$

Surface charge density reaction balances have to be taken into account. Edge sides (7) and layer sides (8) are as follows:

$$\sum \text{SOH} = [\text{SOH}^0] + [\text{SO}^-] + [\text{SOH}_2^+] \quad (7)$$

$$\sum \text{X} = [\text{XH}] + [\text{X}^-] = [\text{HX}] + [\text{XNa}] \quad (8)$$

The actual modeling of a titration curve is performed as follows. In the  $i$ -th point of the titration curve, the total surface charge density,  $(Q_{cal})_i$ , equals the sum of charge density on the edge sites,  $(Q_{ES})_i$ , and on the layer sites,  $(Q_{LS})_i$ . Therefore  $(Q_{cal})_i = (Q_{ES})_i + (Q_{LS})_i$ . Charge density is a function of pH. The values of  $(Q_{ES})_i$  (Equation (9)) and  $(Q_{LS})_i$  (Equation (10)) can be calculated.

$$(Q_{ES})_i = \frac{\sum \text{SOH}^0 \cdot (K_1 \times K_2 \times [\text{H}^+]^2 + 1)}{K_1 \times K_2 \times [\text{H}^+]^2 + K_1 \times [\text{H}^+] + 1} \quad (9)$$

$$(Q_{LS})_i = \frac{\sum X \times [Na^+]}{[Na^+] + K_{ex}[H^+]} \quad (10)$$

The experimental value of the surface charge for the  $i$ -th point of the titration curve,  $(Q_{ex})_i$ , can be calculated using Equation (11).

$$(Q_{exp})_i = \frac{V_i \times (C_{a,i} - C_{b,i} + [OH^-]_i - [H^+]_i)}{m_i} \quad (11)$$

where  $V_i$  is the total volume of liquid phase;  $m_i$  is the mass of solid phase;  $C_{a,i}$  and  $C_{b,i}$  are bulk concentrations of acid (i.e.,  $NO_3^-$ ) and caustic soda (i.e.,  $Na^+$ ) in liquid phase, respectively; the values of  $C_{a,i}$  and  $C_{b,i}$  are given by concentrations of acid and base, and by their consumptions in the course of titration.

Multidimensional regression procedure can be used if  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_{ex}$ ,  $\sum SOH$  and  $\sum X$  are sought. We used software Famulus 3.5 (Charles University, Prague, Czech Republic) [24] and in-house computer code P46DNLRG.fm using nonlinear multidimensional regression procedure, Gauss–Newton method. As the criterion of goodness-of-fit, WSOS/DF (weighted sum of squares of differences divided by number of degrees of freedom) is used. Its calculation is based on the  $\chi^2$ -test given by Equation (12), and the WSOS/DF is calculated by Equation (13).

$$\chi^2 = \frac{\sum (SSq)_i}{Sq_i^2} \quad i = 1, 2, \dots, n_p \quad (12)$$

$$\frac{WSOS}{DF} = \frac{\chi^2}{n_i} \quad (13)$$

$$n_i = n_p - n \quad (14)$$

where  $(SSq)_i$  is the  $i$ -th square of the deviation of experimental value from calculated one;  $(Sq)_i$  is the relative standard deviation of the  $i$ -th experimental point;  $n_i$  is the number of degrees of freedom calculated by Equation (14);  $n_p$  is the number of experimental points and  $n$  is the number of model parameters sought during the regression procedure. It holds, if  $WSOS/DF \leq 20$ , then there is a good agreement between the experimental and calculated data. Graphs were plotted in Origin 9.5.

### 2.3. Batch Sorption Study

The sorption properties of BC1 and BC2a samples were studied using the batch equilibrium method. In all cases, an aqueous solution of  $NH_4ReO_4$  (Sigma-Aldrich, Saint Louis, Germany,  $\geq 99\%$ ) of the given molarity, labeled with the isotope  $^{99m}Tc$ , was used. In batch sorption study, first of all, the pH of solutions must be set. pH affects the surface charges, protonation state of functional groups of edge sites and dissociation state of layer sites, chemical speciation and diffusion rate of the solute [25]. Stock solutions of [ $^{99m}Tc$ ]  $NaTcO_4$  (DRN 4329 Ultra Technekow FM 2.15–43.00 GBq radionuclide generator, Mallinckrodt Medical B.V, Petten, Netherlands) with the volume activity of  $1 \text{ MBq}\cdot\text{mL}^{-1}$  were adjusted to pH 1.0–9.0 by HCl (Lach-Ner Ltd., Neratovice, Czech Republic) and  $NH_3$  (Penta s.r.o., Prague, Czech Republic). Into the 20 mg of BC1/BC2a (in 2 mL Eppendorf Safe-Lock Tubes), 2 mL of stock solutions were spiked. Mixtures were shaken (IKA Labortechnik KS250 basic shaker, IKA<sup>®</sup>-Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Germany) for 250 rpm at  $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$ . After 24 h, suspensions were filtered under pressure through a glass microfiber filter Whatman GF/C. Then, 0.5 mL of filtered solution was taken from each tube and measured for 100 s in a well-type NaI(Tl) scintillation detector NKG-314 with a single-channel analyzer spectrometric assembly NV-3120 (all Tesla, Zbidy, Czechoslovakia). Because of

the relatively short half-life of  $^{99m}\text{Tc}$ , samples' count rates ( $n_{\text{cor}}$ ,  $\text{s}^{-1}$ ) were corrected considering the time difference between the standard and each sample measurement ( $t_{\text{cor}}$ , s) as follows:

$$n_{\text{cor}} = \frac{n}{e^{-\lambda \times t_{\text{cor}}}} (\text{s}^{-1}) \quad (15)$$

where  $n$  ( $\text{s}^{-1}$ ) is the sample count rate without background counts,  $\lambda$  ( $\text{s}^{-1}$ ) is a decay constant of  $^{99m}\text{Tc}$ .

The sorption percentage ( $R$ ) expresses the proportion of the isotope that was sorbed on the surface of the solid phase after equilibration.

$$R = \left(1 - \frac{n_{\text{cor}}}{n_s}\right) \times 100 (\%) \quad (16)$$

where  $n_s$  is the count rate of the standard sample (stock solution aliquot).

By comparing the sorption percentage ( $R$ ) of the samples as a function of pH, the contact time influence onto the sorption percentage was subsequently determined. Weight distribution ratios ( $D_g$ ) were obtained by measuring the amount of Tc taken up by measured weight of BC from a given volume of aqueous solution.

$$D_g = \frac{n_s - n_{\text{cor}}}{n_{\text{cor}}} \times BF (\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}) \quad (17)$$

$$BF = \frac{V_i}{m_i} (\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}) \quad (18)$$

where BF is batch factor, ratio of liquid phase  $V_i$  (mL) and dry mass  $m_i$  (g) of BC.

The study of contact time was performed at a pH of 2 and 4 at which the sorption percentages reached the highest values. Stock solutions of [ $^{99m}\text{Tc}$ ] NaTcO<sub>4</sub> (DRN 4329 Ultra Technkow FM 2.15–43.00 GBq radionuclide generator, Mallinckrodt Medical B.V., Petten, Netherlands) with the volume activity of 1 MBq·mL<sup>-1</sup> with the specific pH value were prepared. Into the 20 mg of BC1 or BC2a (in 2 mL Eppendorf Safe-Lock Tubes), 2 mL of stock solutions were spiked. At the moment of contact between the solid/liquid phase, time began to be tracked. Suspensions were shaken (IKA Labortechnik KS250 basic shaker, IKA®-Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Germany) at 250 rpm for 1, 10, 20, 40, 60, 120 and 240 min, at the temperature of (23 ± 1) °C. At that specific time, mixtures were filtered under pressure through a glass microfiber filter Whatman GF/C. A 0.5 mL volume of liquid phase was taken and measured for 100 s in a well-type NaI (TI) scintillation detector NKG-314 with a single-channel analyzer spectrometric assembly NV-3120 (all Tesla, Zbidy, Czechoslovakia.). The data has been processed by Equations (15)–(18).

The dependence of the adsorbed amount of Re (VII) or Tc (VII) on equilibrium concentration was studied too. The observed contact time and pH of the aqueous phase, as written above, were used in this batch study. Into the 2 mL Eppendorf Safe-Lock Tubes, 20 mg of each BC1/BC2a samples were weighted. Stock solutions of ( $c_{\text{anal}}$ )  $1 \times 10^{-7}$ ,  $5 \times 10^{-7}$ ,  $1 \times 10^{-6}$ ,  $5 \times 10^{-6}$ ,  $1 \times 10^{-5}$ ,  $5 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $5 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-3}$  and  $5 \times 10^{-2}$  mol·dm<sup>-3</sup> of nonisotopic carrier NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> (Sigma-Aldrich, ≥99%) were labeled by [ $^{99m}\text{Tc}$ ]NaTcO<sub>4</sub> (DRN 4329 Ultra Technkow FM 2.15–43.00 GBq radionuclide generator, Mallinckrodt Medical B.V., Petten, Netherlands) with the final volume activity of 1 MBq·mL<sup>-1</sup>. The tubes were shaken in IKA Labortechnik KS250 basic shaker at 250 rpm. Then, mixtures were filtered under pressure through a glass microfiber filter Whatman GF/C. These data were processed by Equations (15)–(18) and relationships (19) and (20). To describe the dependence of the solute amount on its equilibrium concentration, Freundlich adsorption isotherm was used (21).

$$c_{\text{eq}} = c_{\text{anal}} \times \frac{n_{\text{cor}}}{n_s} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \quad (19)$$

$$q = D_g \times c_{\text{eq}} (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}) \quad (20)$$

$$q = k_f \times c^{\text{nf}} \quad (21)$$



where  $c_{anal}$  is the analytical concentration of  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  carrier in  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $q$  is absorbed amount of the metallic anion per adsorbent dry mass in  $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $k_f$  and  $n_f$  are empirical constants.

