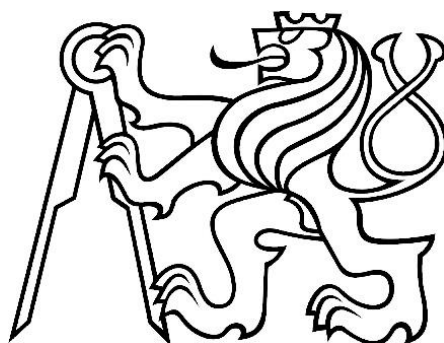


FAKULTA JADERNÁ A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÁ

KATEDRA JADERNÉ CHEMIE

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE



DIPLOMOVÁ PRÁCE

**Studium extrakčních vlastností
funkcionalizovaných thio-alkanů**

Autorka: Bc. Daniela Dvořáková

Vedoucí práce: prof. Ing. Jan John, CSc.

Praha, 2024

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně pod vedením vedoucího prof. Ing. Jana Johna, CSc., s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této práce.

V Praze, dne 5.8.2024

Dvořáková

Daniela Dvořáková

Poděkování

Děkuji panu prof. Ing. Janu Johnovi, CSc. za odborné vedení mé diplomové práce a za jeho podporu a motivaci. Dále bych chtěla poděkovat panu Ing. Ognenu Pop-Georgievskému, Ph.D. a panu RNDr. Janu Svobodovi, Ph.D. z Ústavu makromolekulární chemie AV ČR za spolupráci při charakterizaci samouspořádaných monovrstev.

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Dvořáková** Jméno: **Daniela** Osobní číslo: **486442**
Fakulta/ústav: **Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská**
Zadávací katedra/ústav: **Katedra jaderné chemie**
Studijní program: **Jaderná chemie**

II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

Studium extrakčních vlastností funkcionalizovaných thio-alkanů

Název diplomové práce anglicky:

Study of extraction properties of functionalised thioalkanes

Pokyny pro vypracování:

1. Literární rešerše: říjen – listopad 2023
2. Zavedení experimentálních postupů: říjen – prosinec 2023
3. Studium extrakčních vlastností vybraných extrahentů: leden – duben 2024
4. Analýza získaných výsledků, sepsání práce

Seznam doporučené literatury:

1. Starý J. a kol.: Separáčnı metody v radiochemii, Academia Praha, 1975.
 2. Richard, F. C. a Bourg, A. C. M.: Aqueous Geochemistry of Chromium: A Review, Wat. Res. 25(7), 1991, s. 807-816
 3. Garcıa Grajeda, B. A. a kol.: Colorimetric and rapid determination of Cr(III) ions in water samples using AuNPs modified with 11-mercaptoundecyl phosphonic acid: spectroscopic characterization and reaction mechanism, Inorg. Nano-Met. Chem., 48(6), 2018, s. 275-285, DOI: 10.1080/24701556.2018.1503680
- Další literatura dle výsledku provedené rešerše a pokynů školitele

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) diplomové práce:


prof. Ing. Jan John, CSc. katedra jaderné chemie FJFI


Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) diplomové práce:

Datum zadání diplomové práce: **20.10.2023**

Termín odevzdání diplomové práce: **10.05.2024**

Platnost zadání diplomové práce: **20.10.2025**


prof. Ing. Jan John, CSc.
podpis vedoucí(ho) práce


podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry


doc. Ing. Václav Čuba, Ph.D.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Diplomantka bere na vědomı, že je povinna vypracovat diplomovou práci samostatně, bez cizı pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v diplomové práci.

31.10.2023
Datum převzetı zadání

Dvořáková
Podpis studentky



Abstrakt

Tato diplomová práce se zaměřuje na studium extrakčních vlastností vybraných funkcionalizovaných thioalkanů pro jejich potenciální využití při přípravě selektivně sorbujících samouspořádaných monovrstev. Teoretická část práce podává základní informace o extrakcích a samouspořádaných monovrstvách, s důrazem na monovrstvy s alkanthiolovými řetězci. Dále tato práce shrnuje principy ionexové chromatografie jako systému vhodného pro popis sorpčních vlastností samouspořádaných monovrstev. Teoretickou část uzavírá kapitola o analytických metodách pro charakterizaci vlastností samouspořádaných monovrstev, konkrétně elipsometrii a rentgenové fotoelektronové spektroskopii.

Experimentální část této diplomové práce se věnuje studiu extrakčních vlastností roztoků 1-(11-merkaptoundecyl)imidazolu, (11-merkaptoundecyl)-N,N,N-trimethylammonium bromidu a 11-merkaptoundecyl fosfonové kyseliny. Dále je popsána příprava samouspořádaných monovrstev z roztoků těchto funkcionalizovaných thioalkanů a studium jejich sorpčních vlastností při „on-line“ experimentech využívajících beznosičové radionuklidy připravené v reakci urychlených iontů ${}^3\text{He}^{2+}$ s vybranými terčovými foliemi pomocí zřízení MARGE na urychlovači U120M v ÚJF AV ČR.

Experimentální výsledky ukázaly, že roztok 11-merkaptoundecyl fosfonové kyseliny úspěšně extrahoval europium v prostředí HNO_3 a HCl s účinností nad 90 %. Tvorba samouspořádaných monovrstev z tohoto roztoku byla potvrzena XPS měřením a jejich tloušťka byla stanovena elipsometrií na 2,9 - 3,5 nm. On-line experimenty prokázaly sorpci ${}^{165}\text{Tm}$ a ${}^{49}\text{Cr}$ na připravených monovrstvách, avšak bez požadované selektivity. Extrakce thalia pomocí (11-merkaptoundecyl)-N,N,N-trimethylammonium bromidu nebyla úspěšná. Studie také ukázala potřebu dalšího výzkumu v oblasti extrakce thalia alkanthioly, zkoumání sorpce jiných radionuklidů na samouspořádaných monovrstvách a optimalizace přípravy a detekce izotopů rtuti připravených na cyklotronu.

Klíčová slova

Extrakční vlastnosti, thioalkanové roztoky, samouspořádané monovrstvy, sorpční vlastnosti, cyklotron

Abstract

This thesis is focused on the study of extraction properties of selected functionalized thioalkanes for their potential use in preparing selectively sorbing self-assembled monolayers. The theoretical part of the work describes basic information about extractions and self-assembled monolayers, focusing on monolayers with alkanethiol chains. Furthermore, this work summarizes the principles of ion exchange chromatography as a system suitable for describing the sorption properties of self-assembled monolayers. The theoretical part concludes with a chapter on analytical methods for characterizing the properties of self-assembled monolayers, specifically ellipsometry and X-ray photoelectron spectroscopy.

The experimental part of this thesis focuses on the study of extraction properties of solutions of 1-(11-mercaptoundecyl)imidazole, (11-mercaptoundecyl)-N,N,N-trimethylammonium bromide, and 11-mercaptoundecyl phosphonic acid. Furthermore, the preparation of self-assembled monolayers from solutions of these functionalized thioalkanes is described, along with the study of sorption properties in "on-line" experiments using carrier-free radionuclides prepared in the reaction of accelerated $^3\text{He}^{2+}$ ions with selected target foils using the MARGE facility at the U120M accelerator at the Nuclear Physics Institute of the Czech Academy of Sciences.

Experimental results showed that the solution of 11-mercaptoundecyl phosphonic acid successfully extracted europium from both HNO_3 and HCl with an efficiency above 90 %. The formation of self-assembled monolayers from this solution was confirmed by XPS measurement, and their thickness was determined by ellipsometry to be 2.9 - 3.5 nm. On-line experiments demonstrated successful sorption of ^{165}Tm and ^{49}Cr on the prepared monolayers, but without the required selectivity. The extraction of thallium using (11-mercaptoundecyl)-N,N,N-trimethylammonium bromide was unsuccessful. The study also identified the need for further research in thallium extraction by alkanethiols, investigation of sorption of other radionuclides onto self-assembled monolayers, and optimization of the preparation and detection of mercury isotopes produced on the cyclotron.

Keywords

Extraction properties, thioalkane solutions, self-assembled monolayers, sorption properties, cyclotron

Obsah

Seznam zkratk.....	10
Úvod.....	11
TEORETICKÁ ČÁST	12
1. Kapalinová extrakce	12
1.1. Podstata kapalinové extrakce	12
1.2. Kinetické faktory kapalinové extrakce	14
1.2.1. Rychlost mezifázového přenosu	15
1.3. Přehled studií kapalinových extrakcí s využitím extrakčních činidel na bázi fosfonových kyselin	15
2. Samouspořádané monovrstvy (self-assembled monolayers).....	17
2.1. Historie zkoumání samouspořádaných monovrstev	17
2.2. Charakteristika samouspořádaných monovrstev	18
2.3. Monovrstvy funkcionalizované alkanthiolovými sloučeninami	19
2.3.1. Tvorba SAMů s alkanthiolovými řetězci	20
3. Ionexová chromatografie	22
3.1. Podstata ionexové chromatografie	22
3.2. Měníče iontů	22
3.2.1. Rozdělení měničů iontů	23
3.3. Základní pojmy.....	24
4. Analytické metody pro charakterizaci vlastností samouspořádaných monovrstev.....	25
4.1. Spektroskopická elipsometrie	25
4.2. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS).....	26
SOUHRN VÝSLEDKŮ PŘEDEŠLÝCH EXPERIMENTŮ	27
1. Charakterizace SAMů	27
1.1. Elipsometrie	27
1.2. XPS.....	28
2. Studium sorpčních vlastností SAMů.....	30
2.1. Off-line experimenty.....	30
2.1.1. Sorpce rhodia	30
2.1.2. Sorpce thalia ($^{201}\text{Tl}^{3+}$, $^{201}\text{Tl}^{1+}$)	30
2.2. On-line experimenty.....	32
2.2.1. Sorpce thalia ($^{196\text{m}}\text{Tl}^{3+}$)	32
2.2.2. Sorpce iridia	33

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	34
1. Použité chemikálie	34
2. Přístrojová technika a pomůcky	36
3. Pracovní postupy	36
3.1. Systém a postup pro přípravu homologů SHE.....	36
3.2. Studium extrakčních vlastností alkanthiolových roztoků	38
3.2.1. Stanovení rozpustnosti alkanthiolů v rozpouštědlech perspektivních pro kapalinovou extrakci	38
3.2.2. Off-line extrakce	38
3.2.3. „On-line“ extrakce	40
3.2.4. Vyhodnocení extrakcí.....	40
3.3. Studium sorpčních vlastností SAMů.....	42
3.3.1. Příprava SAMů	42
3.3.2. Charakterizace SAMů.....	43
3.3.3. Studium záchytu vybraných radionuklidů SAMy	43
3.3.4. Vyhodnocení sorpcí	46
3.4. Stanovení nejistot získaných hodnot.....	47
VÝSLEDKY A DISKUZE	48
1. Příprava radionuklidů	48
1.1. Radioizotopy chromu	49
1.2. Radioizotopy rtuti	51
2. Studium extrakčních vlastností alkanthiolů.....	54
2.1. Stanovení rozpustnosti.....	54
2.2. Off-line extrakce	54
2.2.1. Extrakce thalia.....	54
2.2.2. Extrakce europia.....	58
2.2.3. Kinetika extrakce	61
4. Studium sorpčních vlastností SAMů.....	63
4.1. Vlastnosti SAMů	63
4.2. Sorpce thulia.....	67
4.3. Sorpce iridia.....	68
4.4. Sorpce chromu	69
SOUHRN VÝSLEDKŮ A ZÁVĚRY.....	70
Použité zdroje	72

Seznam zkratk

XPS.....	rentgenová fotoelektronová spektroskopie
SAM.....	samouspořádaná monovrstva (Self-assembled monolayer)
Im-C ₁₁ -SH.....	1-(11-merkaptoundecyl)imidazol
C ₁₄ H ₃₂ BrNS.....	(11-merkaptoundecyl)-N,N,N-trimethylammonium bromid
C ₁₁ H ₂₅ O ₃ PS.....	11-merkaptoundecyl fosfonová kyselina
SHE.....	supertěžké prvky (superheavy elements)
EZ.....	elektronový záchyt
IP.....	izomerní přechod

Úvod

Studium samouspořádaných monovrstev dalo vzniknout nové oblasti vědy, která umožňuje přípravu povrchů s prakticky libovolnými vlastnostmi. Takto připravené povrchy našly široké využití zejména v biologii, ale také v katalýze či elektronice. Rozsáhlé možnosti těchto modifikovaných povrchů a jejich zkoumání byly inspirací i pro výběr tématu této diplomové práce. Cílem výzkumu, jehož součástí je tato diplomová práce je vývoj a studium systému (pokud možno selektivního), který v samouspořádaných monovrstvách disponuje výbornými extrakčními schopnostmi pro vybrané radionuklidy, čehož by se potenciálně dalo využít v alfa spektrometrii.

Teoretická část této práce má za cíl přiblížit studium extrakčních vlastností funkcionalizovaných thioalkanů a samouspořádaných monovrstev a vytvořit základní představu o jejich chování, přípravě, sorpčních vlastnostech a o možnostech jejich charakterizace.

Hlavním cílem praktické části této diplomové práce bylo navázat na předchozí experimenty s funkcionalizovanými thioalkany a studovat extrakční vlastnosti jejich makromnožství v off-line i online experimentech. Dalším cílem bylo připravit samouspořádanou monovrstvu 11-merkaptoundecyl fosfonové kyseliny na pozlacené skleněné destičce a provést její charakterizaci. Tato část byla prováděna ve spolupráci s Ústavem makromolekulární chemie Akademie věd ČR. Poslední částí této práce bylo zkoumání sorpčních vlastností připravených samouspořádaných monovrstev během on-line experimentů a určení nejvhodnějšího systému a sorpčního prostředí pro jednotlivé izotopy.

TEORETICKÁ ČÁST

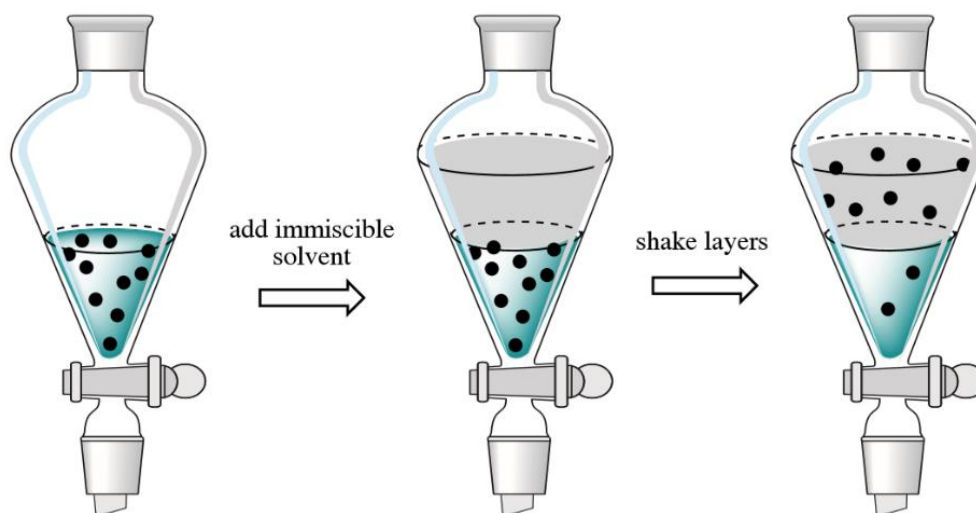
1. Kapalinová extrakce

Předchozí výzkum sorpčních vlastností samouspořádaných monovrstev (SAM) odhalil několik překážek spojených s jejich využitím. Zejména se ukázalo, že některé radionuklidy vykazují nízkou afinitu k těmto funkcionalizovaným povrchům. Toto zjištění podnítilo potřebu dalšího studia alkan-thiolových řetězců. Za účelem lepšího porozumění jejím vlastnostem bylo studováno jejich chování během kapalinových extrakcí.

Kapalinové extrakce našly široké uplatnění v anorganické, organické a analytické chemii, ale také v průmyslových separacích, ve farmacii a biochemii a při úpravě odpadů. Dnes je kapalinová extrakce běžnou separační technikou používanou v mnoha technologických aplikacích. [1]

1.1. Podstata kapalinové extrakce

Podstatou kapalinové extrakce je přechod rozpuštěné látky z jedné kapalně fáze do druhé, nemísitelné kapalně fáze. Tento přechod je způsoben různou rozpustností separované látky v jednotlivých fázích. Nejčastěji je prováděna extrakce z vodné do organické fáze. [2] Nejjednodušší experimentální provedení kapalinové extrakce je znázorněno na Obrázku č. 1.



Obrázek č. 1 – Průběh kapalinové extrakce v dělicí nálevce [3]

Separační funkce kapalinové extrakce je popsána Nernstovou rozdělovací konstantou K_D , kterou lze pro přechod látky B z vodné do organické fáze vyjádřit následujícím způsobem:



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

Kde $[B]_{org}$ a $[B]_{aq}$ jsou rovnovážné koncentrace látky B v jedné chemické formě v organické, respektive ve vodné fázi. Ze vztahu pro Nernstovu rozdělovací konstantu K_D vyplývá, že její hodnota je při konstantní teplotě nezávislá na celkové koncentraci látky B a popisuje pouze rovnovážné rozdělení konkrétní chemické formy této látky v systému. [1,2]

Z praktického hlediska je však pro nás primárně důležitá celková koncentrace sledované látky, bez ohledu na její konkrétní formy, ve kterých se v daném prostředí vyskytuje. Proto byla zavedena veličina rozdělovací poměr D , který je definován jako:

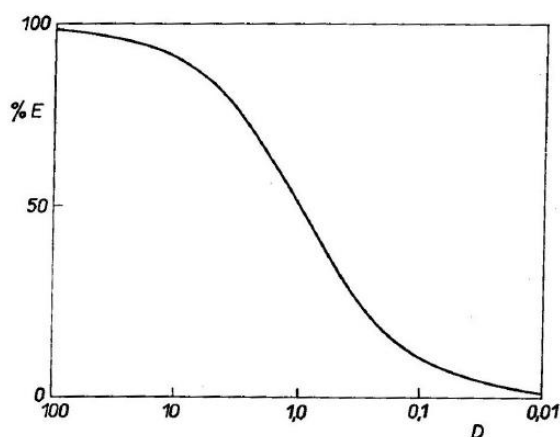
$$D = \frac{c_{B,org}}{c_{B,aq}} \quad (3)$$

Kde $c_{B,org}$ a $c_{B,aq}$ jsou analytické koncentrace látky B v organické, resp. ve vodné fázi.

Pro analytické účely je často výhodné popsat extrakční proces pomocí procenta (stupně) extrakce E . Vztah procenta extrakce E k rozdělovacímu poměru D popisuje rovnice:

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

Kde V_{aq} a V_{org} jsou objemy vodné, resp. organické fáze. [2, 4, 5] Na Obrázku č. 2 je uveden graf závislosti procenta extrakce na rozdělovacím poměru při stejném objemu vodné a organické fáze.