In all batch experiments the lower detection limit lied below 1%. Standard deviations were calculated by propagation of uncertainty. Graphs were plotted in Origin 9.5.

#### 2.4. Dynamic Sorption Study

The breakthrough sorption curve is a dependence of relative activity, concentration or count rate of the output solution from column (relative to the feed activity, i.e., to the activity of input sorption solution) on number of bed volume (BV) of output solution. For the dynamic arrangement, the sorption solution consisted of  $10^{-3}$   $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  (BC1) or  $10^{-4}$   $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  (BC2a)  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  (Sigma-Aldrich, Saint Louis, MO, USA,  $\geq 99\%$ ) water solution as a carrier and labeled by  $^{99\text{m}}\text{Tc}$   $\text{NaTcO}_4$ . This eluent was adjusted with HCl (Lach-Ner Ltd., Neratovice, Czech Republic) to pH 4 (BC1) and pH 2 (BC2a). A diagram of the installation used in a dynamic adsorption study is shown in Figure 1. The fixed bed adsorptions were carried out in a 1 mL empty Rezorian™ tube kit with PE frits (Supelco, Inc, Bellefonte, PA, USA). Weighted amounts of samples (BC1 0.3437 g; BC2a 0.4310 g) were packed and slightly pressed into these empty columns. Then, they were conditioned with  $\sim 20$ -bed volumes (BV) of deionized water in an upward flow direction at the temperature of  $(23 \pm 1)$  °C. The column rested at least for 8 h in order to establish equilibrium between the sorbent and the water. Then, water was drained from the silicon hoses. The column remained water-flooded (1 BV) prior to the sorption study. The linear flow rate was set to  $\sim 0.2$   $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$  ( $4.5$   $\text{BV}\cdot\text{h}^{-1}$ ). Sorption was secured by the peristaltic pump PCD22 (Dávkovací čerpadla Ing. Jindřich Kouřil, Kyjov, Czech Republic), outputs were collected to vials in fraction collector 2210 (Bio-Rad) every 6 min. A 0.5 mL volume of each eluate was transferred to the PE scintillation vial and measured for 100 s in a well-type NaI(Tl) scintillation detector NKG-314 with a single-channel analyzer spectrometric assembly NV-3120 (all Tesla, Zbidy, Czechoslovakia). After  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  decay, equilibrium pH was measured by pH meter PHM2200 equipped with a combined pH electrode XC161-9 (Radiometer Analytical, Washington, WA, USA). Graphs were plotted in Origin 9.5.

The transport model of a breakthrough sorption curve is based on erfc function (complementary error function) obtained as a result of the analytical solution of a 1-D ADE (one-dimensional advective dispersion Equation) under sorption boundary conditions [26]. The transport model itself can be modified by incorporation of linear equilibrium isotherm (linear isotherm approach) or nonlinear equilibrium isotherm (nonlinear isotherm approach), which can be found here [27]. The basics of principle are written below. For the theoretical relative output activity of the liquid phase from the column holds:

$$(A_{\text{relS}})_{\text{teor}} = \frac{(A_{\text{tS}})_{\text{teor}}}{A_0} = 0.5 \times \text{erfc} \left[ \frac{(R_S)_{\text{teor}} - n_{\text{pvs}}}{2 \times \sqrt{\frac{(R_S)_{\text{teor}} \times n_{\text{pvs}}}{P_e}}} \right] \quad (22)$$

$$(A_{\text{relS}})_{\text{teor}} = \frac{(A_{\text{tS}})_{\text{teor}}}{A_0} = 1 - \left\{ 0.5 \times \text{erfc} \left[ -\frac{(R_S)_{\text{teor}} - n_{\text{pvs}}}{2 \times \sqrt{\frac{(R_S)_{\text{teor}} \times n_{\text{pvs}}}{P_e}}} \right] \right\} \quad (23)$$

$$(R_S)_{\text{teor}} = 1 + \rho \times \frac{f'(C)_s}{\varepsilon}, f'(C)_s = \frac{dq}{dC} = n_s \times k_s \times \sqrt[n_s-1]{(A_{\text{relS}})_{\text{teor}} \times C_0} \quad (24)$$

where:  $A_0$ —input activity of liquid phase flowing into the column (cpm),  $(A_{\text{tS}})_{\text{teor}}$ —theoretical value of liquid phase output activity leaving the column in the course of sorption at time  $t_S$  (cpm),  $(A_{\text{relS}})_{\text{teor}}$ —experimental value,  $n_{\text{pvs}}$  ( $= u \cdot t_S / L$ )—experimental value of the number of bed pore volumes in the case of sorption at time  $t_S$ ,  $t_S$ —time of sorption experiment, erfc—complementary error function,  $(R_S)_{\text{teor}}$ —theoretical sorption retardation coefficient,  $P_e$ —Peclet number ( $= u \cdot L / D_d$ ) of the column,  $u$ —liquid phase linear velocity ( $\text{cm}\cdot\text{h}^{-1}$ ),  $L$ —bed length in the column (cm),  $D_d$ —hydrodynamic dispersion coefficient ( $\text{cm}^2\cdot\text{h}^{-1}$ ),  $q$  and  $C$ —total concentration of Re(VII) anion in solid ( $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ),

and in liquid ( $\text{mmol}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) phase, respectively,  $C_0$ —starting concentration of Re(VII) in liquid phase ( $\text{mmol}\cdot\text{mL}^{-1}$ ),  $\rho$ —bulk density ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ),  $\varepsilon$ —porosity ( $\text{cm}^3\cdot\text{cm}^{-3}$ ).

For calculation of  $(A_{relS})_{theor}$ , the Equation (22) can be used directly until  $(A_{relS})_{theor} \leq 0.5$ , i.e., until  $((R_S)_{theor} - n_{PVS}) \geq 0$ . For calculation of  $(A_{relS})_{theor} > 0.5$ , i.e., if  $((R_S)_{theor} - n_{PVS}) < 0$ , the Equation (23) should be used, which was derived from Equation (22) (because it holds:  $\text{erfc}(-x) = 2 - \text{erfc}(x)$ ) [28].

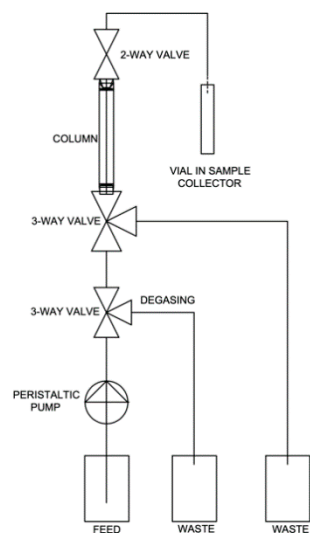


Figure 1. Dynamic sorption layout.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Material Characterization

The production conditions strongly affect the physical, chemical and mechanical properties of biochars. A fundamental understanding of the changes in the biochar structure as a function of mineral additives is therefore crucial for the implementation of strategies to design biochar with superior properties, tailored to enhance performance [17]. Concerning the microscopic technique in determining the image and physical morphology conducted by Nartey and Zhao [29], the results of nonbamboo samples are practically the same as for bamboo type BC1. The specific surface area of BC1 ( $28 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ), BC2a ( $156 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) are comparable with nonbamboo type BC e.g., coconut shells ( $157 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ), orange peel ( $186 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ), sugarcane bagasse ( $159 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ), etc. [30]. FTIR spectra of BC1 and BC2a are similar to nonbamboo types e.g., FTIR spectra of rice (*Oryza sativa* L) [31], almond shells [32] or corn [33].

In order to determine carbon content in samples, CHN analysis was performed. Carbon content in BC1 is  $\geq 60\%$  (Class 1) and BC2a  $\geq 30\%$  (Class 2) of total mass [17] according to the International Biochar Initiative's standards and classification tool [34]. Thermogravimetric analysis showed that BC1 acted as an efficient carrier of montmorillonite K10 and this symbiosis improved the thermal stability of the bulk composite and can be found in more detail in [17].

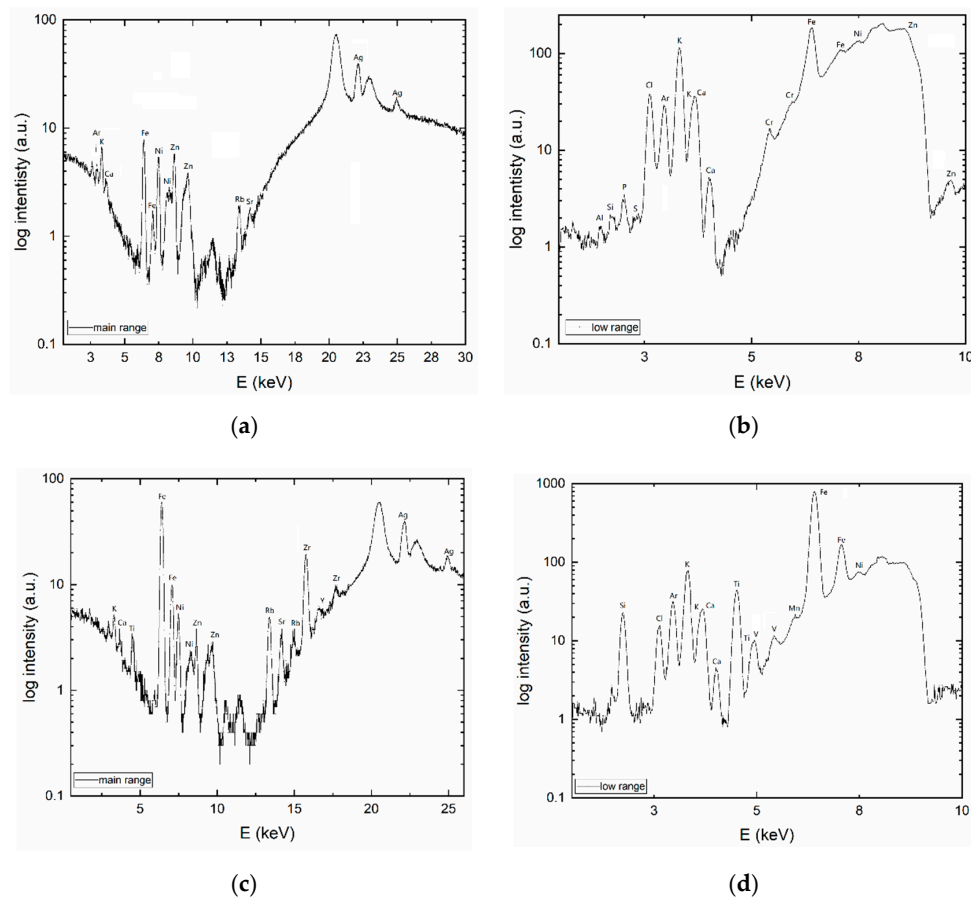
##### 3.1.1. XRF

Characteristic emission energies from XRF are shown in Figure 2. Artifact peaks of Fe, Ni, and W, originating from tungsten anode, are in the energy range of (6–11) keV. Only qualitative analysis was carried out. Biochar composition is highly heterogeneous. The major constituents are volatile matter, mineral matter (ash), adsorbed gases, and moisture [35,36]. In BC1, elements Ar, K, Ca, Zn, Rb, Sr and Ag were found. BC2a is a montmorillonite composite, therefore, contains more e.g., Si, and divalent cations in comparison to BC1.



The element identification in XRF spectra is not ambiguous. The overlapping of peaks is one of the disadvantages of XRF. Therefore, identified argon's K levels can be attributed to L levels of silver atoms.

Data on BC's XRF, elements heavier than Ca are rather limited. However, it can be found for nonbamboo type BC that XRF qualitative analysis is approximately the same as for BC1 and BC2a. For example, the same elements Mg, Mn, Fe, Zn and Sr were found in wheat and rice straw biochars [37].

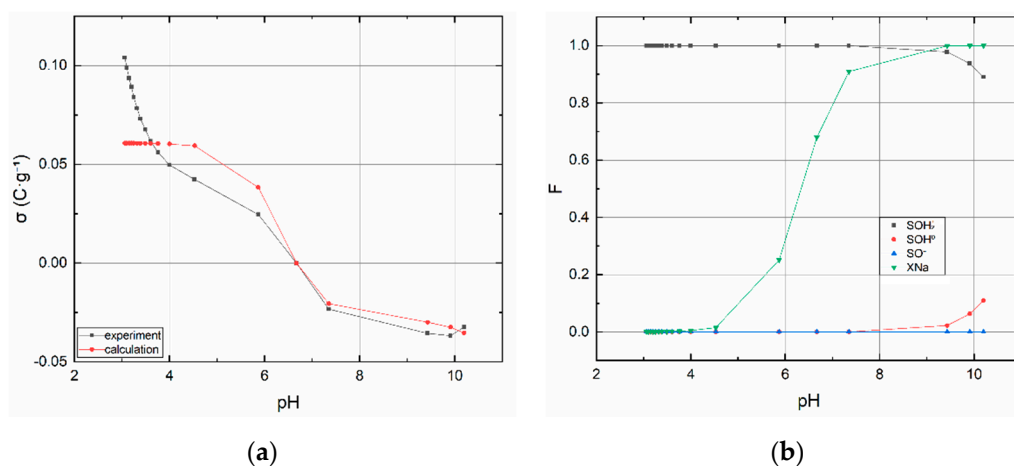


**Figure 2.** XRF of bamboo biomass (BC1) in (a) BC1 main range, (b) BC1 low range, (c) BC2a main range and (d) BC2a low range.

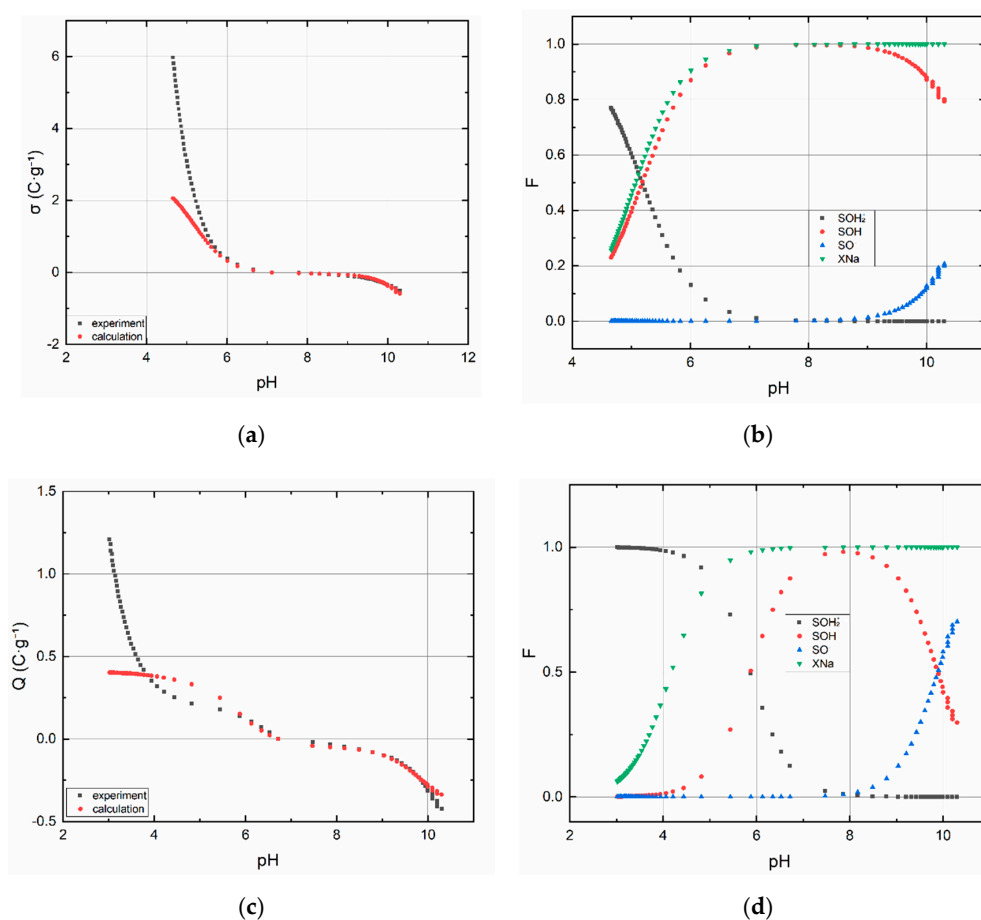
### 3.1.2. Acid–Base Titration

The acid–base titration curve of BC1 and speciation diagram of surface sites are shown in Figure 3a,b, respectively. Sample BC2b containing montmorillonite was prepared specifically for titration, it was not used in other types of experiments. The point of zero charge of BC1 corresponds to pH ~6.7. The acid–base titration curve of BC2a, BC2b and speciation their diagrams of surface sites are shown in Figure 4a–d. The point of zero charge of BC2a lies around pH ~7.5 and for BC2b ~6.6.

Point of zero charge values of BC are extremely volatile depending on preparation and post-treatment. For example, for nonbamboo biochar, these values are as follows, orange peel (9.52), coconut shell (7.98) and golden shower pod (6.65) [38].



**Figure 3.** BC1 (a) Surface charge dependence on pH and (b) species' mole fraction dependencies on pH. Chemical Equilibrium Model (CEM) and Ion Exchange (IEx) models were used.



**Figure 4.** Surface charge dependence on the pH of BC2a (a) and BC2b (c). Species' mole fraction dependencies on the pH of BC2a (b) and BC2b (d). CEM and IEx models were used.

Estimated values and input data into code P46DNLRG.fm are displayed in Table 1. The values of the calculated quantities summarized in Table 2 must be assessed with regard to the expected fulfillment of the assumptions under which the CEM and IExM models were derived. In this respect, the relatively most useful data and dependencies were obtained for the sorbent BC2b. In comparison these results with the data and dependencies for with the data for BC2a, these indicate the effect of sample pretreatment, i.e., the effect of removing carbonates, or substances soluble in weakly acidic

media in general. This effect is evident from the comparison of the dependencies in Figure 4, especially Figure 4b,d. While the dependencies on Figure 4d have the normal course known for montmorillonite, the dependencies on 4b are completely atypical. This must be attributed to the pretreatment process. In this sense, all quantities obtained for BC1 and BC2a should be considered as indicative and no great weight should be given to their values, despite the fact that WSOS/DF values are acceptable in all cases.