Obrázek č. 2 – Závislost procenta extrakce E na rozdělovacím poměru D při stejném objemu vodné a organické fáze [6]

1.2. Kinetické faktory kapalinové extrakce

Rozdělovací konstanta, rozdělovací poměr i procento extrakce popisují rovnovážný stav systému. V mnoha případech je nicméně limitujícím faktorem k dosažení vysokých extrakčních účinností rychlost přechodu separované látky do druhé fáze. Rychlost, s jakou systém dosáhne rovnovážného stavu, je určena nejpomalejším krokem, kterým je obvykle jeden z následujících faktorů:

- Rychlostí mezifázového přenosu
- Kinetikou chemických reakcí (vzniku extrahovatelné složky)

[1, 5, 7]

1.2.1. Rychlost mezifázového přenosu

Pro přechod rozpuštěné látky mezi fázemi je nutné překonat fázové rozhraní. [5] Míchání fází zkracuje čas potřebný pro difúzi rozpuštěných látek k rozhraní a od něj. [1] Na rozhraní vodné a organické fáze se nacházejí dvě tenké stacionární vrstvy, takzvané difúzní filmy, s tloušťkou 50-500 μm . [1,5] Čas potřebný k překonání těchto vrstev může být srovnatelný nebo delší než doba průběhu chemických reakcí, což znamená, že difúze přes tyto vrstvy může být určujícím faktorem celkové kinetiky extrakce. Tloušťka difúzních filmů závisí na několika faktorech: na rychlosti míchání fází, na typu a geometrii extrakčního zařízení a na viskozitě a hustotě obou fází. [1] Ačkoli zvýšení intenzity míchání obecně zmenšuje tloušťku difúzních filmů, existuje limit této redukce. To je způsobeno tím, že tloušťka filmů závisí také na relativní rychlosti pohybu jedné fáze vůči druhé. Příliš intenzivní míchání může vést k translačnímu pohybu celé extrakční směsi, aniž by se zvýšila relativní rychlost mezi fázemi, což omezuje další ztenčování difúzních filmů. [5]

1.3. Přehled studií kapalinových extrakcí s využitím extrakčních činidel na bázi fosfonových kyselin

Youcai Lu a Wuping Liao z University of Chinese Academy of Sciences v Pekingu studovali extrakci lanthanoidů (s výjimkou Pm) z dusičnanového média pomocí p-fosfonové kyseliny calix[4]arenu (H_4L) rozpuštěné v chloroformu. Výzkum odhalil, že účinnost extrakce vzácných zemin výrazně klesá s rostoucí kyselostí vodné fáze. Bylo zjištěno, že těžší lanthanoidy jsou extrahovány přednostně před lehčími. Tento trend odpovídá chování většiny běžně používaných extrakčních činidel. Významné rozdíly v separačních faktorech mezi těžkými a lehkými vzácnými zeminami naznačují, že H_4L by mohl být účinným činidlem pro separaci vybraných lanthanoidů. [8]

Japonští vědci z univerzit v Miyazaki a Saga syntetizovali [bis(2-ethylhexyl)amino]methylfosfonovou kyselinu (BEAAP) a monobutylester [bis(2-ethylhexyl)amino]methylfosfonové kyseliny (BEAMP) jako potenciální selektivní extrakční činidla pro In(III) a Ga(III) . Schopnost těchto činidel extrahovat vybrané kationty následně testovali v systému vodný roztok dusičnanu amonného – toluen. Studie ukázala, že účinnost extrakce se zvyšuje s rostoucím pH vodné fáze. BEAMP a BEAAP byly schopny

extrahovat In(III) a Ga(III) při nižších hodnotách pH než PC-88A, zatímco extrakce Zn(II) zůstala podobná. Pořadí selektivity pro extrakci In(III), Ga(III) a Zn(II) bylo stanoveno jako BEAMP > BEAAP > PC-88A, přičemž BEAMP se ukázal jako nejvhodnější činidlo pro selektivní separaci těchto kovových iontů. [9]

Indičtí vědci z Utkal Univerzity zkoumali extrakci U(VI) a Mo(VI) z 0,1 - 1,0M roztoků HCl pomocí různých organofosforových a fosfinových sloučenin v benzenu. Studie se zaměřila na porovnání účinnosti čtyř extrakčních činidel: PC-88A, Cyanex 272, Cyanex 301 a Cyanex 302. Výsledky ukázaly, že účinnost extrakce U(VI) klesá se zvyšující se kyselostí roztoku. PC-88A a Cyanex 272 prokázaly nejvyšší účinnost (kolem 98%) při 0,1 M koncentraci kyseliny, zatímco Cyanex 301 a 302 byly méně účinné. Při extrakci Mo(VI) byla opět pozorována klesající účinnost extrakce s rostoucí koncentrací kyseliny. V tomto případě však Cyanex 301 vykazoval nejvyšší účinnost (92,4%) při nízké kyselosti, Cyanex 302 byl nejméně efektivní (52,4%). [10]

Vědci z Osaka University v Japonsku studovali selektivní extrakci yttria ze směsi obsahující holmium, yttrium a erbium pomocí kapalinové extrakce s použitím organického činidla EHPNA ((2-ethylhexyl)fosfonová kyselina mono(2-ethylhexyl) ester) v kerosenu v přítomnosti vodou EDTA (ethylendiamintetraoctová kyselina). Bylo zjištěno, že přítomnost EDTA významně ovlivňuje extrakční proces tím, vytváří stabilní komplexy s kovy vzácných zemin. EDTA tak selektivně potlačuje extrakci Ho a Er, čímž zvyšuje účinnost extrakce Y. [11]

Výzkumný tým z americké South Dakota School of Mines and Technology studoval kapalinovou extrakci yttria. Jako organickou fází použili 30mM mono-2-ethylhexyl ester kyseliny 2-ethylhexyl fosfonové (PC88A) rozpuštěný v kerosenu. Zkoumali účinnost extrakce v prostředí tří různých kyselin: dusičné, chlorovodíkové a sírové a v rozmezí pH od 1 do 5. Optimální podmínky pro extrakci byly nalezeny při pH 2, kde bylo dosaženo kvantitativní extrakce Y(III) pro všechny tři zkoumané kyseliny. Experimenty ukázaly, že účinnost extrakce yttria klesala v pořadí: $\text{HNO}_3 \sim \text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4$. [12]

2. Samouspořádané monovrstvy (self-assembled monolayers)

2.1. Historie zkoumání samouspořádaných monovrstev

Studium samouspořádaných monovrstev zaznamenalo v posledních desetiletích značný rozvoj. Za počátek výzkumu samouspořádaných monovrstev lze považovat rok 1983, kdy R. G. Nuzzo and D. L. Allara z Bell Laboratories v New Jersey publikovali článek *Adsorption of Bifunctional Organic Disulfides on Gold Surfaces*. V této průlomové práci popsali funkcionalizaci zlatých povrchů adsorpcí dlouhořetězcových alkyldisulfidů a tím položili základy pro další výzkum v oblasti samouspořádaných monovrstev a otevřeli nové možnosti pro modifikaci povrchů v různých aplikacích. [13]

V následujících letech pokračovali tito vědci pokračovali ve výzkumu samouspořádaných monovrstev. V publikaci [14] se zaměřili na studium tvorby SAMů z roztoků n-alkanových kyselin na oxidovaných hliníkových površích. Přípravě n-alkyl thiolových monovrstev na zlatě se věnovali v publikaci [15]. Výsledky z charakterizace těchto monovrstev pomocí infračervené spektroskopie a elipsometrie odhalily zajímavé poznatky. Ukázalo se, že thioly s dlouhým řetězcem vytvářejí hustě uspořádané struktury. Pokud jsou řetězce plně natažené, naklánějí se od normály povrchu o 20-30°. Experimenty dále prokázaly významný vliv délky řetězce na vlastnosti monovrstvy. S klesající délkou řetězce byla pozorována nižší uspořádanost struktury a menší pokrytí povrchu.

Samouspořádané monovrstvy se poté zkoušely připravovat s různými sloučeninami a charakterizovat různými technikami. V publikaci [16] byly SAMy připravené na zlatě z organosírových sloučenin analyzovány pomocí elektronové difrakce. Výsledky této studie potvrdily náklon plně natažených řetězců o 20-30°.

Vývoj v oblasti samouspořádaných monovrstev umožnil připravit materiály s různými strukturami a funkcemi. Připravené funkcionalizované monovrstvy byly nejdříve používány ke studiu kontroly smáčivosti kovových povrchů, nicméně v poslední době se studie "SAMů" věnují potenciálním aplikacím v biologii (biologické senzory), katalýze a v elektronice. [17, 20] Další možnou aplikaci popisuje článek z roku 2018, který se věnuje stanovení iontů Cr(III) ve vodných roztocích. Tato metoda využívá zlaté nanočástice, které jsou funkcionalizovány pomocí 11-merkaptoundecylfosfonové kyseliny (AuNPs-MPA).

Princip detekce spočívá v tom, že přítomnost iontů Cr(III) způsobuje shlukování těchto modifikovaných nanočástic, což se projeví změnou barvy z růžové na modrou. Vědci úspěšně ověřili použitelnost této metody nejen v laboratorních podmínkách, ale i při analýze reálných vzorků vody obsahujících Cr(III). [18]

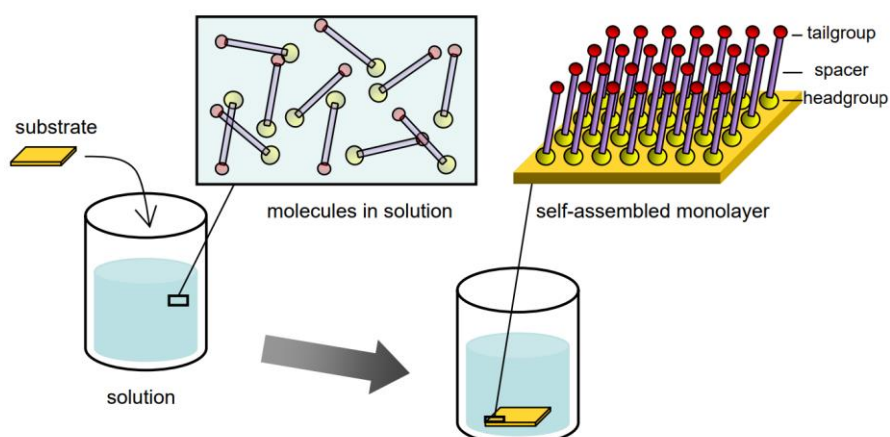
2.2. Charakteristika samouspořádaných monovrstev

Samouspořádané monovrstvy představují organizované molekulární struktury, které se spontánně vytvářejí na pevných površích. Tento proces probíhá buď adsorpcí povrchově aktivních látek z roztoku, nebo depozicí z plynné fáze [19, 20].

Strukturu molekul tvořících funkcionalizované monovrstvy můžeme rozdělit do 3 částí:

- Hlavní skupina (headgroup): Tato část molekuly je zodpovědná za tvorbu chemické vazby se substrátem
- Páteř molekuly (spacer): Spojuje hlavní skupinu s koncovou skupinou
- Koncová skupina (tailgroup): Tvoří vnější povrch monovrstvy a definuje její fyzikálně-chemické vlastnosti

Obecné schéma přípravy funkcionalizovaných monovrstev z roztoku je zobrazeno na Obrázku č. 3. [20]



Obrázek č. 3 – Obecné schéma přípravy funkcionalizovaných monovrstev [20]

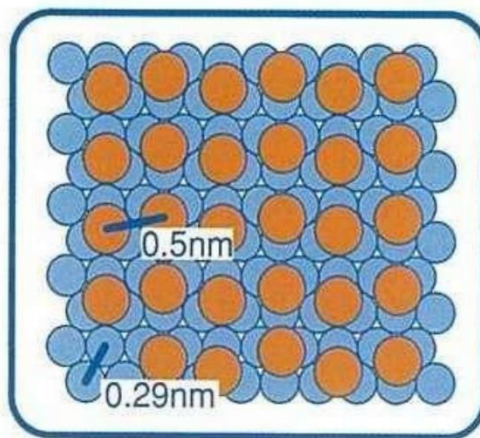
Následující systémy byly předmětem rozsáhlého výzkumu v oblasti tvorby samouspořádaných monovrstev: [20]

- Organosilany na hydroxylovaných površích
- Dialkyl sulfidy a disulfidy na zlatě
- Karboxylové kyseliny na oxidu hlinitém a stříbře
- Organothioly na zlatě, stříbře, mědi a GaAs
- Organoselenoly na zlatě a stříbře

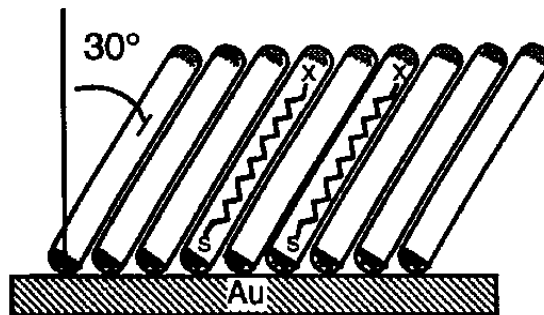
2.3. Monovrstvy funkcionalizované alkanthiolovými sloučeninami

Povrchově aktivní organosírové sloučeniny zahrnují například di-n-alkyl sulfidy, thiofenoly, cysteiny, thiomocoviny, merkaptoimidazoly a další. Nejdůkladněji prozkoumané samouspořádané monovrstvy jsou tvořeny alkanthioly na površích Au(111). [19]

V 80. letech 20. století bylo objeveno spontánní uspořádávání alkanthiolů na površích ušlechtilých kovů. Toto zjištění dalo za vznik nové vědecké oblasti, která umožňuje vytvářet povrchy s téměř libovolnými vlastnostmi pouhým ponořením zlatého substrátu do milimolárního roztoku alkanthiolu v ethanolu. Tímto procesem se na kovovém povrchu vytvoří tzv. samoupořádaná monovrstva (SAM). [21] Typická alkanthiolová monovrstva na zlatém povrchu vytváří strukturu $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, přičemž thiolové řetězce jsou odkloněny od normály povrchu o 30° . Struktura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ je zobrazena na Obrázku č. 4, náklon thiolových řetězců od normály povrchu je zobrazen na Obrázku č. 5. Přesná struktura samouspořádané monovrstvy je závislá na složení řetězce. [21,22]



Obrázek č. 4 - $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ struktura, adsorbovaná thiolová skupina na Au(111) [22]



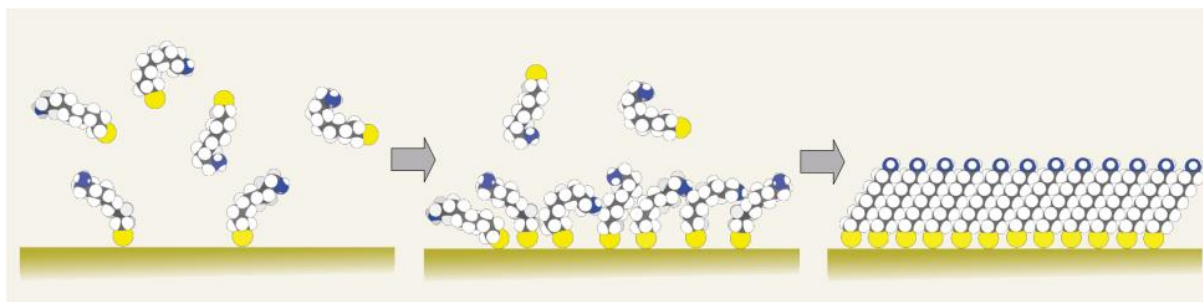
Obrázek č. 5 - Odklon thiolových řetězců od normály povrchu [17]

2.3.1. Tvorbá SAMů s alkanthiolovými řetězci

Hnací silou tvorby samouspořádaných monovrstev je afinita a van der Waalsovy interakce. Sloučeniny síry vykazují vysokou afinitu k povrchům přechodných kovů, přičemž pro interakci síry a zlata byla zjištěna hodnota přibližně 45 kcal/mol. [19,21] Van der Waalsovy interakce mezi uhlíky způsobují naklánění alkanthiolových řetězců, což maximalizuje interakce mezi řetězci a snižuje celkovou povrchovou energii. Z tohoto důvodu se pro přípravu samouspořádaných monovrstev používají řetězce s minimálně 10 uhlíky. [21]

Studium kinetiky tvorby SAMů v milimolárních roztocích odhalilo dvě odlišné kinetiky sorpce. Během počáteční tvorby monovrstvy dochází k pokrytí povrchu během několika minut. [19,21] Tato první monovrstva není dobře uspořádaná a obsahuje mnoho defektů.

[21] Rychlost její tvorby silně závisí na koncentraci thiolového řetězce: zatímco při použití 1 mM thiolového roztoku dochází k plnému pokrytí povrchu kovu po jedné minutě, při použití 1 μ M thiolového roztoku je povrch kovu plně pokryt za více než 100 minut. [19] Druhým krokem je finální uspořádání vrstev (= proces „povrchové krystalizace“). Tento proces obvykle trvá 12 hodin až 2 dny a vede k vytvoření uspořádanější struktury. [19,21]



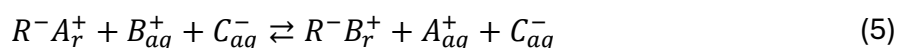
Obrázek č. 6 – Schéma tvorby alkanthiolové SAM [22]

3. Ionexová chromatografie

Pro popis sorpčních vlastností samouspořádaných monovrstev je potřeba najít systém s podobným chováním. SAMy vytvořené povrchovou krystalizací merkaptoundecylů, které mají funkční skupiny schopné vázat specifické ionty z roztoku, vykazují podobnosti se selektivními měniči iontů. Díky této podobnosti lze sorpční vlastnosti samouspořádaných monovrstev popsat pomocí ionexové nebo extrakční chromatografie.

3.1. Podstata ionexové chromatografie

Ionexovou chromatografi lze popsat jako výměnnou adsorpci, kde sorbent zachytí konkrétní typ iontů a místo toho vyše do roztoku jiný ion. Podstatou těchto výměn je chemisorpční reakce, kterou lze vyjádřit následující rovnicí:



Při této reakci dochází k výměně souhlasně nabitého iontu B^+ za iont A^+ na iontovém místě ionexu R^- . Ion A^+ přejde do mobilní fáze, zatímco ion B^+ se na měniči iontů zadrží. Tato rovnice může být vyjádřena rovnovážnou konstantou:

$$K = \frac{[B^+]_r[A^+]_{aq}}{[B^+]_{aq}[A^+]_r} \quad (6)$$

Kde $[A^+]_{aq}$ a $[B^+]_{aq}$ jsou rovnovážné látkové koncentrace iontu A^+ a B^+ v mobilní fázi a $[A^+]_r$ a $[B^+]_r$ jsou rovnovážné látkové koncentrace iontu A^+ a B^+ ve stacionární fázi. [24]

3.2. Měníče iontů

Měníče iontů neboli ionexy jsou látky, jejichž funkční skupiny jsou schopny vyměňovat ekvivalentní množství kationtů nebo aniontů za ionty v roztoku. Iontová výměna je zprostředkována přitažlivými elektrostatickými silami. [25,26] Obecně jsou ionexy uspořádané makromolekulární jednotky s pozitivními nebo negativními funkčními skupinami. Pokud obsahují pouze jeden druh funkčních skupin, označují se jako monofunkční, v opačném případě jako polyfunkční. [25]

3.2.1. Rozdělení měničů iontů

Podle chemického složení matrice lze rozdělit měniče iontů na anorganické a organické. [25,27]

- Anorganické měniče iontů většinou nemají vhodné vlastnosti pro chromatografické dělení iontů, a proto se v laboratoři téměř nepoužívají. Nalezly však využití v technologii pro separaci některých složek radioaktivních odpadů.
- Organické měniče iontů jsou významnou skupinou v iontové chromatografii. Největší zastoupení mají uměle připravené organické měniče, jejichž kostrou jsou uhlovodíkové řetězce, ke kterým je připojena chemickou vazbou funkční skupina. Tyto iontoměniče jsou mechanicky i chemicky velmi odolné a mají vysokou výměnnou kapacitu.
- Zvláštní skupinou jsou měniče iontů na bázi celulózy, které se svou strukturou podobají organickým iontoměničům, ale jejich nosná kostra je tvořena celulózou. [25]

Podle původu vzniku můžeme ionexy dělit na přírodní a syntetické. [27]

Dalším způsobem dělení ionexů je podle vlastností jejich funkčních skupin.