**Table 1.** Estimated and inserted parameters as input data into code. These are estimates necessary when using a nonlinear regression procedure.

Sample	log (K <sub>1</sub> )	log (K <sub>2</sub> )	log (K <sub>ex</sub> )	[SOH] <sub>tot</sub> (mol·kg <sup>-1</sup> )	[S] <sub>tot</sub> (mol·kg <sup>-1</sup> )	I (mol·dm <sup>-3</sup> )
BC1	15	10	5	0.1	0.1	0.1
BC2a	10	6	5	1	0.5	0.1
BC2b	10	6	3	0.4	0.06	0.1

**Table 2.** Model parameters—calculations.

	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>ex</sub>	[SOH] <sub>tot</sub> (mol·kg <sup>-1</sup> )
BC1	(1.54 ± 24.9) × 10 <sup>15</sup>	(1.53 ± 0.16) × 10 <sup>11</sup>	(8.71 ± 13.8) × 10 <sup>-1</sup>	(6.07 ± 0.03) × 10 <sup>-2</sup>
BC2a	(9.54 ± 0.15) × 10 <sup>10</sup>	(1.97 ± 0.22) × 10 <sup>5</sup>	(1.06 ± 11.0) × 10 <sup>4</sup>	(2.69 ± 0.35) × 10 <sup>0</sup>
BC2b	(9.94 ± 0.79) × 10 <sup>9</sup>	(9.60 ± 0.25) × 10 <sup>5</sup>	(1.49 ± 0.44) × 10 <sup>3</sup>	(4.06 ± 0.54) × 10 <sup>-1</sup>
	WSOS/DF	χ <sup>2</sup>	σ <sub>i</sub>	[S] <sub>tot</sub> (mol·kg <sup>-1</sup> )
BC1	10.3	1.34 × 10 <sup>2</sup>	1 × 10 <sup>-1</sup>	(8.94 ± 0.05) × 10 <sup>-2</sup>
BC2a	17.5	1.15 × 10 <sup>3</sup>	1 × 10 <sup>-1</sup>	(3.07 ± 8.91) × 10 <sup>-2</sup>
BC2b	15.4	9.06 × 10 <sup>2</sup>	1 × 10 <sup>-1</sup>	(5.04 ± 0.77) × 10 <sup>-2</sup>

From the point of view of the sorption of anionic components in general, i.e., in our case TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> and ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>, the most significant dependence is ≡SOH<sub>2</sub><sup>+</sup> as a function of pH (see Figure 4b,d and Figure 3b, as well). From this, it is evident that the most suitable is the acidic pH range (2–4), in which practically only ≡SOH<sub>2</sub><sup>+</sup> and also the anionic forms Tc(VII) and Re(VII) exist. In other words, in this pH range, the conditions are most favorable for their sorption.

Currently, there is no analytical technique that can distinguish functional groups between edge sites and layer sites in biochar samples. On the other hand, the results of the titration procedure indicate that there are groups that react with acid and caustic soda, i.e., that they are dissociable and that they have a pH-dependent surface charge. A model based on the assumption of the existence of two types of surface groups mentioned below was used to describe the titration curve mentioned. Based on the criterion of fit (WSOS/DF), it can be stated that this model describes the properties of surface groups very well and can be supposed that the two types of functional groups actually exist. It can be assumed that the functional groups (sites) found in the FTIR spectra are located both at the “edges and in the layers” of biochar structure. However, concerning clay minerals, e.g., montmorillonite, have a pH-dependent surface charge distribution, too. For example, approximately at the neutral pH, layer sites are charged negatively while edge sites have zero charge, eventually also partly positive (depends on the values of protonation constants) [39,40]. Therefore, it can be claimed that depending on the pH value, edge sites and/or layer sites of BC2a’s montmorillonite particles affect the sorption of TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> at pH less than four, more specifically on ≡SiOH<sub>2</sub><sup>+</sup> and ≡AlOH<sup>+</sup> [41].

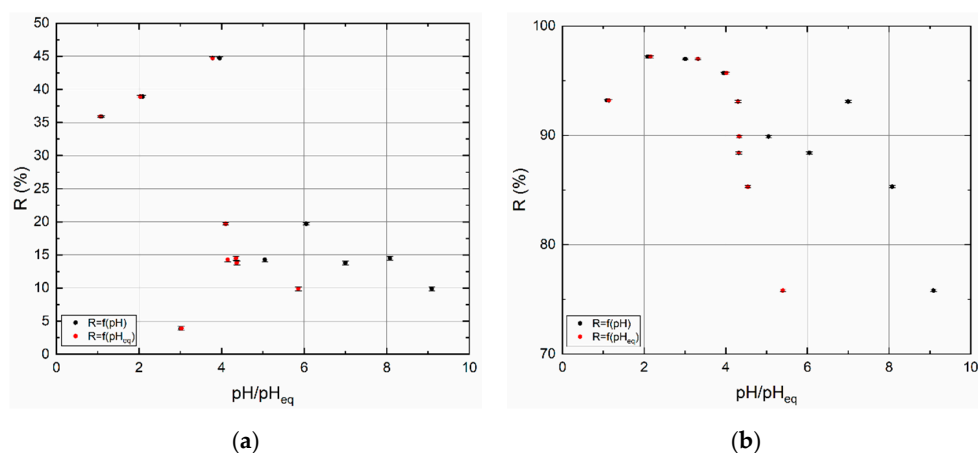
### 3.2. Batch Adsorption Experiments

#### 3.2.1. Influence of pH

The basic batch experiments were performed under conditions found experimentally. The pH of the solution is an important aspect that affects the solid/liquid system as was mentioned above. It involves the surface charges, chemical speciation, etc. The dependence of adsorption percentage on the pH represents Figure 5. Black points correspond to pH of stock solutions (before batch) and red

points express equilibrium  $\text{pH}_{\text{eq}}$  of aqueous phase after batch sorption. As can be seen, both samples in alkaline pH do acidification of aqueous phase. For BC1, stock pH 9.09 decreased to pH 5.86, stock pH 8.08 decreased to 4.35 and stock pH 6.05 decreased to 4.15. For BC2a, stock pH 9.09 fell to 5.40, from the stock pH 8.08 to 4.54, and from 6.05 to 4.32. Such a simple comparison implies that surface charge before the pH batch study is positive and depends on the pH of the environment. The highest  $R$  (45%) for BC1 was reached at pH 4 and for BC2a at pH 2,  $R = 97\%$ . Based on this, it can be seen that the acidic environment acts in favor of  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  (and  $\text{ReO}_4^-$ ) sorption.

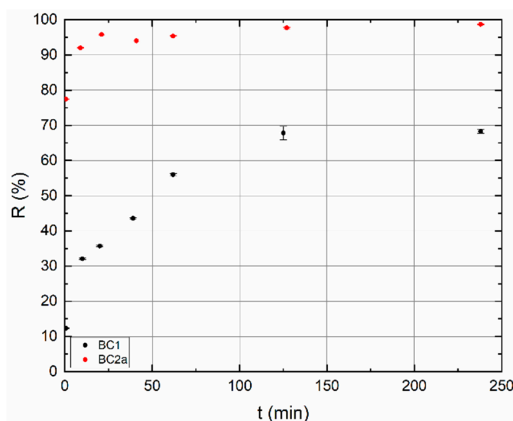
The excess of  $\text{H}^+$  in solution caused a reduction of surface negative charge in both samples. The increase in the number of positively charged sites was caused by the increasing pH in the system up to  $\text{pH} \sim 4$  (BC1) and  $\text{pH} \sim 2$  (BC2a). Then, the number of active sites decreases rapidly with increasing pH. The adsorption of anions onto carbon materials with naturally, positively charged surface sites (see  $\equiv\text{SOH}_2^+$  above), is due to electrostatic interaction [42], more specifically, due to the anion exchange taking place on the  $\equiv\text{SOH}_2^+$  groups.



**Figure 5.** Sorption percentage ( $R$ ) as a function of pH or  $\text{pH}_{\text{eq}}$ . (a) BC1, and (b) BC2a.  $t = 24$  h.

### 3.2.2. Influence of Contact Time

At the pH values obtained in Section 3.2.1, the influence of contact time was studied. Experimental results are demonstrated in Figure 6. On the BC1, sorption processes are significantly slower than on BC2a. However, the sorption of  $\text{TcO}_4^-$  is not considered to be different. The rate of sorption depends on a number of parameters, especially on the type of sorbent, the size of the specific surface area, the availability of functional groups, temperature, etc. The results confirm that the sorbents BC1 and BC2a are not identical in these respects. Sorption percentage of BC2a jumped to  $>92\%$  in 10 min, whereas the sorption percentage of BC1 reached less than 70% in 250 min, in 10 min it is only approx. 30%.



**Figure 6.** Dependence of sorption percentage ( $R$ ) on contact time ( $t$ ). BC1  $\text{pH} = 4$ , BC2a  $\text{pH} = 2$ .

### 3.2.3. Equilibrium Study

Sorption equilibrium of  $^{99m}\text{TcO}_4^-$ , more exactly of  $\text{ReO}_4^-$  on BC samples was investigated by batch method. Experimental data were fitted by Freundlich isotherm, see Figure 7a,b. Empirical constants  $k_{f,S}$  and  $n_{f,S}$  are in Table 3 below. Values of weight distribution ratios ( $D_g$ ) of BC samples reached  $\approx 2 \times 10^3 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ .  $D_g$  values normally lie between 1 and 10,000  $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ .

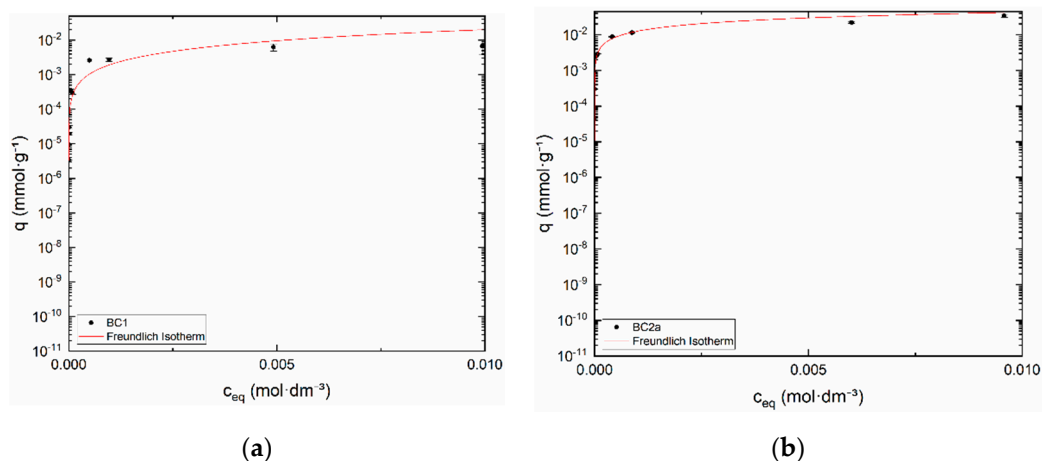


Figure 7. Freundlich isotherm of (a) BC1 and (b) BC2a. Semilogarithmic scale.

Table 3. Estimated and inserted parameters as input data into code. These are the estimates necessary when using a nonlinear regression procedure.

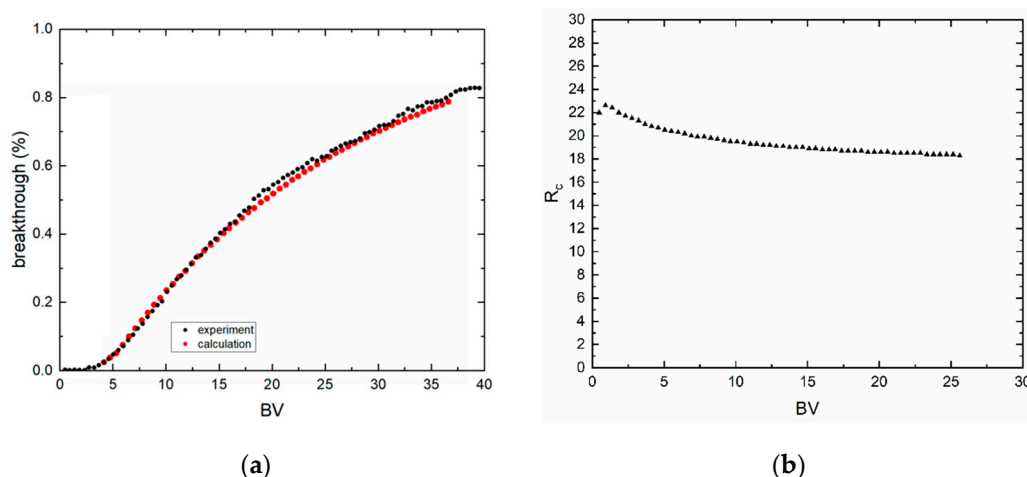
Sample	$k_{f,S}$	$P_e$	$n_{f,S}$	$R_c$	L (cm)	$u$ ( $\text{cm}\cdot\text{h}^{-1}$ )
BC1	100	5	1	100	2.1	0.185
BC2a	1	1	20	10	2.1	0.223

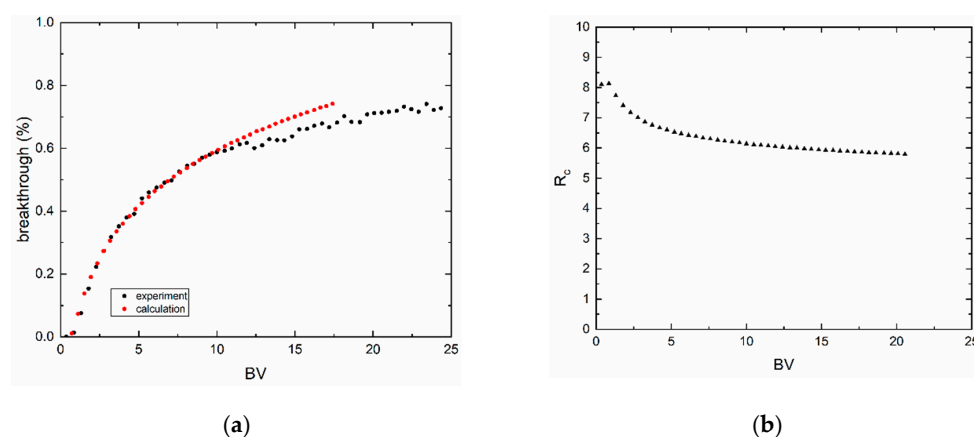
Sample	$c$ ( $\text{ReO}_4^-$ ) ( $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ )	$\varepsilon$ ( $\text{cm}^3\cdot\text{cm}^{-3}$ )	$\xi$ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )
BC1	0.001	0.877	0.351
BC2a	0.0001	0.752	0.323

### 3.3. Dynamic Sorption Experiments

Column experiments are plotted as relative count rate (breakthrough, %) as a function of bed volume ( $BV$ ). The relative count rate was calculated as a count rate ratio of sample aliquot and feed aliquot. As can be seen from Figures 8 and 9, breakthrough curves are nonsymmetrical and did not reach 100%. These experiments were limited in time because of the half-life of technetium. Furthermore, sorption processes took a long time due to low surface area. Because of this, practical capacity ( $q_m$ ) could not be calculated. However, the transport model based on the erfc function could be applied to the evaluation of experimental data. During this, the parameters of Freundlich equilibrium isotherm,  $k_{f,S}$  and  $n_{f,S}$ , and Peclet number ( $P_e$ ), were sought. The software Famulus 3.5 (Charles University, Prague, Czech Republic) [22,24] and in-house computer code PNLRPA12.fm were used. Fit criterion WSOS/DF is equal to  $3.01 \times 10^{-1}$  (BC1) and  $3.83 \times 10^{-2}$  (BC2a) and the condition is  $\text{WSOS/DF} \leq 20$ . Evidently, the goodness-of-fit is very good, which indicates that the model used corresponds to real conditions. Retardation coefficients ( $R_c$ ) as a function of  $BV$  are not constant (see Figures 8b and 9b) because the isotherms are nonlinear. The values of sought model parameters and of the criteria of goodness-of-fit are in Table 4.



**Figure 8.** Breakthrough curve of (a) BC1, 0.3437 g, pH 2,  $c(\text{NH}_4\text{ReO}_4) = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $u = 4.5 \text{ BV}\cdot\text{h}^{-1}$ . (b) Retardation coefficient ( $R_c$ ) as a function of BV.



**Figure 9.** Breakthrough curve of (a) BC2a,  $m = 0.431 \text{ g}$ , pH 4,  $c(\text{NH}_4\text{ReO}_4) = 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $u = 4.5 \text{ BV}\cdot\text{h}^{-1}$ . (b) Retardation coefficient ( $R_c$ ) as a function of BV.

**Table 4.** The calculated values of sought model parameters and criteria of goodness-of-fit.

	$k_{f,S}$	$P_e$	$n_{f,S}$
BC1	$(1.95 \pm 0.17) \times 10^1$	$(1.93 \pm 0.06) \times 10^0$	$(8.71 \pm 0.14) \times 10^{-1}$
BC2a	$(5.69 \pm 0.53) \times 10^{-1}$	$(3.65 \pm 0.03) \times 10^{-1}$	$(6.41 \pm 0.11) \times 10^{-1}$
	WSOS/DF	$\chi^2$	$\sigma_i$
BC1	0.301	16	0.1
BC2a	0.004	1.53	0.1

#### 4. Conclusions

Although technetium is a man-made element, it occurs in nature in extremely low concentrations, caused by the spontaneous fission of  $^{238}\text{U}$ . Elevated concentrations of Tc in the environment have been accidentally introduced by the nuclear facility leaks. The most common and environmentally mobile  $\text{TcO}_4^-$  species need to be immobilized. Biochar, BC1, and biochar/montmorillonite composite, BC2a, represent such a possibility of  $\text{TcO}_4^-$  separation. Separation and preconcentration are essential in measuring low concentrations of Tc e.g., by AMS method.

Evaluation of potentiometric acid–base titration of sorbents BC1, BC2a, and BC2b and application of CEM and IExM models, allowed to find the mechanism of  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ , and  $\text{ReO}_4^-$  sorption as the carrier, in the range of pH 2–3. Under these conditions, the edge-site functional groups are fully

protonated, i.e., have a positive charge and are therefore suitable for capturing negatively charged anionic forms of Tc (VII) and Re (VII).