- Jako katexy (měniče kationtů) označujeme ionexy, které uvolňují a vyměňují kationty. Tyto iontoměniče obsahují kyselé funkční skupiny.
- Jako anexy (měniče aniontů) označujeme ionexy, které uvolňují a vyměňují anionty. Tyto iontoměniče obsahují bazické funkční skupiny.
- Amfoterní ionexy obsahují katexové i anexové funkční skupiny.
- Redoxity jsou měniče elektronů, které obsahují funkční skupiny schopné oxidačně-redukčních reakcí.
- Selektivní ionexy obsahují funkční skupiny, které reagují jen s konkrétním typem iontů. Mezi selektivní ionexy můžeme zařadit i tzv. „pevné extrahenty“ – materiály, které obsahují organické extrahenty, obvykle používané v kapalinové extrakci, kovalentně vázané na inertní matici. [25,27]

Dále se mohou měniče iontů rozdělovat na slabě, středně či silně bazické (kyselé) podle toho, jak snadno dochází k disociaci jejich funkčních skupin. [25]

Měníče iontů lze rozdělit i podle tvaru a skupenství. Většina ionexů jsou tuhé látky, ale existují i kapalné ionexy, které se používají ke speciálním extrakcím. Pevné ionexy nalezneme většinou ve formě zrněk, ale připravují se také jako membrány, trubice, kapiláry, vlákna nebo tkaniny. [27]

3.3. Základní pojmy

Výměnná kapacita

Výměnná kapacita iontoměníče udává množství iontů, které je měnič schopen poutat za určitých podmínek. Její hodnota se nejčastěji udává jako počet milimolů na 1 g suchého měniče, jelikož je však závislá na způsobu měření, existuje více druhů výměnných kapacit.

Koncentrační rozdělovací poměr a váhový rozdělovací koeficient

Protože výměnná kapacita iontoměníče je závislá na složení roztoku a na typu vázaných iontů a jejich koncentraci, byly zdefinovány nové veličiny, které je možno stanovit ze znalosti rovnovážných analytických koncentrací. [25]

Koncentrační rozdělovací poměr D_c

$$D_c = \frac{\text{analytická koncentrace iontu v měniči}}{\text{analytická koncentrace iontu v roztoku}} \quad (7)$$

Váhový rozdělovací koeficient D_g

$$D_g = \frac{\text{analytická koncentrace iontu v měniči}}{\text{analytická koncentrace iontu v roztoku}} \cdot \frac{\text{celkový objem roztoku [ml]}}{\text{navážka sušiny ionexu [g]}} \quad (8)$$

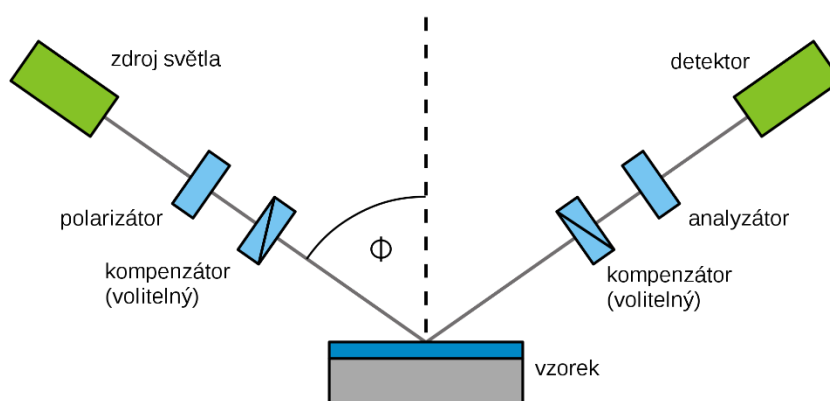
4. Analytické metody pro charakterizaci vlastností samouspořádaných monovrstev

Charakterizaci samouspořádaných monovrstev lze provádět pomocí několika veličin. Vedle základní kvalitativní analýzy se běžně zkoumají parametry jako tloušťka a drsnost povrchu, jeho mechanická odolnost, smáčivost povrchu a stabilita při vystavení vzduchu. K měření těchto charakteristik se využívá různých analytických metod. Mezi často používané techniky patří mikroskopie atomárních sil (AFM), elipsometrie a rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS). [28]

4.1. Spektroskopická elipsometrie

Spektroskopická elipsometrie představuje vysoce citlivou a neinvazivní optickou metodu pro analýzu tenkých vrstev. Tato metoda je založena na principu sledování změn v polarizaci elektromagnetického záření při jeho odrazu od povrchu vzorku. Analýzou těchto změn lze získat cenné informace o vlastnostech zkoumané vrstvy, především o její tloušťce, komplexním indexu lomu nebo koeficientu absorpce. [29-31]

Základní uspořádání elipsometru, známé jako PCSA, sestává z několika klíčových komponent. Tyto zahrnují polarizátor, kompenzátor (který může být volitelný nebo umístěný až za vzorkem), samotný vzorek, analyzátor a detektor. [29] Schematické znázornění základního uspořádání elipsometru je zobrazeno na Obrázku č. 7.

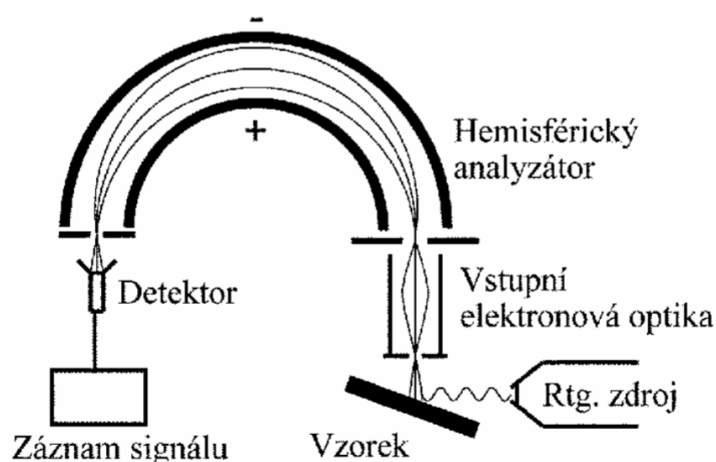


Obrázek č. 7 - Základní schéma elipsometru [32]

4.2. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS), také známá jako elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu (ESCA), je sofistikovaná metoda pro komplexní analýzu povrchů materiálů. Tato technika umožňuje jak kvalitativní, tak kvantitativní analýzu povrchových vrstev materiálů, poskytujíc cenné informace o jejich chemickém složení a struktuře. Princip rentgenové fotoelektronové spektroskopie je založen na měření rozdělení kinetické energie fotoelektronů emitovaných povrchem měřené pevné látky v důsledku fotoelektrického jevu. [33-36]

Základní konstrukce XPS přístroje zahrnuje tři hlavní komponenty: zdroj rentgenového záření, energetický analyzátor a detektor. Typický rentgenový zdroj je vybaven anodami z hliníku a hořčíku. Energetický analyzátor slouží jako selektivní filtr, který propouští pouze elektrony s určitou energií. [33-36] Schematické znázornění uspořádání XPS systému je uvedeno na Obrázku č. 8.



Obrázek č. 8 – Základní schéma XPS [35]

SOUHRN VÝSLEDKŮ PŘEDEŠLÝCH EXPERIMENTŮ

Protože výsledky získané v rámci výzkumného úkolu doplňují celkový obraz o vlastnostech SAMů popsány níže, podává tato kapitola souhrn výsledků těchto předešlých experimentů. V následujících oddílech budou prezentovány parametry z charakterizace alkan-thiolových samouspořádaných monovrstev a výsledky ze studia sorpčních vlastností SAMů.

1. Charakterizace SAMů

1.1. Elipsometrie

Z vyhodnocení experimentálních dat na Ústavu makromolekulární chemie AV ČR byly z elipsometrického měření vypočítány parametry charakterizující povrch samouspořádaných monovrstev 1-(11-merkaptoundecyl)-imidazolu (SAM 1) a (11-merkaptoundecyl)-N,N,N-trimethylammonium bromidu (SAM 2).

Tabulka č. 1 - Vypočítané parametry z elipsometrického měření

Typ SAMu	Označení SAMu	Hustota roubování [molekula/nm ²]	Vzdálenost mezi místy roubování [nm]
Im-C ₁₁ -SH	SAM 1	4,8	0,5
C ₁₄ H ₃₂ BrNS	SAM 2	2,3	0,8

Hustota roubování σ a vzdálenost mezi místy roubování D se při předpokladu hexagonálního uspořádání vypočítaly jako:

$$\sigma = \frac{h_{\text{dry}} \rho N_A}{M_n} \quad (9)$$

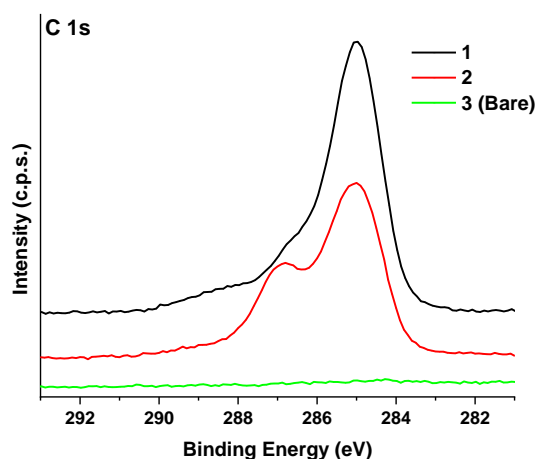
$$D = \sqrt{\frac{2}{\sqrt{3}\sigma}} \quad (10)$$

Kde h_{dry} je tloušťka vrstvy v suchém stavu stanovená elipsometrií ($h_{dry} = 1,7$ a $1,0$ nm pro SAM 1, resp. SAM 2), ρ je objemová hustota $1m-C_{11}-SH$ a $C_{14}H_{32}BrNS$ (považovaná za rovnu $1,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) a N_A je Avogadrova konstanta.

V publikaci [19] byla vzdálenost mezi místy roubování rovna $4,97 \text{ \AA}$ ($= 0,497 \text{ nm}$), což koresponduje s hodnotami naměřenými při elipsometrii pro naše preparáty ($0,5$ a $0,8 \text{ nm}$ pro SAM 1, resp. SAM 2). Dále je v dané publikaci uvedena plocha na jednu molekulu rovna $21,4 \text{ \AA}^2$, což odpovídá hustotě roubování $0,47 \text{ molekul/nm}^2$. Oproti této hodnotě jsou naše naměřené hustoty roubování $10x$ (SAM 1) nebo $5x$ vyšší (SAM 2).

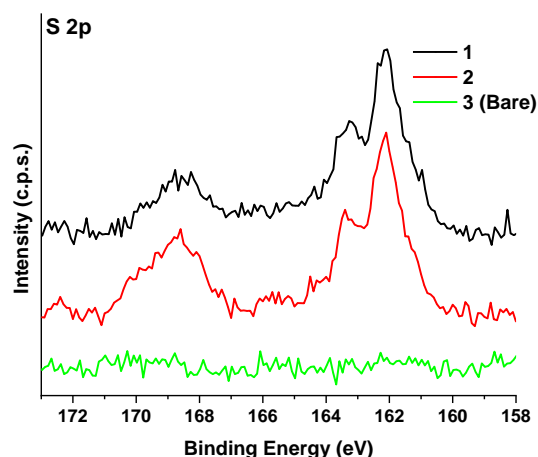
1.2. XPS

Modifikace povrchů čipů byly prokázány měřením XPS provedeném rovněž na Ústavu makromolekulární chemie AV ČR. Naměřená XPS spektra jsou uvedena na Grafech č. 1-3.



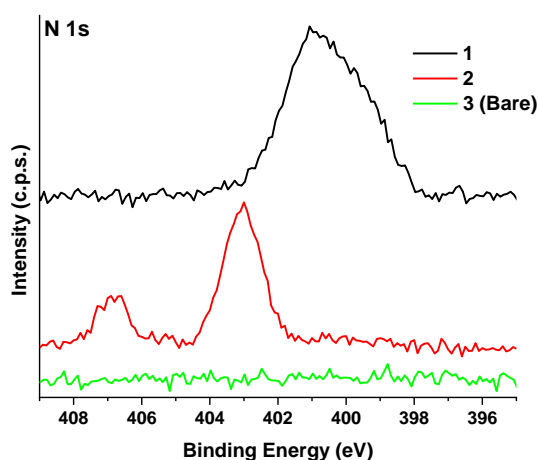
Graf č. 1 – C 1s XPS spektrum, vz 1: $1m-C_{11}-SH$, vz 2: $C_{14}H_{32}BrNS$

V C 1s XPS spektru je u obou modifikovaných povrchů vidět C-C signál uhlovodíkového řetězce u $285,0 \text{ eV}$. U vzorku 2 je navíc výrazný signál C-N u cca $286,8 \text{ eV}$.



Graf č. 2 – S 2p XPS spektrum, vz 1: Im-C₁₁-SH, vz 2: C₁₄H₃₂BrNS

V S 2p XPS spektru je modifikace povrchu potvrzena přítomností dubletu u 162-163 eV, odpovídajícímu síře vázané na zlato (-S-Au). Volný thiol by byl u vyšší vazebné energie (cca 164 eV). Dublet u 168-169 eV odpovídá síře ve vyšším oxidačním stavu (síranový aniont).



Graf č. 3 – N 1s XPS spektrum, vz 1: Im-C₁₁-SH, vz 2: C₁₄H₃₂BrNS

V N 1s XPS spektru je vidět po modifikaci Im-C₁₁-SH široký pás odpovídající dusíkům v imidazolu (400-401 eV), po modifikaci C₁₄H₃₂BrNS pás kladně nabitého dusíku u 403 eV. Pás u 407 eV odpovídá dusičnanovému aniontu.

Přes veškerou snahu se nepodařilo naměřit signál bromu ve vzorku 2 (Br 3d ani Br 3p).

2. Studium sorpčních vlastností SAMů

2.1. Off-line experimenty

2.1.1. Sorpce rhodia

Sorpce na samouspořádané monovrstvy ze soli rhodia $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ o 3 různých koncentracích (1, 2, 5 μM) byly měřeny na ICP-MS, ze získaných dat byly vypočítány procento sorpce, plošný rozdělovací koeficient a rovnovážná plošná koncentrace.

Tabulka č. 2 – Procenta sorpce a plošné rozdělovací koeficienty D_c zjištěné pro sorpci rhodia z $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ roztoku (c – koncentrace rhodia)

SAM	c [$\mu\text{mol/l}$]	a(NV)	a(ND)	$I_{\text{std}} - I_{\text{vz}}$	výsledek	% sorpce	D_c [ml/cm^2]	c_s [pmol/cm^2]
Im- C_{11} -SH	1	46	92	533	533	$4,0 \pm 0,2$	$(8,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}$	81 ± 4
	2	46	92	1504	1504	$5,4 \pm 0,1$	$(11,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	216 ± 4
	5	46	92	483	483	$0,6 \pm 0,04$	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$	64 ± 4
$\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{BrNS}$	1	46	92	-27	< 46	< 0,62	< $1,2 \cdot 10^{-2}$	< 12
	2	46	92	298	298	$1,0 \pm 0,1$	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	40 ± 4
	5	46	92	729	729	$0,9 \pm 0,03$	$(1,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$	87 ± 3

V Tabulce č. 2 lze vidět, že sorpce rhodia na použité samouspořádané monovrstvy nebyly příliš efektivní. Největší procento sorpce rovno 5,4 % odpovídá 2 μM roztoku $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ při použití čipu s Im- C_{11} -SH. Při použití čipu s $\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{BrNS}$ se nejvyššího procenta sorpce (1,0 %) dosáhlo taktéž při koncentraci 2 μM roztoku $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, ovšem tato hodnota je v porovnání s Im- C_{11} -SH méně než pětinová.

2.1.2. Sorpce thalia ($^{201}\text{Tl}^{3+}$, $^{201}\text{Tl}^{1+}$)

Sorpce ^{201}Tl (3+, 1+) z různých koncentrací HCl (0,2, 0,5, 1, 3, 10 mol/l) na čipy se samouspořádanými monovrstvami Im- C_{11} -SH byly měřeny na studňovém detektoru NaI:Tl, ze získaných dat byly vypočítány procento sorpce, plošný rozdělovací koeficient a rovnovážná plošná koncentrace pomocí výše uvedených rovnic. V tomto případě byly parametry vypočítány přímo z naměřených hodnot čipů.

Tabulka č. 3 – Procenta sorpce a plošné rozdělovací koeficienty D_c zjištěné pro sorpci

$^{201}\text{Tl}^{1+}$ a $^{201}\text{Tl}^{3+}$ (c – koncentrace kyseliny chlorovodíkové)

^{201}Tl	c [mol·l ⁻¹]	výsledek	% sorpce	D_c [ml/cm ²]	C_s [nmol/cm ²]
1+	0,2	1466	1,6 ± 0,04	0,032 ± 0,010	159 ± 4
	0,5	450	0,5 ± 0,02	0,010 ± 0,009	50 ± 2
	1	152	0,2 ± 0,01	0,004 ± 0,010	18 ± 1
	3	110	0,1 ± 0,01	0,002 ± 0,009	12 ± 1
	10	98	0,1 ± 0,01	0,002 ± 0,010	11 ± 1
3+	0,2	< 38	< 0,1	< 0,002	< 12
	0,5	< 38	< 0,1	< 0,002	< 12
	1	103	0,2 ± 0,02	0,003 ± 0,011	16 ± 2
	3	66	0,1 ± 0,01	0,002 ± 0,011	9 ± 1
	10	< 38	< 0,1	< 0,002	< 11

V tabulce č. 3 lze vidět, že se lépe podařilo sorbovat Tl (1+) než Tl (3+). Největší hodnota procenta sorpce (1,6 %) odpovídá koncentraci HCl rovné 0,2 mol/l. Ostatní hodnoty se nacházejí pod hodnotou 1 %, lze tedy konstatovat, že sorpce ^{201}Tl (1+) i (3+) nebyly příliš úspěšné.

2.2. On-line experiments

2.2.1. Sorpce thalia ($^{196m}\text{Tl}^{3+}$)

Vzorek thalia na sorpci byl připraven na cyklotronu U-120M ozařováním zlatého terče heliony. Sorpce probíhala z roztoků HCl o různých koncentracích obsahujících beznosičové thalium připravené na systému MARGE na cyklotronu v ÚJF AV ČR v Řeži. Jako oxidačního činidla bylo použito NaClO_2 .