Computing dynamic model based on erfc function was modified by nonlinear Freundlich equilibrium isotherm and applied for  $\text{TcO}_4^-/\text{ReO}_4^-$  sorption on fixed bed plain biochar and biochar/montmorillonite composite. The best fit of dynamic experimental data with calculated one indicates that the computing dynamic model corresponds to real conditions, which were confirmed by the WSOS/DF values.

Regarding the modification of BC in general, it helps to design biochar to target specific functions e.g., reusability, separation purposes, etc. In the respect of BC1 and BC2a properties, it is clear that the composite with montmorillonite K10, BC2a, is more advantageous for the sorption of Tc(VII), especially with regard to faster kinetics and higher sorption capacity. It seems that BC can be effectively used for securing anionic radioactive pollutants as  $\text{TcO}_4^-$ .

**Author Contributions:** Conceptualization, M.D. and E.V.; methodology, M.D., E.V. and K.Š.; software, M.D. and K.Š.; validation, M.G. and K.Š.; formal analysis, J.K.; investigation, E.V., M.D. and J.K.; resources, E.V. and M.D.; data curation, M.G. and K.Š.; writing—original draft preparation, M.D., K.Š. and E.V.; writing—review and editing, K.Š. and M.G.; visualization, M.D.; supervision, M.G. and K.Š.; funding acquisition, M.D., E.V. and M.G. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

**Funding:** This research was funded by Science and Scientific Grant Agency VEGA, Project No. 1/0507/17, and APVV agency, Project No. APVV-18-0534. This work was also supported by the Research excellence center on earth sources, extraction, and treatment the second phase supported by the Research and Development Operational Program funded by the European Regional Development Fund No. 26220120038. This work was also performed under the auspices of the Ministry of Education Youth and Sports, project “Center for advanced applied science,” No. CZ.02.1.01/0.0/0.0/16\_019/0000778 and Project No. CZ.02.1.01/0.0/0.0/16\_019/0000728 RAMSES—Ultra-trace isotope research in social and environmental studies using accelerator mass spectrometry.

**Acknowledgments:** The authors would like to thank Jan John for support with manuscript.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflicts of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript, or in the decision to publish the results.

## References

- Li, D.; Seaman, J.C.; Kaplan, D.I.; Heald, S.M.; Sun, C. Pertechtetate ( $\text{TcO}_4^-$ ) sequestration from groundwater by cost-effective organoclays and granular activated carbon under oxic-environmental conditions. *Chem. Eng. J.* **2019**, *360*, 1–9. [[CrossRef](#)]
- Hu, H.; Jiang, B.; Wu, H.; Zhang, J.; Chen, X.H. Bamboo (*Acidosasa edulis*) shoot shell biochar: Its potential isolation and mechanism to perhenate as a chemical surrogate for pertechtetate. *J. Environ. Radioac.* **2016**, *165*, 39–46. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Rajec, P.; Roskopfova, O.; Galamboš, M.; Frišták, V.; Soja, G.; Dafnomili, A.; Noli, F.; Đukic, A.; Matović, L.J. Sorption and desorption of pertechtetate on biochar under static batch and dynamic conditions. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2016**, *310*, 253–261. [[CrossRef](#)]
- Chen, L.; Yin, X.; Yu, Q.; Lu, S.; Meng, F.; Ning, S.; Wang, X.; Wei, Y. Rapid and selective capture of perhenate anion from simulated groundwater by a mesoporous silica-supported anion exchanger. *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, *274*, 155–162. [[CrossRef](#)]
- Nicholson, S.; Sanders, T.W.; Blaine, L.M. The determination of low levels of  $^{99}\text{Tc}$  in environmental samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Sci. Total. Environ.* **1993**, *130–131*, 275–284. [[CrossRef](#)]
- Chen, Q.; Dahlgard, H.; Hansen, H.J.M.; Aarkrog, A. Determination of  $^{99}\text{Tc}$  in environmental samples by anion exchange and liquid-liquid extraction at controlled valency. *Anal. Chim. Acta* **1990**, *228*, 163–167. [[CrossRef](#)]
- Attrep, M.; Enochs, J.A.; Broz, L.D. Atmospheric technetium-99. *Environ. Sci. Technol.* **1971**, *5*, 344–345. [[CrossRef](#)]
- Serne, R.J.; Crum, J.V.; Riley, B.J.; Levitskaia, T.G. *Options for the Separation and Immobilization of Technetium*; Technical Report for the U.S. Department of Energy Under Contract DE-AC05-76RL01830; Pacific Northwest National Lab. (PNNL): Richland, WA, USA, September 2016.



9. Triskem International. Extraction Chromatography. Technical Documentation. Available online: [https://www.triskem-international.com/scripts/files/5addcf96423962.97324869/technical\\_doc\\_all-products\\_web-0.pdf](https://www.triskem-international.com/scripts/files/5addcf96423962.97324869/technical_doc_all-products_web-0.pdf) (accessed on 16 May 2020).
10. Viglašová, E.; Daňo, M.; Galamboš, M.; Roskopfová, O.; Rajec, P.; Novák, I. Column studies for the separation of  $^{99}\text{Tc}$  using activated carbon. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2016**, *307*, 591–597. [[CrossRef](#)]
11. Shi, K.; Hou, X.; Roos, P.; Wu, W. Determination of technetium-99 in environmental samples: A review. *Anal. Chim. Acta* **2012**, *709*, 1–20. [[CrossRef](#)]
12. Cornett, R.J.; Zhao, X.-L.; Hou, X.-L.; Kieser, W.E. A preliminary study of  $^{99}\text{Tc}$  measurement using matrix-assisted low energy AMS. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sec. B* **2019**, *455*, 181–189. [[CrossRef](#)]
13. Bergquist, B.A.; Marchetti, A.A.; Martinelli, R.E.; McAninch, J.E.; Nimz, G.J.; Proctor, I.D.; Southon, J.R.; Vogel, J.S. Technetium measurements by accelerator mass spectrometry at LLNL. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sec. B* **2000**, *172*, 328–332. [[CrossRef](#)]
14. Povinec, P. *Analysis of Environmental Radionuclides*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2011; ISBN 9780080553375.
15. Triskem. TEVA Resin, Product Sheet. 10.12.2015. Available online: [https://www.triskem-international.com/scripts/files/5c5855b887c4f4.23796223/PS\\_TEVA-Resin\\_EN\\_160927.pdf](https://www.triskem-international.com/scripts/files/5c5855b887c4f4.23796223/PS_TEVA-Resin_EN_160927.pdf) (accessed on 16 May 2020).
16. Eichrom Analytical Procedure. Technetium-99 in Water. Available online: <https://www.eichrom.com/eichrom/methods/eichrom-methods/> (accessed on 16 May 2020).
17. Viglašová, E.; Galamboš, M.; Danková, Z.; Krivosudský, L.; Lengauer, C.L.; Hood-Nowotny, R.; Soja, G.; Rompel, A.; Matík, M.; Briančin, J. Production, characterization and adsorption studies of bamboo-based biochar/montmorillonite composite for nitrate removal. *Waste Manag.* **2018**, *79*, 385–394. [[CrossRef](#)]
18. Chacón, F.J.; Sánchez-Monedero, M.A.; Lezama, L.; Cayuela, M.L. Enhancing biochar redox properties through feedstock selection, metal preloading and post-pyrolysis treatments. *Chem. Eng. J.* **2020**, *395*, 125100. [[CrossRef](#)]
19. Wu, L.; Jing, S.Z.; Ding, X.W. Phosphorus retention using iron (II/III) modified biochar in saline-alkaline soils: Adsorption, column and field tests. *Environ. Pollut.* **2020**, *261*, 114223. [[CrossRef](#)]
20. Pandey, D.; Daverey, A.; Arunachalam, K. Biochar: Production, properties and emerging role as a support for enzyme immobilization. *J. Clean. Prod.* **2020**, *255*, 120267. [[CrossRef](#)]
21. Khan, M.B.; Cui, X.; Jilan, G.; Lu, L.T.M.; Cao, X.; Sahito, Z.A.; Hamid, Y.; Hussain, B.; Yang, X.; He, Z. New insight into the impact of biochar during vermi-stabilization of divergent biowastes: Literature synthesis and research pursuits. *Chemosphere* **2020**, *238*, 124679. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
22. Filipská, H.; Štamberg, K. Mathematical modeling of a Cs(I)-Sr(II)-bentonite-magnetite sorption system, simulating the processes taking place in a deep geological repository. *Acta Polytech.* **2005**, *45*, 11–18.
23. Wanner, H.; Albinsson, Y.; Karnland, O.; Wieland, E.; Wersin, P.; Charlet, L. The acid-base chemistry of montmorillonite. *Radiochim. Acta* **1994**, *66*, 157–162. [[CrossRef](#)]
24. Dvořák, L.; Ledvinka, M.; Sobotka, M. *Famulus 3.5. Software*; Charles University: Prague, Czech Republic, 1993.
25. Rahmani, A.; Mousavi, H.Z.; Fazli, M. Effect of nanostructure alumina on adsorption of heavy metals. *Desalination* **2010**, *253*, 94–100. [[CrossRef](#)]
26. Palágyi, Š.; Štamberg, K. Modeling of transport of radionuclides in beds of crushed crystalline rocks under equilibrium non-linear sorption isotherm conditions. *Radiochim. Acta* **2010**, *98*, 359–365. [[CrossRef](#)]
27. Palágyi, Š.; Štamberg, K.; Vopálka, D. Simplified modeling in dynamic column technique for the determination of radionuclide transport parameters in systems of solid granular materials and groundwater. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2017**, *311*, 1059–1073. [[CrossRef](#)]
28. Štamberg, K.; Palágyi, Š. Effect of grain size on the sorption and desorption of  $^{137}\text{Cs}$  in crushed granite columns and groundwater system under dynamic conditions. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2011**, *293*, 127–134. [[CrossRef](#)]
29. Nartey, O.D.; Zhao, B. Biochar preparation, characterization, and adsorptive capacity and its effect on bioavailability of contaminants: An overview. *Adv. Matter. Sci. Eng.* **2014**, *2014*, 12. [[CrossRef](#)]
30. Batista, E.M.C.C.; Shultz, J.; Matos, T.T.S.; Fornari, M.R.; Ferreira, T.M.; Szpoganicz, B.; De Freitas, R.A.; Mangrich, A.S. Effect of surface and porosity of biochar on water holding capacity aiming indirectly at preservation of the Amazon biome. *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 10677. [[CrossRef](#)]
31. Wu, M.; Feng, Q.; Sun, X.; Wang, H.; Gielen, G.; Wu, W. Rice (*Oryza sativa* L) plantation affects the stability of biochar in paddy soil. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 1–10. [[CrossRef](#)]