Tabulka č. 4 - Procenta sorpce a plošné rozdělovací koeficienty D_c zjištěné pro sorpci

$^{196m}\text{Tl}^{3+}$ (c – koncentrace kyseliny chlorovodíkové)

SAM	c [mol·l ⁻¹]	a(NV)	a(ND)	N _{std} - N _{vz}	výsledek	% sorpce	D _c [ml/cm ²]
Im-C ₁₁ -SH	0,2	172	345	54	< 172	< 6,8	< 0,15
	0,5	249	499	746	746	11,2 ± 1,2	0,25 ± 0,17
	1	228	457	1598	1598	24,1 ± 0,9	0,63 ± 0,2
	3	252	503	-107	< 252	< 7,3	< 0,16
	5	214	429	-1705	< 214	< 7,7	< 0,17
C ₁₄ H ₃₂ BrNS	0,2	172	345	236	236	4,6 ± 1,5	0,10 ± 0,11
	0,5	249	499	1417	1417	21,2 ± 1,0	0,54 ± 0,23
	1	228	457	1123	1123	16,9 ± 0,9	0,41 ± 0,24
	3	252	503	-743	< 503	< 7,3	< 0,16
	5	214	429	-905	< 429	< 7,7	< 0,17

U obou čipů se při koncentraci 0,2 mol/l lehce desorbovala vrstva zlata, u koncentrace 1 a 5 mol/l se úplně desorbovala vrstva zlata a také titanu. U koncentrace 3 mol/l zůstala u obou čipů pouze vrstva titanu, jejíž pokrytí bylo nerovnoměrné. Při koncentraci 0,5 mol/l byla při použití Im-C₁₁-SH vrstva zlata lehce desorbována, při použití C₁₄H₃₂BrNS byla vrstva zlata desorbována úplně.

Desorpce vrstev zlata a titanu mohly být způsobeny tím, že oxidační činidlo bylo přidáváno přímo do roztoku s čipem, na rozdíl od experimentů s ^{201}Tl , kde byl nejprve připraven značící roztok spolu s oxidačním činidlem a teprve po několika hodinách byly prováděny experimenty s čipy.

V Tabulce č. 4 lze vidět, že nejvyšší procenta sorpce odpovídají čipům, ze kterých byly úplně desorbovány vrstvy zlata a titanu. Při předpokladu, že se ^{196m}Tl sorbovalo na samotné hlinitokřemičité sklíčko, by ovšem hodnoty sorpce měly být pro čistá sklíčka

stejně, což nejsou. Jelikož ostatní hodnoty se nacházejí pod nejmenší významnou hodnotou, nelze s jistotou prokázat ani sorpci thalia na SAMy, ani sorpci na samotná sklíčka.

2.2.2.Sorpce iridia

Vzorek iridia na sorpci byl připraven na cyklotronu U-120M ozařováním rheniového terče heliony. Sorpce probíhala z roztoků HCl o různých koncentracích obsahujících iridium připravené na cyklotronu.

Tabulka č. 5 - Procenta sorpce a plošné rozdělovací koeficienty D_c zjištěné pro sorpci ^{184}Ir (c – koncentrace kyseliny chlorovodíkové)

SAM	c [mol·l ⁻¹]	a(NV)	a(ND)	$N_{\text{std}} - N_{\text{vz}}$	výsledek	% sorpce	D_c [ml/cm ²]
Im-C ₁₁ -SH	0,2	291	583	-264	< 291	< 8,2	< 0,18
	0,5	277	555	384	384	7,0 ± 1,6	0,15 ± 0,20
	1	308	615	687	687	10,7 ± 1,6	0,24 ± 0,17
	3	259	517	322	322	4,2 ± 1,5	0,09 ± 0,08
	5	182	363	-504	< 182	< 8,9	< 0,20
C ₁₄ H ₃₂ BrNS	0,2	291	583	301	301	4,3 ± 1,7	0,09 ± 0,08
	0,5	277	555	750	750	13,7 ± 1,5	0,32 ± 0,25
	1	308	615	329	329	5,1 ± 1,6	0,11 ± 0,17
	3	259	517	-191	< 259	< 6,8	< 0,15
	5	182	363	-483	< 182	< 8,9	< 0,20

Z tabulky č. 5 lze vypočítat, že u obou druhů funkcionalizovaných čipů se povedlo prokázat sorpci ^{184}Ir na SAMy. U Im-C₁₁-SH bylo největšího procenta sorpce (10,7 %) dosaženo při koncentraci HCl rovné 1 mol/l, u C₁₄H₃₂BrNS bylo největšího procenta sorpce (13,7 %) dosaženo při koncentraci HCl rovné 0,5 mol/l. Porovnáním této tabulky s ostatními vypočítanými hodnotami sorpce u jiných nuklidů lze usoudit, že sorpce ^{184}Ir na SAMy byla ze všech experimentů nejvíce úspěšná.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

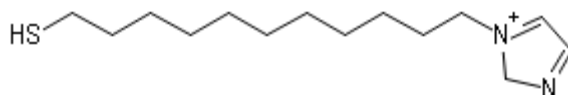
1. Použité chemikálie

V této práci byly použity následující chemikálie a materiály:

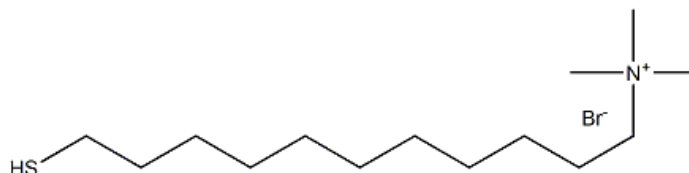
- Extrahenty
 - 1-(11-Mercaptoundecyl) imidazole – 96%, product number: 723088, CAS: 459453-56-6, Sigma-Aldrich
 - (11-Mercaptoundecyl)-N,N,N-trimethylammonium bromide – product number: 733385, CAS: 197587-43-2, Sigma-Aldrich
 - 11-Mercaptoundecylphosphonic acid – product code: FM179079, CAS: 156125-36-9, Biosynth s.r.o. Kyselina chlorovodíková – 35%, LACHEMA s. p.
- Komerční radionuklidy
 - ^{201}Tl – ^{201}Tl chloride injection, 2,3 ml, 85 MBq k 28. 2. 2024, LACOMED, spol. s r. o.
 - ^{152}Eu – Zásobní roztok radionuklidu byl pravděpodobně získán od společnosti Polatom, s koncentrací nosiče 10^{-3} mol/l. Přesná aktivita zásobního roztoku nebyla stanovena. Pro experimentální účely byl roztok připraven zředěním 12 μl zásobního roztoku s 1,25 ml kyseliny. Výsledných 500 μl vzorku vykazovalo aktivitu 15176 impulsů za minutu. Měření bylo provedeno na jednokanálovém spektrometru vybaveném studňovým NaI(Tl) detektorem za následujících podmínek: napětí 350 dílků, Gain = 256 a E = 120.
- Terčové fólie
 - Rheniová fólie – 99,99%, tloušťka 0,0125 mm, 25x25 – 50x50 mm, GoodFellow
 - Platinová fólie – 99,95%, tloušťka 0,025 mm, 25x25 – 50x50 mm, GoodFellow
 - Titanová fólie – 99,6%, tloušťka 0,025 mm, 100x100 mm, GoodFellow
 - Holmiová fólie – 99%, tloušťka 0,025 mm, 100x100 mm, GoodFellow

- Ostatní chemikálie

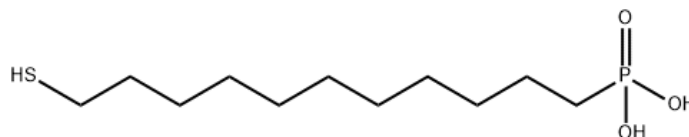
- Ethanol (potravinářský) – 96%, PENTA s. r. o.
- Peroxid vodíku – 29,0 - 32,0%, PENTA s. r. o.
- Kerosen – ≤ 100%, Sigma Aldrich
- Toluén – 870 g/1000 ml, Lachema Brno
- Benzen – 500 g/1000 ml, Lachema Brno
- 1-oktanol – ≥ 99%, CAS: 111-87-5, Sigma Aldrich
- Kyselina dusičná – 65%, Lach-Ner
- Kyselina chlorovodíková - 35%, LACHEMA s. p.
- Chloroform - ≥ 98%, CAS: 67-66-3, VWR Chemicals



Obrázek č. 9 – strukturní vzorec Im-C₁₁-SH [37]



Obrázek č. 10 – strukturní vzorec C₁₄H₃₂BrNS [38]



Obrázek č. 11 – strukturní vzorec C₁₁H₂₅O₃PS [39]

2. Přístrojová technika a pomůcky

V této práci byla použita následující přístrojová technika a pomůcky:

- Pozlacené čipy – Aluminosilicate Glass Chips (10mm x 10mm) coated with 10 nm of gold over a 2nm Titanium adhesion layer, Platypus Technologies, kat. č.: PLT-AU.0100.GC10, SVEN BioLabs s. r. o.
- Klysterovací balónek – Sanity
- UV lampa – UV Hand Lamp, typ NU-8, 254 + 356 nm, 8 Watt Tube, Herolab
- Magnetická míchačka s ohřevem – 0 - 450 °C, typ RH basic, IKA Labortechnik
- Ultrazvuková lázeň – S 60 H Elmasonic, P-Lab
- Multi Speed Vortex – MSV-3500, Grant-bio
- Centrifuga – EBA 20, Hettich, Německo
- Automatické pipety s nastavitelným objemem – Eppendorf
- Centrifugační zkumavky – Pirouet Microcentrifuge Tubes, SSIbio, USA
- Digitální spektrometr záření gama DSPEC jr 2.0 (Ortec, USA), s 45% HPGe detektorem (Ortec, USA) ovládaný emulačním softwarem mnohokanálového analyzátoru Maestro (Ortec, USA)
- Jednokanálový analyzátor Tesla NV3102 se studňovým NaI(Tl) detektorem

3. Pracovní postupy

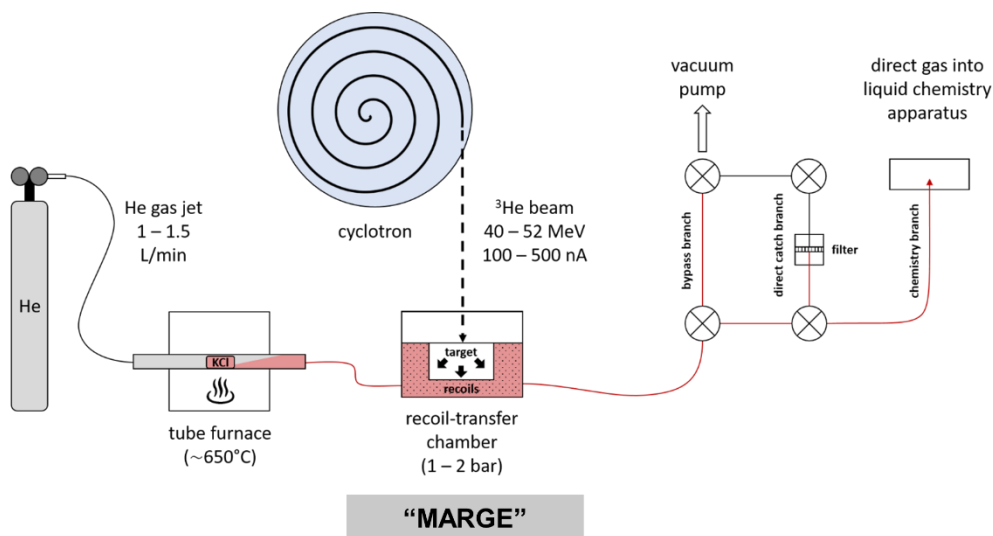
3.1. Systém a postup pro přípravu homologů SHE

Homology SHE byly vyráběny na izochronním cyklotronu U-120M v Ústavu jaderné fyziky AV ČR v Řeži následujícím postupem:

Terčové fólie, umístěné v modulárním robotickém terčovém systému s plynovou tryskou (ModulAr Robotic Gas-jet targEt system – MARGE, [40]), byly ozařovány svazkem urychlených iontů ${}^3\text{He}^+$ o energii 43 – 48 MeV a vznikající radionuklidy byly z odrazové transportní komory (Recoil Transfer Chamber – RTC) transportovány do laboratoře plynovým tryskovým transportním systémem (Gas Jet Transfer - GJT). Aerosoly byly zachyceny na filtru ze skleněných mikrovláken a posléze rozpuštěny v konkrétní vodné

fázi (HCl nebo HNO₃ o určité koncentraci, případně s přidavkem redukčního či oxidačního činidla).

Použité parametry GJT byly: nosný plyn helium, průtok 1,2 l/min. Nosný plyn byl „naočkován“ aerosoly KCl, které slouží k adsorpci a následnému účinnému transportu vznikajících radionuklidů. [41]



Obrázek č. 12 – Schéma systému pro přípravu radionuklidů [42]



Obrázek č. 13 – Aparatura pro záchyt aerosolů na filtr ze skleněných mikrovláken [43]

Radionuklidy pro studium a měření a jejich gama linky byly vybrány buď na základě předchozích publikovaných prací (v případě radioizotopů Ir a Tm), nebo experimentálně. V druhém případě byly nejprve z databází EXFOR (případně CINDA) získány dostupné excitační funkce, z nich vytipovány radionuklidy s vhodným poločasem a pro ně v databázi *Isotope Browser (IAEA Nuclear Data Section)* vyhledány kandidátní linky gama s nejvyšším výtěžkem. Pro tyto linky byly z opakovaných měření sestrojeny rozpadové křivky a z nich byly vybrány linky neovlivněné interferencí jiného radionuklidu.

3.2. Studium extrakčních vlastností alkanthiolových roztoků

3.2.1. Stanovení rozpustnosti alkanthiolů v rozpouštědlech perspektivních pro kapalinovou extrakci

Pro určení rozpustnosti alkan-thiolů bylo k určitému množství chemikálie přidáno vždy 200 μ l rozpouštědla a tato směs byla umístěna na 5 minut do ultrazvukové lázně. Pokud nedošlo k úplnému rozpuštění, byl přidán další alikvot rozpouštědla a postup byl opakován, dokud nebylo dosaženo čirého roztoku nebo dokud celkový objem přidávaného rozpouštědla nedosáhl 2 ml. Z posledního objemu rozpouštědla, při kterém nedošlo, respektive z prvního objemu, při kterém došlo k úplnému rozpuštění byly vypočteny dolní, respektive horní meze rozpustnosti.

3.2.2. Off-line extrakce

3.2.2.1. Extrakce ^{201}Tl (1+, 3+)

Do 2ml extrakční zkumavky byly odpipetovány 2 μ l značícího roztoku a 1,25 ml kyseliny chlorovodíkové o požadované koncentraci. Jako standard bylo odebráno 500 μ l a ke zbylému roztoku bylo přidáno 750 μ l 5 mM roztoku $\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{BrNS}$ v chloroformu. Ampulka byla na 15 minut umístěna na třepačku a poté byla po dobu 5 minut centrifugována. Po ukončení centrifugace bylo z každé fáze odpipetováno 500 μ l roztoku k měření. Standard i vzorky byly měřeny na jednonálovém spektrometru se studňovým detektorem $\text{NaI}(\text{Tl})$, při nastaveních: napětí – 310 dílků, Gain = 512, E = 120, integrálně, po dobu 2x 60 s.

Značící roztoky byly připraveny následujícím způsobem:

- $^{201}\text{Tl}^{1+}$: 1 ml 0,1M HCl + 100 μl zásobního roztoku ^{201}Tl + 50 μl 0,1 M Na_2SO_3 jako redukčního činidla.
- $^{201}\text{Tl}^{3+}$: 1 ml 0,1M HCl + 100 μl zásobního roztoku ^{201}Tl + 50 μl 0,1 M NaClO_2 jako oxidačního činidla.

3.2.2.2. Extrakce ^{152}Eu (z HNO_3 , z HCl)

Do 2ml extrakční zkumavky bylo odpipetováno 12 μl značícího roztoku europia a 1,25 ml kyseliny dusičné, respektive chlorovodíkové o požadované koncentraci. Jako standard bylo odebráno 500 μl a ke zbylému roztoku bylo přidáno 750 μl 30 mM roztoku $\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{PS}$ v chloroformu. Ampulka byla na 15 minut umístěna na třepačku a poté byla po dobu 5 minut centrifugována. Po ukončení centrifugace bylo z každé fáze odpipetováno 500 μl roztoku k měření. Standard i vzorky byly měřeny na jednokanálovém spektrometru se studňovým detektorem NaI(Tl), při nastaveních: napětí – 350 dílků, Gain = 256, E = 120, integrálně po dobu 2x 60 s.

3.2.2.3. Kinetika extrakce

Kinetika extrakce byla studována pro extrakci europia 11-merkaptoundecyl fosfonovou kyselinou z prostředí kyseliny dusičné a chlorovodíkové pro 6 různých dob kontaktu fází. Pracovní roztok byl připraven smícháním 52,5 μl zásobního roztoku europia s 5,25 ml kyseliny dusičné, resp. chlorovodíkové. Jako standard bylo odebráno 500 μl pracovního roztoku.

Z připravených pracovních roztoků bylo vždy postupně odebráno 6x 750 μl na extrakci. K vodné fázi bylo připipetováno 750 μl 30 mM 11-merkaptoundecyl fosfonové kyseliny v chloroformu. Jednotlivé vzorky byly extrahovány při 3500 rpm po dobu 1, 3, 5, 10, 30, 60 minut a následně byly po dobu 2 minut centrifugovány. Po ukončení centrifugace bylo z každé fáze odpipetováno 500 μl roztoku k měření. Standard i vzorky byly měřeny na studňovém detektoru 2x 60 s.

3.2.3. „On-line“ extrakce

3.2.3.1. Extrakce Hg

Pro přípravu radioizotopů rtuti byl platinový terč ozařován heliony-3 na cyklotronu U-120M po dobu 3600 sekund a vznikající radionuklidy byly zachytávány na filtru ze skleněných mikrovláken. Po ukončení náběru se filtr vyjmul a byl umístěn do kádinky. Náběry byly rozděleny na vzorky následujícím způsobem:

První filtr byl promyt 2,6 ml 10^{-4} M HNO_3 . Z roztoku se odebral 2x 1 ml do plastových scintilačních vialek. Do první vialky bylo připipetováno 0,25 ml 10^{-4} M HNO_3 , druhá vialka byla naředěna na celkový objem 1,25 ml tak, aby celková koncentrace kyseliny ve vzorku byla 10^{-3} mol/l.

Druhý filtr byl promyt 3,6 ml 0,01 M HNO_3 . Z roztoku se odebral 3x 1 ml do plastových scintilačních vialek. Do první vialky bylo připipetováno 0,25 ml 0,01 M HNO_3 , zbylé dvě vialky byly naředěny na celkový objem 1,25 ml tak, aby celkové koncentrace kyselin ve vzorcích byly 0,1 a 1 mol/l.

Z takto připravených roztoků bylo odebráno 0,5 ml jako standard, zbytek roztoků byl použit na extrakci. Vzorky se extrahovaly na vortexu s 0,75 ml 30 mM roztoku Im-C₁₁-SH v chloroformu po dobu 30 minut, poté byly po dobu 5 minut centrifugovány. Po ukončení centrifugace se z každé fáze odebralo 0,5 ml k měření.

3.2.4. Vyhodnocení extrakcí

Extrakce byly vyhodnoceny pomocí 2 parametrů: rozdělovacího koeficientu D a procenta extrakce $\%E$.

Rozdělovací koeficient D

Rozdělovací koeficient D byl vypočítán pomocí 2 rovnic:

$$D \cong \frac{I_{STD} - I_{AQ}}{I_{AQ}} \quad (11)$$

$$D \cong \frac{I_{ORG}}{I_{AQ}} \quad (12)$$

kde I_{STD} , I_{AQ} a I_{ORG} jsou četnosti impulsů standardu, vodné fáze a organické fáze, přičemž platí, že:

$$D \cong \frac{I_{STD} - I_{AQ}}{I_{AQ}} \cong \frac{I_{ORG}}{I_{AQ}} \quad (13)$$

Pokud při experimentech nedojde ke ztrátám aktivity (např. do tzv. třetí fáze), měly by být rozdělovací koeficienty získané oběma postupy shodné. Dalším možným způsobem hodnocení případných ztrát při extrakce je sledování bilance aktivity, která byla hodnocen výtěžkem aktivity vypočteným jako:

$$v = \frac{I_{org} + I_{aq}}{I_{std}} \quad (14)$$

Procento extrakce %E

Procento extrakce %E bylo vypočítáno jako:

$$\%E = \frac{100 \cdot D}{D + \frac{V_{AQ}}{V_{ORG}}} \quad (15)$$

Kde D je rozdělovací poměr, V_{AQ} a V_{ORG} jsou objemy vodné a organické fáze. Protože objemy vodné a organické fáze byly stejné, lze vztah pro procento extrakce %E zjednodušit na:

$$\%E = \frac{100 \cdot D}{D + 1} \quad (16)$$

D_{min} , D_{max}

Parametry D_{min} , resp. D_{max} se vypočítaly jako:

$$D_{min} = \frac{a_{ND}}{I_{STD}} \quad (17)$$

$$D_{max} = \frac{I_{STD}}{a_{ND}} \quad (18)$$

Kde I_{STD} je četnost impulsů standardu a a_{ND} je nejmenší dokazatelná hodnota vyjádřená vztahem (25).

3.3. Studium sorpčních vlastností SAMů

3.3.1. Příprava SAMů

3.3.1.1. Čištění pozlacených čipů

Před samotným funkcionalizováním je potřeba čipy očistit, aby se odstranily zejména organické nečistoty adsorbované na povrchu. Čištění bylo provedeno následujícím způsobem.

Pozlacený čip byl vložen do Petriho misky a na jeho povrch bylo kápnuto 4-5 kapek 30% peroxidu vodíku tak, aby peroxid pokrýval co největší plochu čipu. Následně byla Petriho miska s čipem umístěna pod UV lampu, kde se nechala při vlnové délce 254 nm ozařovat 30 minut. Po třiceti minutách byla na povrchu čipu přidána další kapka H_2O_2 a čip byl opět na 30 minut ozařován pod UV lampou. Poté byl očištěný čip pomocí Pasteurovy pipety opláchnut deoxygenovaným ethanolem a byl usušen proudem vzduchu z klysterovacího balónku.

Příprava deoxygenovaného ethanolu

Ethanol o potravinářské kvalitě se umístil na plotýnku, po dosažení bodu varu se nechal mírným varem vařit 15 minut.

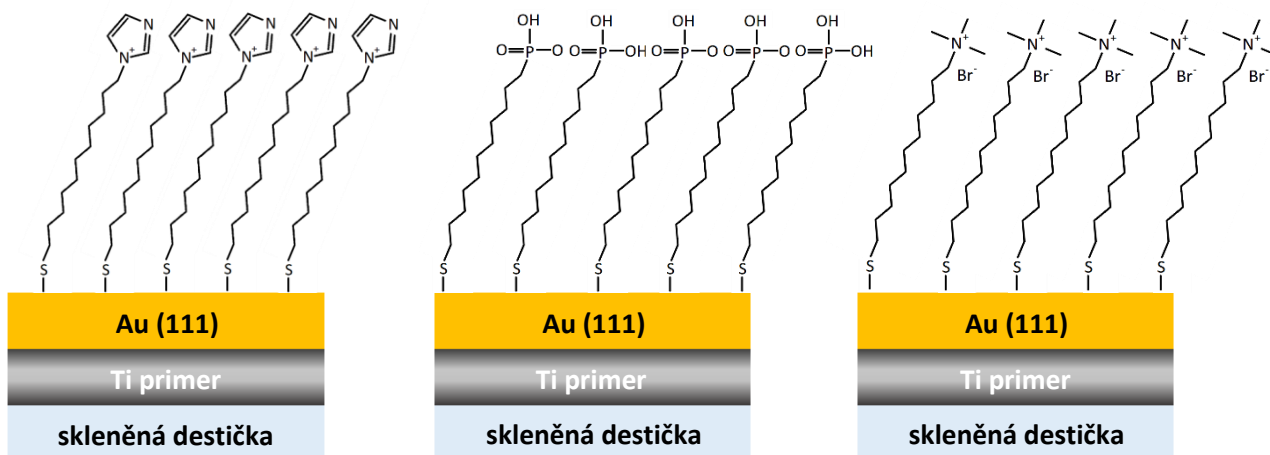
3.3.1.2. Příprava roztoků $1m-C_{11}-SH$, $C_{14}H_{32}BrNS$, $C_{11}H_{25}O_3PS$ pro přípravu SAMů

Všechny chemikálie byly skladovány v chladničce. Po vyjmutí z chladničky se 1-(11-merkaptoundecyl)imidazol nechal stát při laboratorní teplotě, dokud se nezměnil na homogenní viskózní kapalinu, (11-merkaptoundecyl)-N,N,N-trimethylammonium bromid a 11-merkaptoundecyl fosfonovou kyselinu bylo možné rovnou navázat.

Pro přípravu roztoků o koncentraci 5 mmol/l se navážilo potřebné množství chemikálie, které bylo smícháno s požadovaným množstvím deoxygenovaného ethanolu, a roztok byl důkladně promíchán.

S čipy bylo manipulováno plastovou pinzetou nebo pinzetou, jejíž konce byly obaleny teflonovou páskou. Očištěný čip se umístil na dno 20 ml skleněné scintilační vialky. K úplnému pokrytí čipu se přidaly 3 ml připraveného roztoku thiolu. Vialka byla uzavřena

víčkem a pro ochranu před světlem byla obalena hliníkovou fólií. Čip byl v roztoku ponořen po dobu 21 hodin. Následující den se vyjmul z vialky a byl promyt přibližně 5 ml deoxygenovaného ethanolu. Zbylé kapičky ethanolu byly odfouknuty proudem vzduchu z klysterovacího balónku. Čipy s čerstvě připravenými monovrstvami byly analyzovány tentýž den.



Obrázek č. 14 - schéma vytvořených SAMů

3.3.2. Charakterizace SAMů

Povrchy SAMů byly analyzovány elipsometrickou metodou a XPS na Ústavu makromolekulární chemie Akademie věd ČR. Konkrétně se jednalo o *rotační kompenzátorový spektroskopický elipsometr M-2000X* od společnosti *J. A. Woollam* a o *XPS spektrometr K-Alpha⁺* od společnosti *ThermoFisher Scientific, UK*. Data z elipsometrie byla vyhodnocena pomocí programu *CompleteEASE*, data z XPS byla vyhodnocena pomocí programu *Thermo Advantage*.

3.3.3. Studium záchytu vybraných radionuklidů SAMy

Z roztoků získaných vymytím ze sklovláknitých filtrů postupem popsáním níže u jednotlivých radionuklidů byl vždy odebrán 1 ml jako standard a zbytek z roztoků byl použit na sorpci na funkcionalizovaných destičkách. Čipy funkcionalizované příslušným alkan-thiolem byly umístěny do kontaktních ampulek, zality 2 ml roztoku a umístěny na třepačku. Ampulky s roztoky a čipy se nechaly třepat při 300 rpm po dobu jedné hodiny.

Po ukončení třepání se z roztoku nad čipy odpipetoval 1 ml k měření. Čipy byly opláchnuty ethanolem, usušeny balónkem, umístěny do plastových uzavíratelných sáčků a měřeny přímo na čele HPGe detektoru funkcionalizovanou stranou dolů.

3.3.3.1. Sorpce iridia

Rheniový terč byl ozařován heliony-3 na cyklotronu U-120M po dobu 2200 sekund. Po ukončení náběru se vyjmul filtr ze skleněných mikrovláken a byl umístěn do kádinky. Škála koncentrací (0,2, 1, 3, 5 mol/l) byla rozdělena na dva náběry. Jeden náběr byl rozdělen na 2 vzorky (2 koncentrace) následujícím způsobem:

Filtr promyt 5x 0,5 ml HCl o nižší koncentraci z dvojice (0,2 nebo 3 mol/l). Z roztoku se odebral 2x 1 ml do plastových scintilačních vialek. Do první vialky byly připipetovány 2 ml HCl o nižší koncentraci z dvojice (0,2 nebo 3 mol/l) a druhá vialka byla naředěna na celkový objem 3 ml tak, aby celková koncentrace kyseliny v roztoku odpovídala vyšší koncentraci z dvojice (1 nebo 5 mol/l). Z takto připravených roztoků byl odebrán 1 ml jako standard a zbytek z roztoků byl použit na sorpci na destičkách funkcionalizovaných $C_{11}H_{25}O_3PS$.

3.3.3.2. Sorpce chromu

Volba chromu pro studium byla inspirována článkem [18], přičemž záměrem bylo studovat jeho sorpční vlastnosti během on-line experimentů. Vzhledem k tomu, že zmíněný článek pracoval s ionty Cr(III), bylo potřeba vybrat vhodné redukční činidlo. Ačkoli v článku [44] je navrženo několik metod redukce chromu, pro účely tohoto experimentu byl jako redukční činidlo zvolen peroxid vodíku. Jeho redukční schopnost před zahájením vlastního experimentu ověřena prostřednictvím redukce chromanu.

Titanový terč byl ozařován heliony-3 na cyklotronu U-120M po dobu 3300 a 2700 sekund. Po ukončení náběru se vyjmul filtr ze skleněných mikrovláken a byl umístěn do kádinky. Náběry byly rozděleny na vzorky následujícím způsobem:

Filtr z prvního náběru byl promyt 5x 0,5 ml 0,01 M HCl. Z roztoku se odebral 2x 1 ml do plastových scintilačních vialek, poté k nim byly připipetovány 2 ml 0,01 M HCl. Ke druhé

vialce bylo přidáno požadované množství octanu sodného, aby jeho koncentrace v celkovém objemu 3 ml byla 0,2 mol/l.

Filtr z druhého náběru byl promyt 4x 1 ml 0,01 M HCl. Z roztoku se odebral 1 ml do plastové scintilační vialky, k roztoku byly připipetovány 2 ml 0,01 M HCl a přidán octan sodný, aby jeho výsledná koncentrace v roztoku byla 0,2 mol/l. Ke zbylým 2 ml promytého radioaktivního roztoku se přidaly 3 kapky peroxidu vodíku a roztok se nechal 5 minut ustálit. Poté se z roztoku odebral 2x 1 ml do plastových scintilačních vialek, byly k nim připetovány 2 ml 0,01 M HCl a do jedné z nich přidán octan sodný jako v předchozích případech. Z takto připravených roztoků byl odebrán 1 ml jako standard a zbytek z roztoků byl použit na sorpci na destičkách funkcionalizovaných $C_{11}H_{25}O_3PS$.

3.3.3.3. Sorpce rtuti

Platinový terč byl ozařován heliony-3 na cyklotronu U-120M po dobu 3600 sekund. Po ukončení náběru se vyjmul filtr ze skleněných mikrovláken a byl umístěn do kádinky. Náběry byly rozděleny na vzorky následujícím způsobem:

První filtr byl promyt 6,6 ml 0,01 M HNO_3 . Z roztoku se odebraly 3x 2 ml do plastových scintilačních vialek. Do první vialky byl připipetován 1 ml 0,01 M HNO_3 , zbylé dvě vialky byly naředěny na celkový objem 3 ml tak, aby celková koncentrace kyseliny ve vzorcích byla 0,1 mol/l.

Druhý filtr byl promyt 6,6 ml 0,1 M HNO_3 . Z roztoku se odebraly 3x 2 ml do plastových scintilačních vialek. Do dvou vialek byl připipetován 1 ml 0,1 M HNO_3 , zbylá vialka byla naředěna na celkový objem 3 ml tak, aby celková koncentrace kyseliny ve vzorku byla 1 mol/l. Z takto připravených roztoků byl odebrán 1 ml jako standard a zbytek z roztoků byl použit na sorpci na destičkách funkcionalizovaných $Im-C_{11}-SH$ a na slepé (nefunkcionalizované) destičce.

3.3.3.4. Sorpce thulia

Holmiový terč byl ozařován heliony-3 na cyklotronu U-120M po dobu 3600 nebo 2700 sekund. Po ukončení náběru se vyjmul filtr ze skleněných mikrovláken a byl umístěn do kádinky. Jeden náběr byl rozdělen na vzorky následujícím způsobem:

První filtr byl promyt 6,6 ml 0,01 M HCl. Z roztoku se odebraly 3x 2 ml do plastových scintilačních vialek. Do první vialky byl připipetován 1 ml 0,01 M HCl, zbylé dvě vialky byly naředěny na celkový objem 3 ml tak, aby celková koncentrace kyselin ve vzorcích byla 0,1 mol/l.

Druhý filtr byl promyt 6,6 ml 0,1 M HCl. Z roztoku se odebraly 3x 2 ml do plastových scintilačních vialek. Do dvou vialek byl připipetován 1 ml 0,1 M HCl, zbylá vialka byla naředěna na celkový objem 3 ml tak, aby celková koncentrace kyseliny ve vzorku byla 1 mol/l. Z takto připravených roztoků byl odebrán 1 ml jako standard a zbytek z roztoků byl použit na sorpci na destičkách funkcionalizovaných C₁₁H₂₅O₃PS a na slepé destičce.

3.3.4. Vyhodnocení sorpcí

Sorpce byly vyhodnoceny pomocí 3 parametrů: plošného rozdělovacího koeficientu, procenta sorpce a rovnovážné plošné koncentrace na SAMech.

Plošný rozdělovací koeficient D_c

Plošný rozdělovací koeficient byl odvozen ze vztahu pro hmotnostní rozdělovací koeficient D_g .

$$D_g = \frac{A_0 - A}{A} \cdot \frac{V}{m} \quad [ml/g] \quad (19)$$

Kde D_g je hmotnostní rozdělovací koeficient, A_0 je aktivita roztoku před kontaktem s čipy, A je aktivita roztoku po kontaktu s čipy, V je objem [ml] tohoto roztoku a m je navážka [g] materiálu. [24]

Úpravou D_g byl získán vztah na plošný rozdělovací koeficient D_c .

$$D_g = \frac{A_0 - A}{A} \cdot \frac{V}{m} \quad [ml/g] \quad \Rightarrow \quad D_c = \frac{A_0 - A}{A} \cdot \frac{V}{S} \quad [ml/cm^2] \quad (20)$$

Kde D_c je plošný rozdělovací koeficient, A_0 je aktivita roztoku před kontaktem s čipy, A je aktivita roztoku po kontaktu s čipy, V je objem [ml] tohoto roztoku a S je plocha čipu [cm²].

Procento sorpce

Procento sorpce bylo vypočítáno buď z úbytku aktivity v roztoku vzorku oproti standardu.

$$\% \text{ sorpce} = 100 - \frac{I_{VZ} \cdot 100}{I_{STD}} = \frac{I_{SAM} \cdot 100}{I_{STD}} \quad [\%] \quad (21,22)$$

Kde I_{STD} je aktivita standardu, I_{VZ} je aktivita vzorku a I_{SAM} je aktivita čipu.

Alternativně bylo procento sorpce v některých případech vypočteno i přímo z relativní aktivity SAMů po kontaktu se vzorkem.

3.4. Stanovení nejistot získaných hodnot

Pro každý naměřený standard byla spočítána nejmenší významná a_{NV} a nejmenší dokazatelná a_{ND} hodnota jako:

$$a_{NV} = 2,33 \cdot \sigma_{I_{STD}} = 2,33 \cdot \sqrt{N_{STD}} \quad (23, 24)$$

$$a_{ND} = 2 \cdot a_{NV} \quad (25)$$

Kde $\sigma_{I_{STD}}$ je odchylka četnosti impulsů standardu a $\sqrt{N_{STD}} = \sigma_{N_{STD}}$ je odchylka počtu impulsů standardu.

- Pokud byl rozdíl $N_{STD} - N_{VZ}$, resp. $I_{STD} - I_{VZ}$ větší než a_{NV} , počítaly se parametry běžným způsobem.
- Pokud byl rozdíl $N_{STD} - N_{VZ}$, resp. $I_{STD} - I_{VZ}$ menší než a_{NV} , vyhodnocení bylo provedeno pro nejmenší dokazatelnou aktivitu jako:

$$I_{ND} = I_{STD} - a_{ND}, \quad \text{resp.} \quad N_{ND} = N_{STD} - a_{ND}. \quad (26, 27)$$

Kde I_{ND} a N_{ND} ve výpočtech sorpcí nahradilo naměřenou aktivitu vzorku.

Výsledné hodnoty byly následně uvedeny jako menší než nejnižší dokazatelné.

Výpočet odchylek parametrů

Všechny nejistoty byly odvozeny pouze ze statistického charakteru měření ionizujícího záření. Odchylky vypočítaných parametrů byly udány pomocí Gaussova zákona o šíření chyb.

VÝSLEDKY A DISKUZE

1. Příprava radionuklidů

Při používaných energiích 43 – 47,75 MeV lze na použitých terčovách foliích očekávat průběh těchto jaderných reakcí:

- $^{187}\text{Re}(^3\text{He},3-6\text{n})^{184-187}\text{Ir}$
- $^{185}\text{Re}(^3\text{He},3-6\text{n})^{182-185}\text{Ir}$
- $^{\text{nat}}\text{Ti}(^3\text{He},3-6\text{n})^{47-51}\text{Cr}$
- $^{165}\text{Ho}(^3\text{He},3-6\text{n})^{162-165}\text{Tm}$
- $^{\text{nat}}\text{Pt}(^3\text{He},3-6\text{n})^{195,197}\text{Hg}$

Izotopy Ir a Tm a jejich gama linky pro studium a měření byly vybrány na základě předchozích prací. Pro ostatní izotopy byly pro gama linky s vysokým výtěžkem sestrojeny rozpadové křivky a z nich byly pro měření vybrány izotopy a linky neovlivněné interferencemi.