32. Liu, Y.; He, Z.; Uchimiya, M. Comparison of biochar formation from various agricultural by-products using FTIR spectroscopy. *Mod. Appl. Sci.* **2015**, *9*, 246–253. [[CrossRef](#)]
33. Zhao, J.; Shen, X.-J.; Domene, X.; Alcañiz, J.-M.; Liao, X.; Palet, C. Comparison of biochars derived from different types of feedstock and their potential for heavy metal removal in multiple-metal solutions. *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 1–12. [[CrossRef](#)]
34. IBI (International Biochar Initiative). Standardized Product Definition and Product Testing Guidelines for Biochar That Is Used in Soil. Available online: [https://biochar-international.org/wp-content/uploads/2020/06/IBI\\_Biochar\\_Standards\\_V2.1\\_Final2.pdf](https://biochar-international.org/wp-content/uploads/2020/06/IBI_Biochar_Standards_V2.1_Final2.pdf) (accessed on 7 July 2020).
35. Wijitkosum, S.; Jiwnok, P. Elemental composition of biochar obtained from agricultural waste for soil amendment and carbon sequestration. *Appl. Sci.* **2019**, *9*, 3980. [[CrossRef](#)]
36. Waqas, M.; Aburiazaiza, A.; Miandad, R.; Rehan, M.; Barakat, M.; Nizami, A.-S. Development of biochar as fuel and catalyst in energy recovery technologies. *J. Clean. Prod.* **2018**, *188*, 477–488. [[CrossRef](#)]
37. Manna, S.; Singh, N.; Purakayastha, T.; Berns, A.E.E. Effect of deashing on physico-chemical properties of wheat and rice straw biochars and potential sorption of pyrazosulfuron-ethyl. *Arab. J. Chem.* **2020**, *13*, 1247–1258. [[CrossRef](#)]
38. Sen, T.K. Point of Zero Charge and Effect of Solution pH. In *Air, Gas, and Water Pollution Control Using Industrial and Agricultural Solid Waste Adsorbents*; Chapter 12.3.2; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2017; ISBN 9781351230698.
39. Guo, Y.; Yu, X. Characterizing the surface charge of clay minerals with Atomic Force Microscope (AFM). *AIMS Mater. Sci.* **2017**, *4*, 582–593. [[CrossRef](#)]
40. Liu, J.; Gaikwad, R.; Hande, A.; Das, S.; Thundat, T. Mapping and quantifying surface charges on clay nanoparticles. *Langmuir* **2015**, *31*, 10469–10476. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
41. Liu, X.; Lu, X.; Sprik, M.; Cheng, J.; Meijer, E.J.; Wang, R. Acidity of edge surface sites of montmorillonite and kaolinite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2013**, *117*, 180–190. [[CrossRef](#)]
42. Demiral, H.; Gündüzoğlu, G. Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 1675–1680. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]



© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

**ZOZNAM PUBLIKÁCIÍ****Vedecké práce v zahraničných karentovaných časopisoch**

- 2020** Daňo M, Viglašová E, Galamboš M, Štamberg K, Kujan J. Surface Complexation Models of Pertechtetate on Biochar/Montmorillonite Composite – Batch and Dynamic Sorption Study. *Materials* 13(4) (2020) 3108. DOI 10.3390/ma13143108.
- Viglašová E, Galamboš M, Diviš D, Danková Z, Daňo M, Krivosudský L, Lengauer CL, Matik M, Briančin J, Soja G. Engineered Biochar as a tool for Nitrogen Pollutants removal: Preparation, characterization and sorption study. *Desalin Water Treat* 191 (2020) 318-321. DOI 10.5004/dwt.2020.25750.
- 2019** Mareš KVM, Daňo M, Šebesta F, John J. Recycling of isotopically modified molybdenum from irradiated CerMet nuclear fuel: part 4—technetium separation from concentrated molybdate solution. *J Radioanal Nucl Chem* 321 (2019) 775–781. DOI 10.1007/s10967-019-06622-6.
- 2017** Viglašová E, Daňo M, Galamboš M, Krajňák A, Roszkopfová O, Rajec P. Investigation of Cu(II) adsorption on Slovak bentonites and illite/smectite for agricultural applications. *J Radioanal Nucl Chem* 314 (2017) 2425–2435. DOI 10.1007/s10967-017-5610-6.
- Daňo M, Viglašová E, Galamboš M, Rajec P, Novák I. Sorption behaviour of pertechtetate on oxidized and reduced surface of activated carbon. *J Radioanal Nucl Chem* 314 (2017) 2219–2227. DOI 10.1007/s10967-017-5532-3.
- 2016** Viglašová E, Daňo M, Galamboš M, Roszkopfová O, Rajec P, Novák I. Column studies for the separation of <sup>99m</sup>Tc using activated carbon. *J Radioanal Nucl Chem* 307 (2016) 591–597. DOI 10.1007/s10967-015-4142-1.
- 2015** Rajec P, Galamboš M, Daňo M, Roszkopfová O, Čaplovičová M, Hudec P, Hornáček M, Novák I, Berek D, Čaplovič E. Preparation and characterization of adsorbent based on carbon for pertechtetate adsorption. *J Radioanal Nucl Chem* 303 (2015) 277–286. DOI 10.1007/s10967-014-3303-y.
- Galamboš M, Daňo M, Viglašová E, Krivosudský L, Roszkopfová O, Novák I, Berek D, Rajec P. Effect of competing anions on pertechtetate adsorption by activated carbon. *J Radioanal Nucl Chem* 304 (2015) 1219-1224. DOI 10.1007/s10967-015-3953-4.
- 2012** Galamboš M, Magula M, Daňo M, Osacký M, Roszkopfová O, Rajec P. Comparative study of cesium adsorption on dioctahedral and trioctahedral smectites. *J Radioanal Nucl Chem* 293 (2012) 829-837. DOI 10.1007/s10967-012-1741-y.
- Galamboš M, Daňo M, Roszkopfová O, Šeršeň F, Kufčáková J, Adamcová R, Rajec P. Effect of gamma-irradiation on adsorption properties of Slovak bentonites. *J Radioanal Nucl Chem* 292 (2012) 481-492. DOI 10.1007/s10967-012-1638-9.

**Vedecké práce v ostatných karentovaných časopisoch**

- 2013 Daňo M, Galamboš M, Rosskopfová O. Transport Proteins and Enzymes in Rumen Epithelia of Ruminants. *Chem Listy* 107(12) (2013) 942-948. ISSN (print) 0009-2770. ISSN (online) 1803-2389.

**Vysokoškolská učebnica**

- 2017 Daňo M, Galamboš M, Frišták V. Jadrové žiarenie Zákony, meranie, výpočty, štatistika. 1. vydanie. Bratislava : Univerzita Komenského, 2017, 354 s., ISBN 978-80-223-4085-4.

**Vedecké práce v nerecenzovaných vedeckých zborníkoch**

- 2012 Jesenák K, Daňo M, Kurek M. Návrh technického riešenia zariadenia pre stanovenie hydraulických vlastností partikulárnych látok s nízkou hydraulickou priepustnosťou. *Silikátnik* (2012) 52-55. Bratislava : Slovenská silikátová vedecko-technická spoločnosť.

**Vedecké práce v ostatných časopisoch**

- 2015 Daňo M, Galamboš M, Rosskopfová O. Transport  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  a  $\text{Mg}^{2+}$  cez epitel bachora prežúvavcov. *Biológia, ekológia, chémia* 19(2) (2015) 22-24. ISSN (print) 1335-8960, ISSN (online) 1338-1024.
- 2014 Daňo M, Galamboš M, Rosskopfová O. Transport  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  a SCFA cez epitel bachora prežúvavcov. *Slovenský veterinársky časopis* 39(3-4) (2014) 159-161. ISSN 1335-0099.
- 2013 Jesenák K, Galamboš M, Daňo M, Kurek M, Rosskopfová O. Stanovenie hydraulických vlastností bentonitových hornín. *Bezpečnosť jaderné energie* 21(11/12) (2013). ISSN 1210-7085.
- 2012 Daňo M, Krajňák A, Galamboš M. Bentonity a rádioaktivita. *Quark* 18(5) (2012) 18-19. ISSN 1335-4000.
- Daňo M, Galamboš M, Rosskopfová O, Rajec P. Effect of gamma-irradiation on Mössbauer spectra shift of bentonites. *Bezpečnosť jaderné energie* 20(11/12) (2012) 362-365. ISSN 1210-7085.