Tabulka č. 6 – vlastnosti vybraných izotopů ^{184}Ir , ^{165}Tm , ^{49}Cr ¹

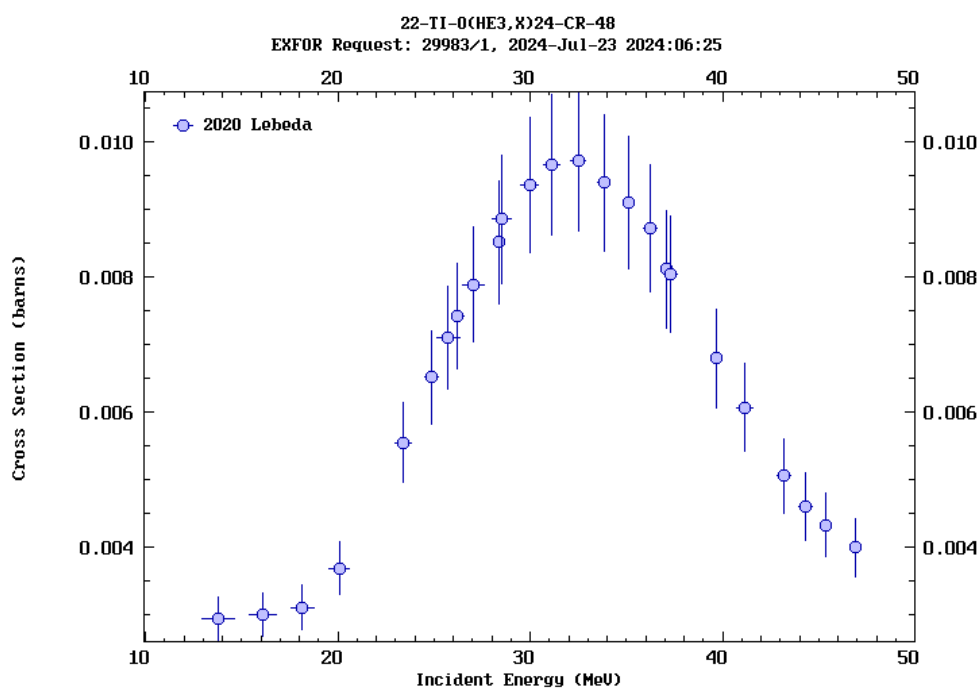
Izotop	Typ přeměny	Poločas rozpadu	Vybraná linka [keV]	Výtěžek [%]
^{184}Ir	100% EZ β^+	3,09 h	263,98	64,4
^{165}Tm	100% EZ β^+	30,06 h	242,917	35,5
^{49}Cr	100% EZ β^+	42,3 min	152,928	30,3

¹ Data z mobilní aplikace *Isotope Browser*, Nuclear Data Section od společnosti IAEA

1.1. Radioizotopy chromu

Izotopy Cr byly připravovány poprvé na novém terči, takže bylo potřeba srovnat výtěžky jednotlivých izotopů pomocí excitačních funkcí. Z excitačních funkcí byl vybrán vhodný izotop s vhodným poločasem rozpadu (ani krátký, ani příliš dlouhý) a linkou záření gama k měření tak, aby nebyla zatížena interferencí a měla dostatečně vysoký výtěžek.

Excitační funkce byla vygenerována na webu Experimental Nuclear Reaction Data (EXFOR). V EXFORu byly uvedené pouze reakce vedoucí na izotopy ^{48}Cr a ^{51}Cr . Protože izotop ^{51}Cr má gama linku s malým výtěžkem, uvádím pouze excitační funkci pro reakci vedoucí na ^{48}Cr .



Graf č. 4 – Excitační funkce pro reakci $^{22}\text{Ti}(^3\text{He}, xn)^{48}\text{Cr}$ [45]

V naměřeném spektru se kromě píků náležících ^{48}Cr objevily i píky náležící izotopu ^{49}Cr .

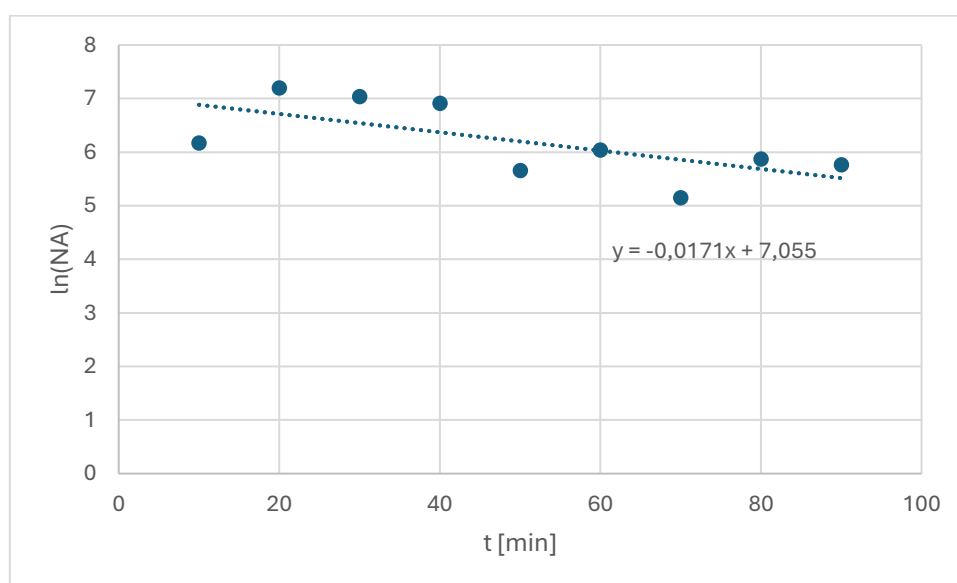


Obrázek č. 15 – Spektrum nejaktivnějšího vzorku Cr

Tabulka č. 7 – Vlastnosti vznikajících izotopů Cr

izotop	Typ přeměny	poločas rozpadu	Nejvýznamnější gamma linky [keV]	Výtěžek [%]
^{48}Cr	100 % EZ β^+	21,56 h	308,24	100
			112,31	96
^{49}Cr	100 % EZ β^+	42,3 min	90,639	53,2
			152,928	30,3

Rozpadové křivky byly sestrojeny pro energie 90,639 keV a 152,928 keV. Bez interference byla pouze linka 152,928 keV, proto byla vybrána pro vyhodnocení naměřených dat.

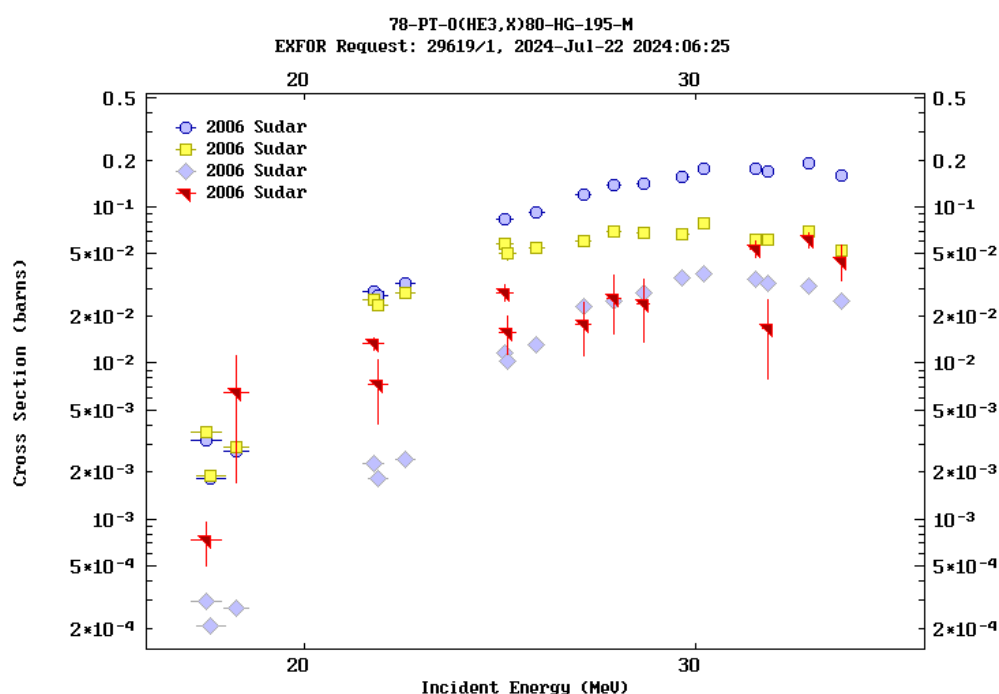


Graf č. 5 – Rozpadová křivka ^{49}Cr pro linku 152,928 keV

1.2. Radioizotopy rtuti

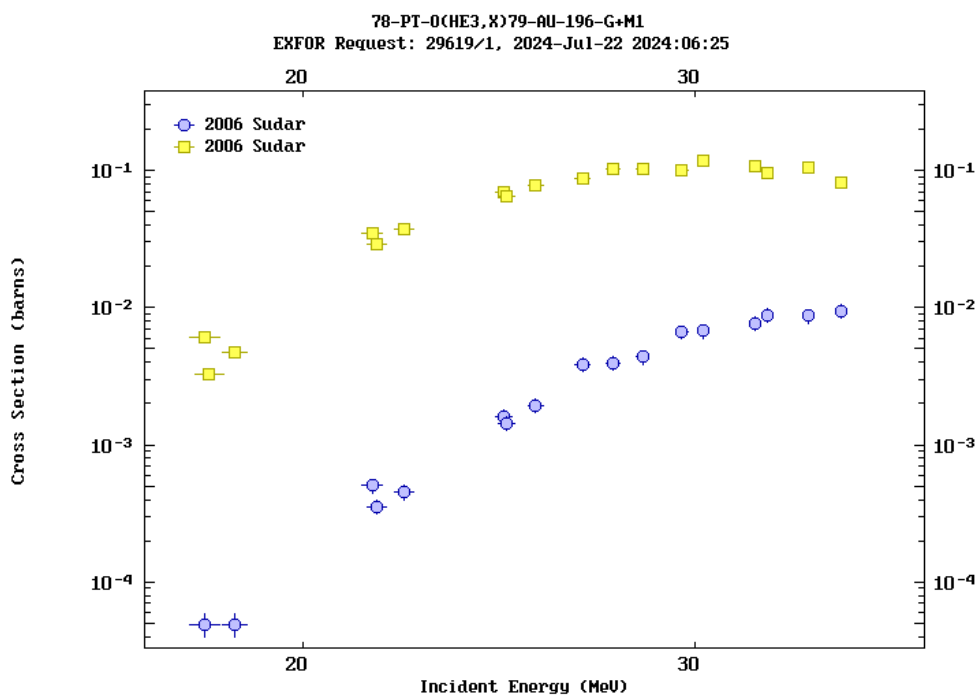
Podobně jako u přípravy izotopů Cr bylo i v tomto případě nejprve potřeba zjistit výtěžky jednotlivých izotopů z publikovaných excitačních funkcí a vybrat vhodný izotop s vhodným poločasem rozpadu (ani krátký, ani příliš dlouhý) a linkou záření gama k měření tak, aby nebyla zatížena interferencí a měla dostatečně vysoký výtěžek.

Excitační funkce byla vygenerována on-line z databáze Experimental Nuclear Reaction Data (EXFOR). Kromě požadovaných izotopů rtuti vznikají v reakci platinového terče s ^3He při stejných podmínkách i izotopy zlata, proto uvádím obě excitační funkce.



Obrázek č. 16 – Excitační funkce pro vznik izotopů rtuti

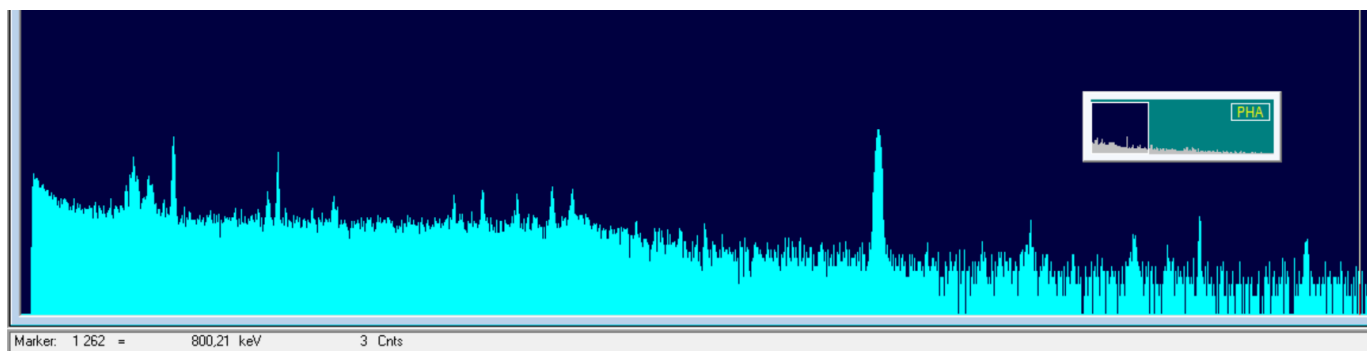
kolečka: 78-PT-0(HE3,X)80-HG-195-M, čtverečky: 78-PT-0(HE3,X)80-HG-195-G,
kosočtverečky: 78-PT-0(HE3,X)80-HG-197-M, trojúhelníčky: 78-PT-0(HE3,X)80-HG-197-G



Obrázek č. 17 – Excitační funkce pro vznik izotopů zlata
modře: 78-PT-0(HE3,X)79-AU-196-M2, žlutě: 78-PT-0(HE3,X)79-AU-196-G+M1

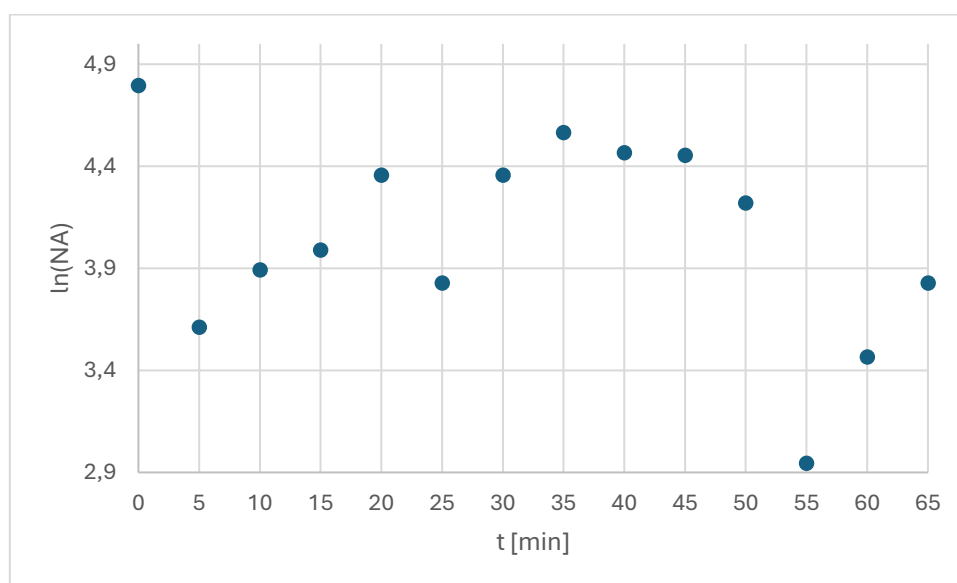
Tabulka č. 8 – Vlastnosti vznikajících izotopů Hg a Au

izotop	typ přeměny	poločas	gama linka [keV]	Výtěžek [%]
^{192}Hg	100% EZ	4,85 h	274,8	52
^{193}Hg	100% EZ β^+	3,80 h	381,60	15
			186,56	15,0
$^{195\text{m}}\text{Hg}$	54,2% IP 45,8% EZ β^+	41,6 h	261,75	31
^{197}Hg	100% EZ	64,14 h	77,351	18,7
$^{197\text{m}}\text{Hg}$	91,4% IP 8,6% EZ	23,8 h	133,98	33,5
^{196}Au	93,0% EZ β^+ 7,0% β^-	6,1669 d	355,73	87
			333,03	22,9
$^{196\text{m}2}\text{Au}$	100% IP	9,6 h	147,81	43,5
			188,27	30



Obrázek č. 18 – Spektrum neaktivnějšího vzorku do 800 keV

Vzhledem ke kombinaci očekávaných výtěžků a poločasů produktů bylo možno z izotopů rtuti ve spektru očekávat hlavně píky ^{192}Hg , ^{193}Hg a $^{195\text{m}}\text{Hg}$, proto byly sestrojeny rozpadové křivky pro jejich hlavní linky. Měření bohužel ukázalo, že žádná z nich není bez interferencí, takže záchyt Hg v provedených experimentech nebyl vyhodnocován. Na Grafu č. 6 je zobrazena rozpadová křivka pro ^{192}Hg (linka 274,8 keV).



Graf č. 6 – Rozpadová křivka pro ^{192}Hg (linka 274,8 keV)

2. Studium extrakčních vlastností alkanthiolů

2.1. Stanovení rozpustnosti

Přibližné rozpustnosti obou alkan-thiolů v rozpouštědlech perspektivních pro kapalinovou extrakci jsou zobrazeny v Tabulce č. 9. 11-merkaptoundecyl fosfonová kyselina ($C_{11}H_{25}O_3PS$) se dobře rozpouští téměř ve všech použitých rozpouštědlech, nerozpustila se jen v kerosenu. (11-merkaptoundecyl)-N,N,N-trimethylammonium bromid ($C_{14}H_{32}BrNS$) se oproti předešlé chemikálii rozpouštěl hůře, kromě kerosenu se nerozpustil ani v toluenu, špatně se rozpouštěl též v benzenu (rozpustnost 3 - 3,34 $mmol \cdot l^{-1}$). Shodných hodnot rozpustností větších než 30 mM pro oba alkan-thioly bylo dosaženo pro chloroform a 1-oktanol.

Tabulka č. 9 – Přibližné rozpustnosti $C_{11}H_{25}O_3PS$ a $C_{14}H_{32}BrNS$

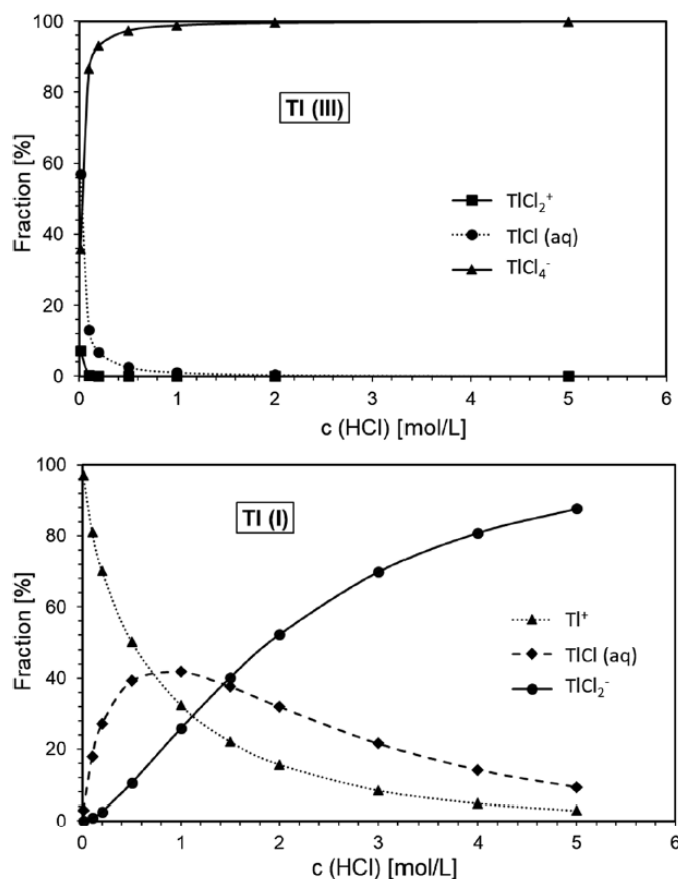
rozpouštědlo	rozpustnost [$mmol \cdot l^{-1}$]	
	$C_{11}H_{25}O_3PS$	$C_{14}H_{32}BrNS$
kerosen	< 3,15	< 3
chloroform	> 30	> 30
toluen	> 30	< 3
benzen	> 30	3 - 3,34
1-oktanol	> 30	> 30

2.2. Off-line extrakce

2.2.1. Extrakce thalia

Extrakce thalia (11-merkaptoundecyl)-N,N,N-trimethylammonium bromidem byly studovány s použitím izotopu $^{201}Tl^{1+}$ a $^{201}Tl^{3+}$. Důvod výběru tohoto izotopu byl předpoklad, že $C_{14}H_{32}BrNS$ se chová obdobně jako kvartérní aminy (např. Aliquat), a bude extrahovat anionty.

Protože Tl^{1+} v prostředí zředěné HCl anionty netvoří, nemělo by se na rozdíl od Tl^{3+} extrahovat a systém by tedy měl umožnit rozlišení, případně vzájemnou separaci, Tl^{1+} a Tl^{3+} . Závislost zastoupení specií Tl^{1+} a Tl^{3+} v závislosti na koncentraci HCl je zobrazena na Obrázku č. 19.



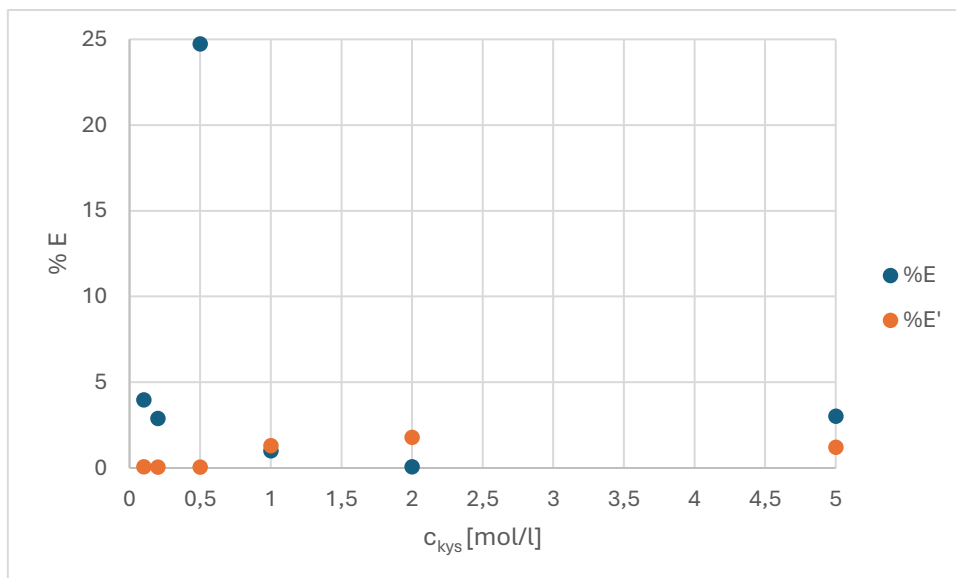
Obrázek č. 19 – Závislost množství Tl^{1+} a Tl^{3+} na koncentraci HCl [46]

2.2.1.1. Extrakce $^{201}Tl^{1+}$

Tabulka č. 10 – Vypočítané hodnoty rozdělovacích koeficientů D (mL/g) a procent extrakce $\%E$, $\%E'$ $^{201}Tl^{1+}$ (11-merkaptoundecyl)-N,N,N-trimethylammonium bromidem z prostředí HCl

c_{kys} [mol·l ⁻¹]	D_{min}	D_{max}	D	σ_D	$\%E$	σ_E	D'	$\sigma_{D'}$	$\%E'$	$\sigma_{E'}$	výtěžek [%]
0,1	0,001	1245	< 0,001	x	0,079	x	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$6,9 \cdot 10^{-3}$	3,97	0,66	96,1
0,2	0,001	1732	< 0,001	x	0,056	x	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$5,7 \cdot 10^{-3}$	2,89	0,56	97,2
0,5	0,001	1576	$4,9 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-4}$	0,057	0,081	0,3	$7,5 \cdot 10^{-3}$	24,74	0,58	75,6
1	$4,9 \cdot 10^{-4}$	2051	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$6,1 \cdot 10^{-4}$	1,310	0,060	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$	1,01	0,52	100,3
2	0,001	1495	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$8,1 \cdot 10^{-4}$	1,789	0,079	< 0,001	x	0,06	x	104,9
5	0,001	1491	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	1,217	0,077	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-3}$	3,02	0,60	98,2

D – vypočteno ze vztahu (12); D' - vypočteno ze vztahu (11)



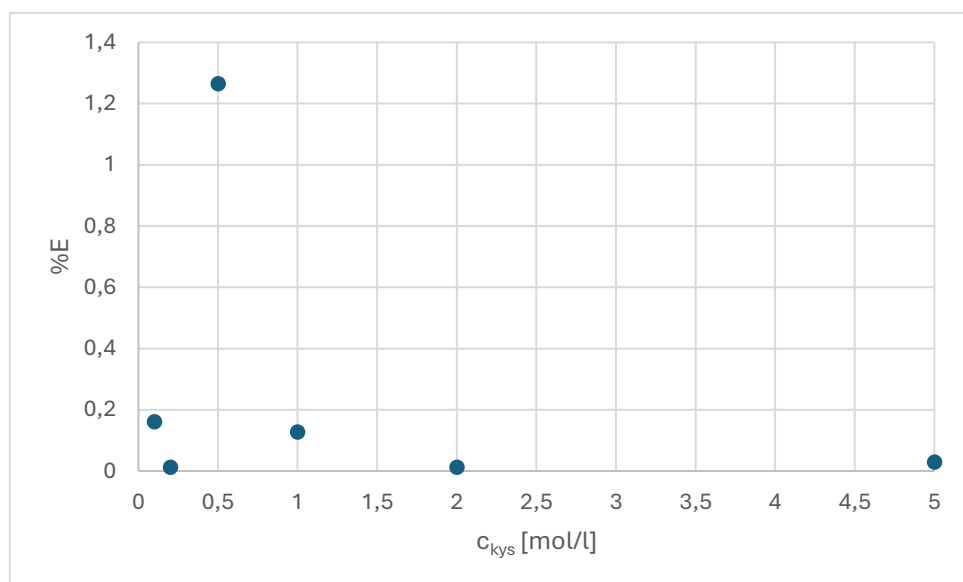
Graf č. 7 – Závislost procenta extrakce izotopu $^{201}\text{Tl}^{1+}$ na koncentraci HCl

Lze konstatovat, že byl potvrzen předpoklad, že se $^{201}\text{Tl}^{1+}$ v prostředí HCl (11-merkaptoundecyl)-N,N,N-trimethylammonium bromidem neextrahuje. Na grafu č. 7 lze také pozorovat větší či menší odlišnost hodnot %E a %E'. Odlišnost těchto hodnot může být způsobena tvorbou třetí fáze a ztrátami aktivity do ní (nebo jinou cestou). Tyto ztráty lze nejlépe ocenit vyhodnocením bilance aktivity v experimentu – výtěžkem aktivity ve vodné a organické fázi dohromady. Proto budou další výsledky uvedeny jen pro procento extrakce vypočítané pomocí D' – tedy z poměru aktivit organické a vodné fáze. Zároveň bude vždy uváděn výtěžek aktivity (%).

2.2.1.2. Extrakce $^{201}\text{Tl}^{3+}$

Tabulka č. 11 – Vypočítané hodnoty rozdělovacích koeficientů D (ml/g) a procent extrakce $\%E$ $^{201}\text{Tl}^{3+}$ (11-merkaptoundecyl)-N,N,N-trimethylammonium bromidem z prostředí HCl

c_{kys} [mol·l ⁻¹]	D_{min}	D_{max}	D	σ_D	$\%E$	σ_E	Výtěžek [%]
0,1	$5,7 \cdot 10^{-5}$	17431	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,161	0,025	99,4
0,2	$6,0 \cdot 10^{-5}$	16785	$< 1,3 \cdot 10^{-4}$	x	$< 0,013$	x	96,4
0,5	$5,2 \cdot 10^{-5}$	19099	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	1,265	0,034	99,5
1	$6,2 \cdot 10^{-5}$	16163	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	0,128	0,027	96,6
2	$6,1 \cdot 10^{-5}$	16355	$< 1,271 \cdot 10^{-4}$	x	$< 0,013$	x	97,9
5	$6,0 \cdot 10^{-5}$	16715	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,030	0,025	97,3



Graf č. 8 - Závislost procenta extrakce izotopu $^{201}\text{Tl}^{3+}$ na koncentraci HCl

Z vypočtených hodnot procenta extrakce lze pozorovat, že se izotop $^{201}\text{Tl}^{3+}$ v prostředí HCl neextrahuje. Toto zjištění je v rozporu s očekávanými výsledky, tudíž lze konstatovat, že předpoklad chování (11-merkaptoundecyl)-N,N,N-trimethylammonium bromidu jako kvartérního aminu se nepotvrdil.

2.2.2. Extrakce europia

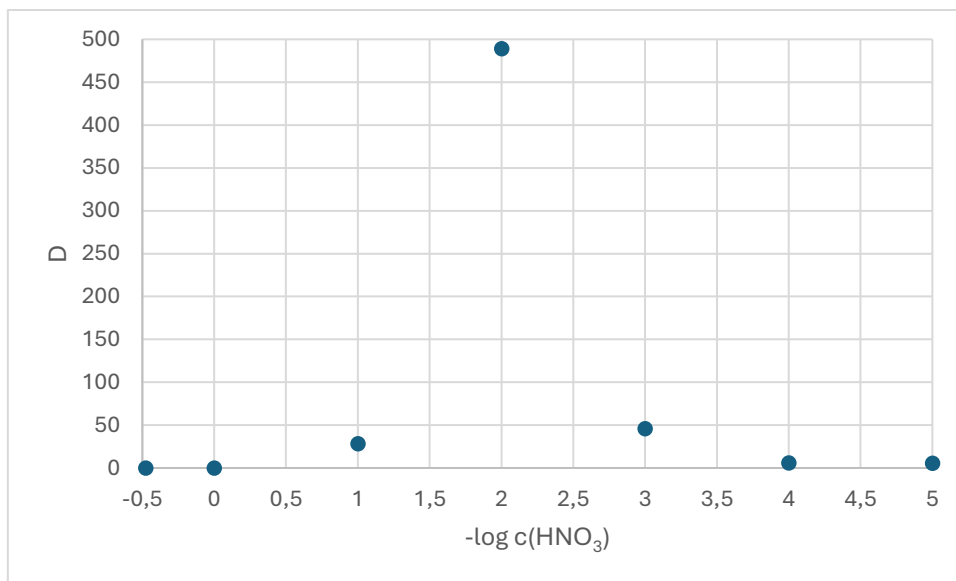
Extrakce europia 11-merkaptoundecyl fosfonovou kyselinou byla studována s použitím izotopu ^{152}Eu v prostředí HNO_3 a HCl .

Tabulka č. 12 - Vypočítané hodnoty rozdělovacích koeficientů D (ml/g) a procent extrakce $\%E$ ^{152}Eu 11-merkaptoundecyl fosfonovou kyselinou z prostředí HNO_3

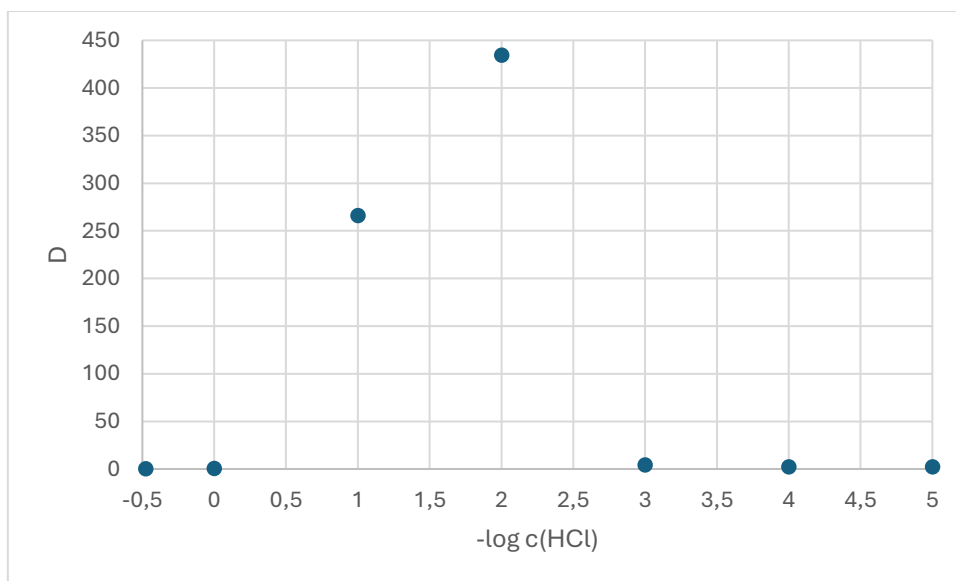
$c(\text{HNO}_3)$ [mol·l ⁻¹]	D_{\min}	D_{\max}	D	σ_D	$\%E$	σ_E	Výtěžek [%]
10^{-5}	0,002	475	5,78	0,11	85,3	2,1	99,1
10^{-4}	0,002	508	6,04	0,12	85,8	2,2	91,1
10^{-3}	0,002	510	45,9	3,1	97,9	9,3	99,7
10^{-2}	0,002	503	489	88	≈ 100	25	97,4
10^{-1}	0,002	505	28,5	1,3	≈ 100	6,3	99,6
1	0,002	566	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,32	0,14	94,8
3	0,002	490	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	0,210	0,038	97,2

Tabulka č. 13 - Vypočítané hodnoty rozdělovacích koeficientů D (ml/g) a procent extrakce $\%E$ ^{152}Eu 11-merkaptoundecyl fosfonovou kyselinou z prostředí HCl

$c(\text{HCl})$ [mol·l ⁻¹]	D_{\min}	D_{\max}	D	σ_D	$\%E$	σ_E	Výtěžek [%]
10^{-5}	0,002	512	2,148	0,031	68,2	1,2	84,4
10^{-4}	0,002	583	2,149	0,029	68,2	1,1	81,5
10^{-3}	0,002	546	4,074	0,066	80,3	1,7	87,6
10^{-2}	0,002	548	434	78	≈ 100	25	81,2
10^{-1}	0,002	585	266	27	≈ 100	14	83,7
1	0,002	557	0,3571	0,0050	26,31	0,38	91,5
3	0,002	617	0,0059	0,0011	0,59	0,11	96,7

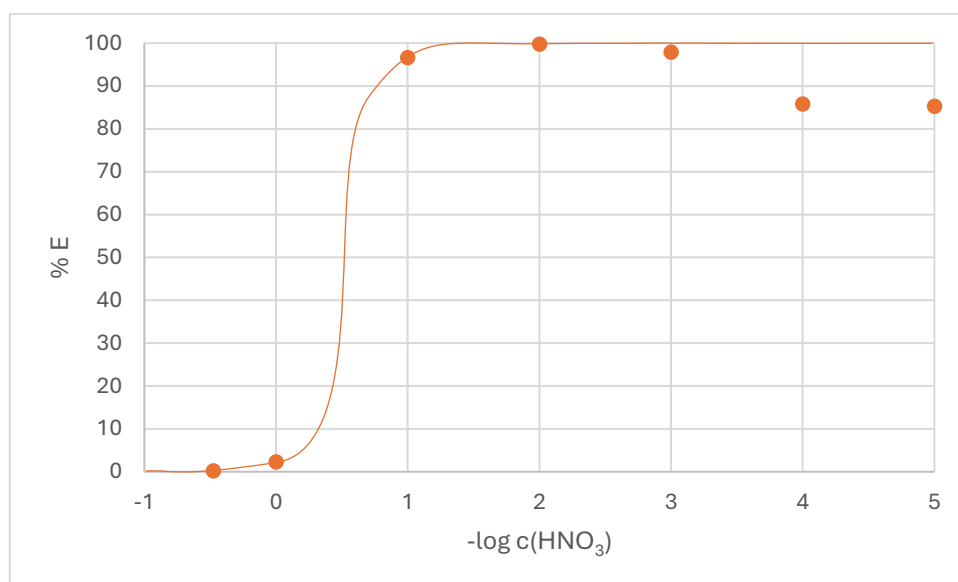


Graf č. 9 - Závislost rozdělovacího poměru izotopu ^{152}Eu na záporném logaritmu koncentrace HNO_3

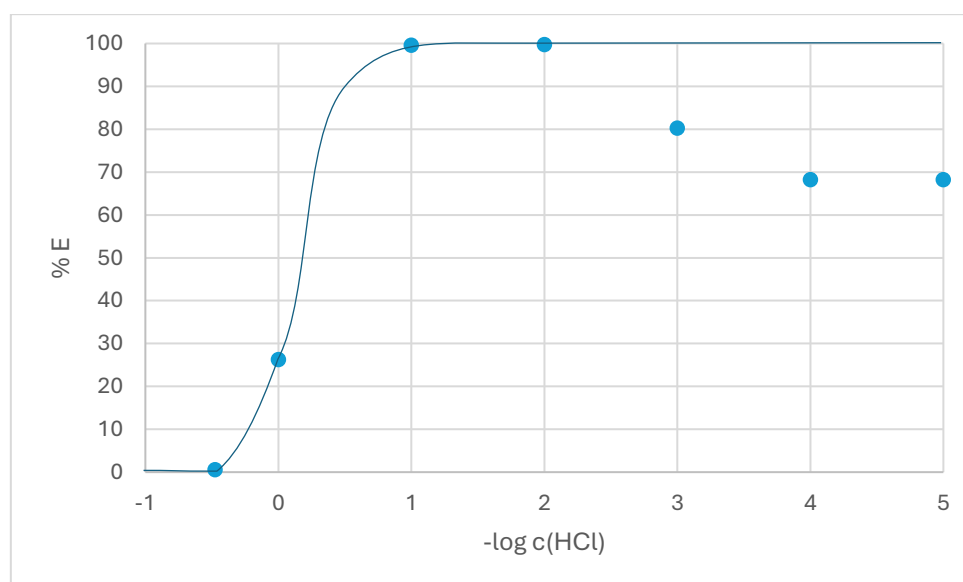


Graf č. 10 – Závislost rozdělovacího poměru izotopu ^{152}Eu na záporném logaritmu koncentrace HCl

Lze očekávat, že 11-merkaptoundecyl fosfonová kyselina je chelátotvorné činidlo, proto se vyhodnotila i závislost procenta extrakce na záporném logaritmu koncentrace kyselin. Protože na těchto závislostech uvedených v Grafech č. 11 a 12 lze pozorovat, že se prakticky jedná o klasické S-křivky, se potvrdil předpoklad o chelátotvorném chování.



Graf č. 11 – Závislost procenta extrakce na záporném logaritmu koncentrace HNO_3



Graf č. 12 - Závislost procenta extrakce na záporném logaritmu koncentrace HCl

Nejvyšších hodnot procenta extrakce (> 90 %) je u HNO₃ dosaženo při koncentracích 10⁻³ – 10⁻¹ mol/l, u HCl při koncentracích 10⁻² – 10⁻¹ mol/l. Na grafech lze při vyšších koncentracích kyseliny pozorovat pokles procenta extrakce, tento pokles je výraznější u HCl. Důvod tohoto poklesu není jasný.