**Abstrakty z medzinárodných vedeckých konferencií**

- 2018 Daňo M, Galamboš M, Viglašová E, Rajec P. Activated carbon as an effective per-technetate adsorbent. *Czech Chem Soc Symp* 16(2) (2018) 136. ISSN 2336-7202.
- Mareš KVM, John J, Šebesta F, Daňo M. Technetium separation from concentrated molybdate solution issuing recycling of molybdenum from irradiated CerMet nuclear fuel. *Czech Chem Soc Symp* 16(2) (2018) 133. ISSN 2336-7202.

## Príspevky na českých a slovenských vedeckých konferenciách

- 2018 Daňo M, Kučera J, John J, Němec M, Světlík I, Dreslerová D. First accelerator mass spectrometry laboratory in the Czech republic. *Czech Chem Soc Symp Ser* 16(5) (2018) 375-376. ISSN 2336-7203.
- 2015 Viglašová E, Daňo M, Galamboš M, Rosskopfová O, Deliová J, Rajec P. Adsorption of  $^{64}\text{Cu}$  onto natural bentonites. *Študentská vedecká konferencia PriF UK*. Bratislava : Univerzita Komenského, 2015. s. 1160-1165. ISBN 978-80-223-3859-2.
- Daňo M, Viglašová E, Galamboš M, Rajec P. Separácia  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  na kolónach s aktivovaným uhlíkom. *Študentská vedecká konferencia PriF UK*. Bratislava : Univerzita Komenského, 2015. s. 919-924. ISBN 978-80-223-3859-2.
- Daňo M, Galamboš M, Viglašová E, Rajec P. Adsorption of pertechnetate on activated carbon. *Jaderná energetika v pracích mladé generace*. Praha : Česká nukleární společnost, 2015. s. 85-88. ISBN 978-80-02-02599-3.
- 2014 Daňo M, Galamboš M, Rajec P, Viglašová E, Krajňák A, Novák I. Adsorpcia a desorpcia technecistanu na aktivovanom uhlíku. *Študentská vedecká konferencia PriF UK*. Bratislava : Univerzita Komenského, 2014. s. 922-926. ISBN 978-80-223-3592-8.
- Daňo M, Galamboš M, Čaplovičová M, Rajec P, Novák I. New activated carbon sorbents for radionuclide adsorption. *Jaderná energetika v pracích mladé generace*. Praha : Česká nukleární společnost, 2014. s. 124-128. ISBN 978-80-02-02513-9.
- 2013 Daňo M, Kurek M, Jesenák K, Galamboš M. Príspevok k riešeniu problému stanovenia hydraulických vlastností bentonitov. *Študentská vedecká konferencia PriF UK*. Bratislava : Univerzita Komenského, 2013. s. 956-961. ISBN 978-80-223-3392-4.
- Pivarčiová L, Rosskopfová O, Galamboš M, Daňo M, Viglašová E, Rajec P. Sorpcia medi na zeolit Nižný Hrabovec. *Prírodné a syntetické zeolity na Slovensku*. Bratislava : STU, 2013. s. 159-166. ISBN 978-80-227-3965-8.
- 2012 Daňo M, Galamboš M, Rosskopfová O. Stimulácia transportu  $\text{Na}^+$  stresovým proteínom a jeho inhibítormi cez epitel bachora oviec. *Študentská vedecká konferencia PriF UK*. Bratislava : Univerzita Komenského v Bratislave, 2012. s. 828-833. ISBN 978-80-223-3213-2.
- Daňo M, Galamboš M, Rosskopfová O. EPR štúdium štruktúrnych zmien bentonitu z ložiska Jelšovský potok indukovaných gamma-žiarením. *Pokroky v anorganickej chémii*. Bratislava : UK, 2012. s 52-54. ISBN 978-80-223-3258-3.
- 2011 Daňo M, Rosskopfová O, Šeršeň F, Galamboš M. Vplyv gamma-žiarenia na adsorpciu  $\text{Sr}(2+)$  na bentonite Jelšovský potok. *Študentská vedecká konferencia PriF UK*. Bratislava : Univerzita Komenského v Bratislave, 2011. s. 835-840. ISBN 978-80-223-3013-8.
- Daňo M, Rosskopfová O, Šeršeň F, Galamboš M. Výber optimálnych podmienok detekčnej súpravy s  $\text{NaI}(\text{Tl})$  scintilátorom pre detekciu krátkožijúceho rádioizoméru  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ . *Študentská vedecká konferencia PriF UK*. Bratislava : Univerzita Komenského v Bratislave, 2011. s. 921-925. ISBN 978-80-223-3013-8.
- Krajňák A, Daňo M, Rosskopfová O, Galamboš M. Polohová závislosť detekcie rádioaktívneho preparátu. *Študentská vedecká konferencia PriF UK*. Bratislava : Univerzita Komenského v Bratislave, 2011. s. 830-834. ISBN 978-80-223-3013-8.
- Daňo M, Krajňák A, Suchánek P, Rosskopfová O, Galamboš M. Vplyv gamma žiarenia na adsorpciu  $\text{Sr}(\text{II})$  a  $\text{Cs}(\text{I})$  na bentonite z ložiska Lieskovec. *Jaderná energetika*,

*transmutační a vodíkové technologie v pracích mladé generace*. Praha : Česká nukleární společnost, 2011. s. 131-136. ISBN 978-80-02-02360-9.

### Abstrakty príspevkov z českých a slovenských konferencií

- 2020 Daňo M, Štamberg K, Viglašová E, Galamboš M. Povrchovo-komplexačné modely technecistanu na kompozite biouhlie/montmorillonit – vsádzkové a dynamické sorpčné štúdium. *Czech Chem Soc Symp Ser 18* (2020) 155.
- Viglašová E, Galamboš M, Daňo M, Kusumkar V, Diviš D. Engineered Biochar from Agricultural Bamboo Waste for Removal of Nitrogen Polluants. *Czech Chem Soc Symp Ser 18* (2020) 159.
- 2019 Daňo M, Kujan J, Štamberg K, Viglašová E, Galamboš M. Zakoncentrovane technecistanu na uhlíkových sorbentoch pre meranie metódou urýchľovačovej hmotnostnej spektrometrie. *ChemZi* 15/1, 2019. s. 209.
- 2015 Viglašová E, Daňo M, Galamboš M, Rajec P. Preparation of new adsorbents for per-technate adsorption. *Interaktívna konferencia mladých vedcov 2015*. Bratislava : Preveda, 2015. nestr. 1 s. ISBN 978-80-970712-8-8.
- 2014 Daňo M, Galamboš M, Rajec P. Adsorpcia technecistanu na nových sorbentoch aktivovaného uhlíka. *Interaktívna konferencia mladých vedcov 2014*. Bratislava : Preveda, 2014. nestr. 1 s. ISBN 978-80-970712-6-4.
- 2013 Galamboš M, Daňo M, Kurek M, Jesenák K, Roskopfová O. Hydraulicke vlastnosti bentonitových hornín zo slovenských ložísk. *Súčasnosť a perspektívy riešenia starých bankských záťaží 2*. Banská Bystrica : FPV UMB, 2013. s. 46-48. ISBN 978-80-557-0549-1.
- Daňo M, Galamboš M, Roskopfová O, Rajec P, Novák I. Preparation of adsorbent based on activated carbon for pertechnate adsorption. *Súčasnosť a perspektívy riešenia starých bankských záťaží 2*. Banská Bystrica : FPV UMB, 2013. s. 49-50. ISBN 978-80-557-0549-1.
- Jesenák K, Galamboš M, Daňo M, Kurek M. Stanovenie hydraulických vlastností jemných frakcií bentonitu Stará Kremnicka - Jelšový potok. *Konferencia o špeciálných anorganických pigmentech a práškových materiáloch*. Pardubice : Univerzita Pardubice, 2013. s. 78-79. ISBN 978-80-7395-604-2.
- 2012 Daňo M, Roskopfová O, Galamboš M. Skúška funkčnosti epitelu bachora oviec metódou ussingových komôr. *Interaktívna konferencia mladých vedcov 2012*. Banská Bystrica : Preveda, 2012. s. 17. ISBN 978-80-970712-2-6.
- 2011 Krajňák A, Suchánek P, Daňo M, Roskopfová O, Galamboš M. Štúdium rýchlosti adsorpcie stroncia na bentonitoch smektitického typu. *13. študentská vedecká konferencia STU*. Bratislava : STU, 2011. s. 18. ISBN 978-80-227-3604-06.
- Suchánek P, Krajňák A, Daňo M, Roskopfová O, Galamboš M. Adsorpcia technogénnych rádionuklidov na anorganických sorbentoch. *13. študentská vedecká konferencia STU*. Bratislava : STU, 2011. s. 24. ISBN 978-80-227-3604-06.
- 2009 Galamboš M, Roskopfová O, Paučová V, Daňo M, Rajec P. Bentonitové bariéry v multibariérom systéme hlbinných geologických úložísk - štúdium adsorpčných procesov. *31. dny radiační ochrany*. Praha : ČVUT, 2009. s. 97. ISBN 978-80-01-04430-8.