2.2.3. Kinetika extrakce

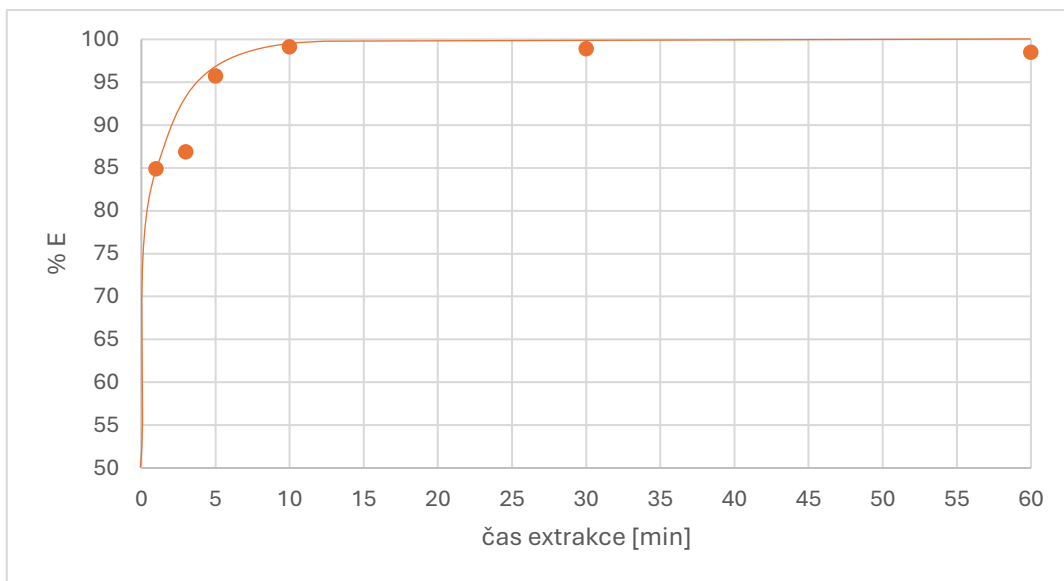
Kinetika extrakce ¹⁵²Eu byla studována v prostředí HNO₃ a HCl pro 6 různých dob trvání extrakce.

Tabulka č. 14 – Vypočítané hodnoty procenta extrakce ¹⁵²Eu z 10⁻³ M HNO₃ pro různé doby kontaktu fází při extrakci

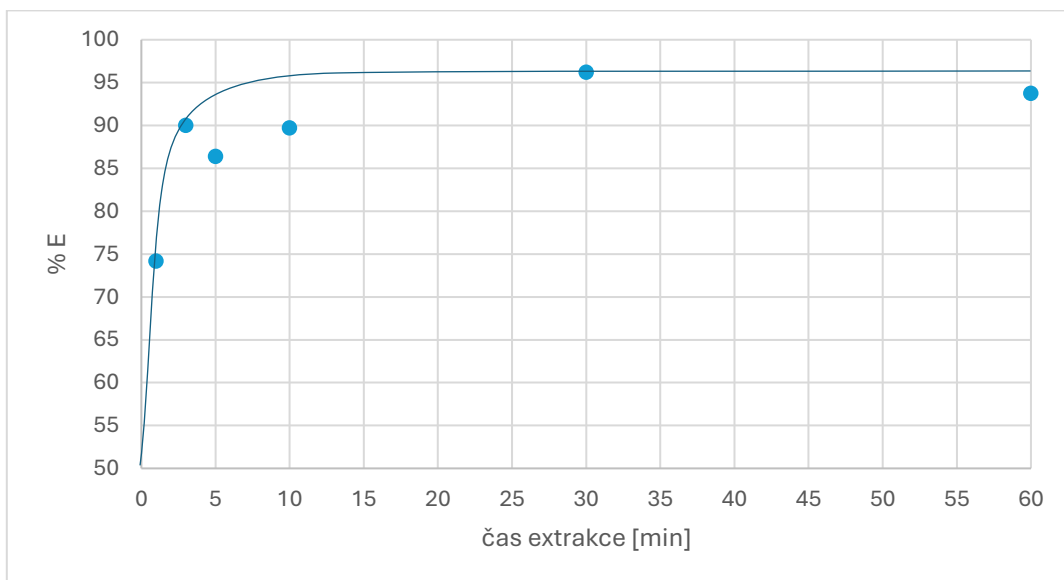
čas extrakce [min]	D _{min}	D _{max}	D	σ _D	%E	σ _E	výtěžek [%]
1	0,002	626	5,64	0,12	84,9	2,3	66,4
3	0,002	627	6,63	0,18	86,9	3,1	50,7
5	0,002	625	22,58	0,94	95,8	5,5	79,8
10	0,002	626	117	15	99	18	99,6
30	0,002	627	90	10	99	16	91,7
60	0,002	625	66,5	5,8	99	12	89,6

Tabulka č. 15 – Vypočítané hodnoty procenta extrakce ¹⁵²Eu z 10⁻³ M HCl pro různé doby kontaktu fází při extrakci

čas extrakce [min]	D _{min}	D _{max}	D	σ _D	%E	σ _E	výtěžek [%]
1	0,002	521	2,869	0,053	74,2	1,7	64,2
3	0,002	513	9,00	0,29	90,0	3,9	61,7
5	0,002	528	6,35	0,17	86,4	3,1	59,8
10	0,002	521	8,72	0,26	89,7	3,7	64,6
30	0,002	513	25,3	1,9	96,2	9,9	51,7
60	0,002	528	14,93	0,77	93,7	6,6	49,7



Graf č. 13 – Závislost procenta extrakce ¹⁵²Eu v HNO₃ na době kontaktu fází při extrakci



Graf č. 14 – Závislost procenta extrakce ¹⁵²Eu v HCl na době kontaktu fází při extrakci

Z grafů je patrné, že při extrakci ¹⁵²Eu v HNO₃ se dosáhne rovnováhy do 10 minut, extrakce z HCl je nejen méně účinná, ale i pomalejší – rovnováha je dosažena mezi 10 a 30 minutami.

4. Studium sorpčních vlastností SAMů

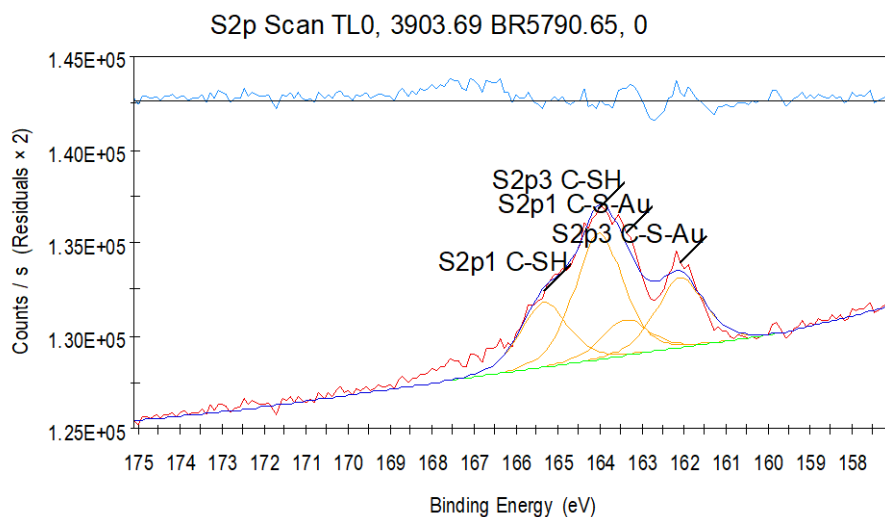
4.1. Vlastnosti SAMů

Vědci z Ústavu makromolekulární chemie AV ČR provedli analýzu $C_{11}H_{25}O_3PS$ SAMů pomocí XPS a spektroskopické elipsometrie. Výsledky těchto analýz odhalily, že se vytvořily samouspořádané monovrstvy o tloušťce přibližně 3,0 nm. Tato hodnota mírně převyšuje předpokládanou tloušťku souvislé monovrstvy na povrchu. Tento rozdíl naznačuje, že by na povrchu mohly být přítomny i fyzisorbované částice, které přispívají k celkové tloušťce vrstvy.

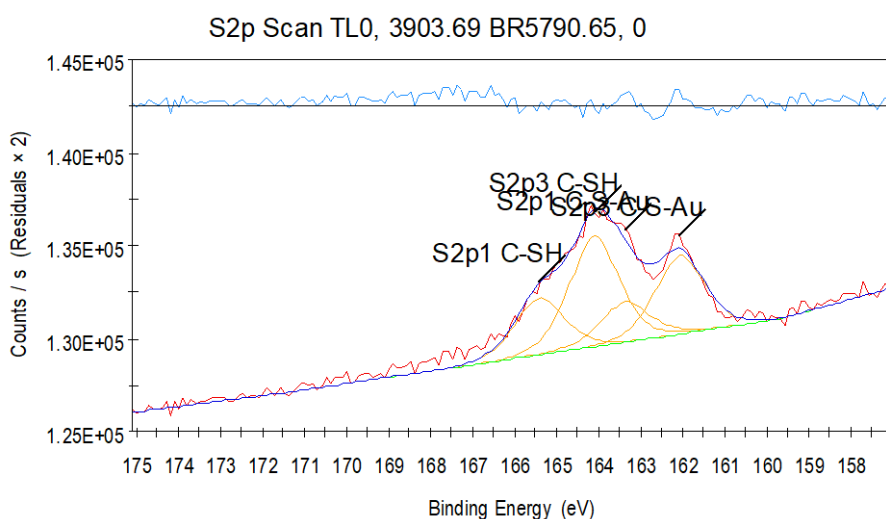
Tabulka č. 16 - Zastoupení jednotlivých chemických stavů přítomných prvků v atomových procentech a tloušťka $C_{11}H_{25}O_3PS$ „SAMů“

Píky	S2p _{3/2} C-S-Au 162.1 eV	S2p _{3/2} C-S-H 164.0 eV	Atomová %				SE tloušťka (nm)
	P2p _{3/2}	C1s	O1s	Au4f _{7/2}			
Vzorek 1	1.29	2.34	4.16	54.80	18.45	18.95	2.9-3.5
Vzorek 2	1.50	2.14	4.24	55.14	15.42	21.55	2.9-3.5
Holé Au				32.07	13.79	54.14	

Úspěšnou modifikaci povrchů čipů potvrdila analýza pomocí XPS. Výsledky těchto měření jsou prezentovány na Grafech č. 15 - 20. XPS spektra jasně demonstrují změny v chemickém složení povrchu, které nastaly v důsledku provedené modifikace.

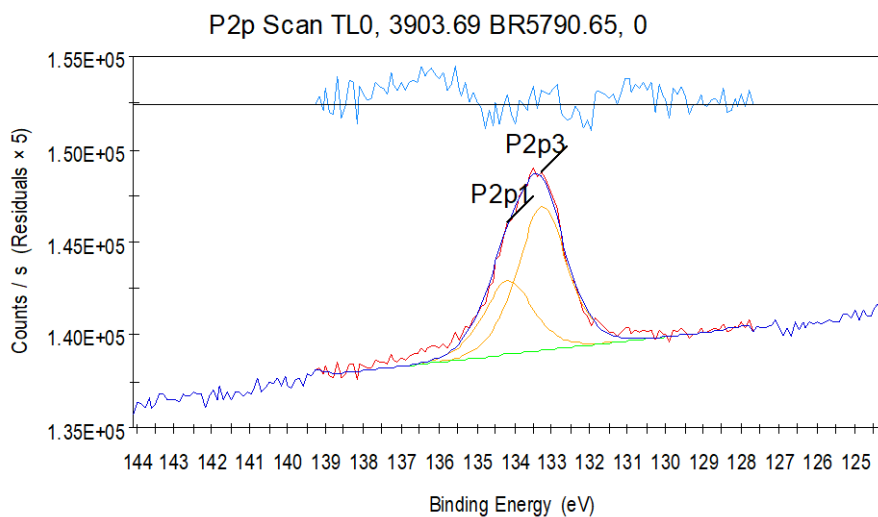


Graf č. 15 - S 2p XPS spektrum, vzorek 1

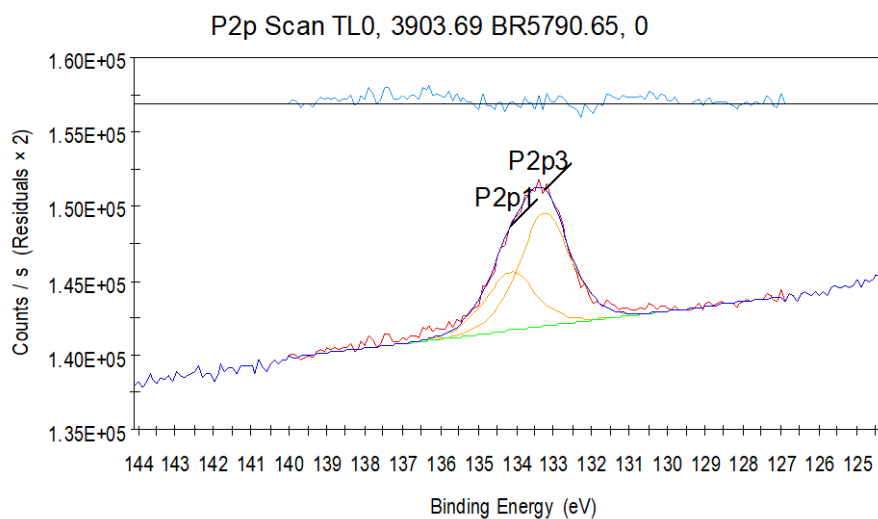


Graf č. 16 - S 2p XPS spektrum, vzorek 2

Jak je patrné z vysokorozlišovacích XPS spekter získaných v oblasti S 2p, přítomná síra se vyskytuje ve dvou formách. První pík při 162,1 eV odpovídá vázaným thiolátovým skupinám C-S-Au, druhý pík při 164,0 eV pochází z volných thiolových skupin C-S-H (164,0 eV).

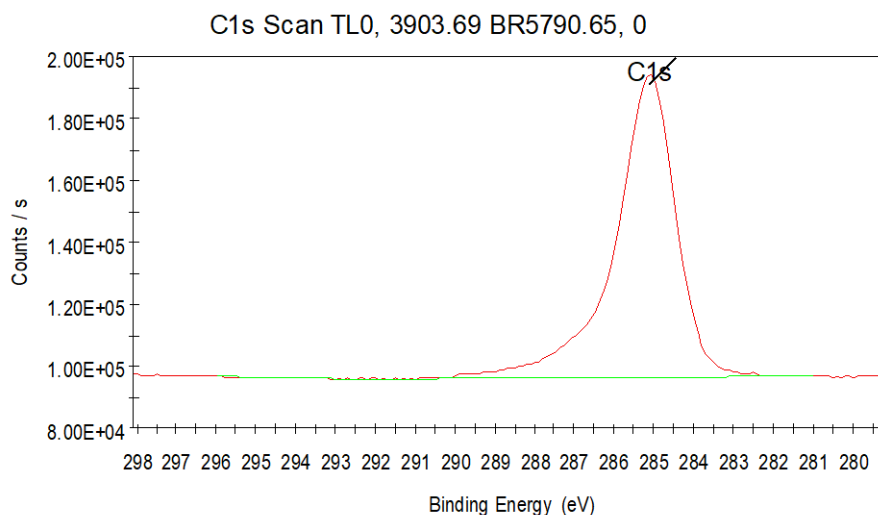


Graf č. 17 – P 2p XPS spektrum, vzorek 1

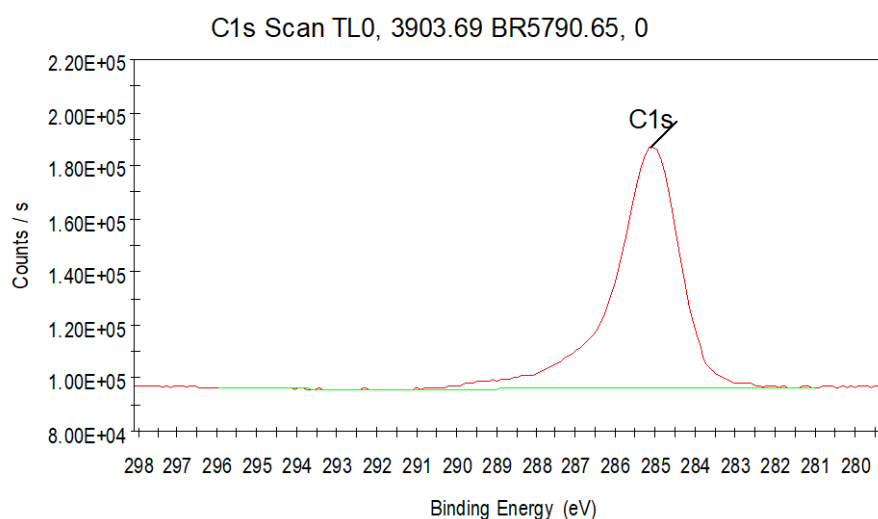


Graf č. 18 – P 2p XPS spektrum, vzorek 2

Analýza vysokorozlišovacích XPS spekter v oblasti P 2p odhalila charakteristický signál při vazebné energii přibližně 133,0 eV. Tento pík jednoznačně indikuje přítomnost fosfonátových skupin na modifikovaném zlatém povrchu.



Graf č. 19 – C 1s XPS spektrum, vzorek 1



Graf č. 20 – C 1s XPS spektrum, vzorek 2

Analýza XPS spekter v oblasti C 1s odhalila u obou modifikovaných povrchů výrazný signál při vazebné energii 285,0 eV. Tento charakteristický pík odpovídá vazbám C-C v uhlovodíkovém řetězci.

Kvantitativní analýza získaných dat poskytla důležité informace o povaze modifikovaného povrchu. Výsledky naznačují, že více než 30 % organického materiálu přítomného na zlatých površích je chemicky vázáno k substrátu. Tato stabilně navázaná vrstva představuje potenciál pro další využití, zejména v oblasti extrakčních studií.

4.2. Sorpce thulia

Před vyhodnocením on-line experimentů bylo kvůli relativně krátkým poločasům rozpadu potřeba nejprve přepočítat čisté plochy píků NA na konec náběru (viz tabulky v přílohách) jako:

$$NA = \frac{NA \text{ (naměřená)}}{e^{-\frac{\ln 2}{T} \cdot t}} \quad (28)$$

Kde T je poločas rozpadu vzniklého radionuklidu a t je doba mezi koncem náběru a začátkem měření vzorku na detektoru.

Thulium bylo pro studium vybráno jako zástupce lanthanoidů, protože jeho radioizotopy lze získat s dobrým výtěžkem reakcí urychlených ${}^3\text{He}^{2+}$ s terčem z Ho na systému pro přípravu homologů SHE, zařízení MARGE, ve společné laboratoři KJCH FJFI ČVUT a ÚJF AV ČR v Řeži u Prahy. Pro výběr ligandu pro přípravu SAMů a hodnocení účinnosti záchytu Tm^{3+} na nich jsou relevantní výše diskutované výsledky studia extrakce europia. Z těchto důvodů byl pro studium zvolen SAM funkcionalizovaný 11-merkaptoundecyl fosfonovou kyselinou. Výsledky sorpce Tm na tomto SAMu z prostředí HCl jsou shrnuty v tabulce č. 17.

Tabulka č. 17 - Vypočítané hodnoty procenta sorpce a plošného rozdělovacího koeficientu ${}^{165}\text{Tm}$ na $\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{PS}$ SAM z prostředí HCl

SAM	C_{HCl} [mol · l ⁻¹]	a(NV)	a(ND)	$N_{\text{std}} - N_{\text{vz}}$	výsledek	% sorpce	D_c [ml/cm ²]
$\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{PS}$	Slepý	235	471	1882	1882	34,7 ± 3,7	1,063 ± 0,088
	0,01	217	433	1871	1871	47,4 ± 3,9	1,80 ± 0,14
	0,1	242	485	2243	2243	40,1 ± 3,4	1,341 ± 0,096
	0,173	168	336	542	542	20,3 ± 6,3	0,508 ± 0,099
	0,173	151	303	197	197	8,2 ± 7,2	0,177 ± 0,085
	1	256	513	3474	3474	54,3 ± 2,7	2,379 ± 0,130

Největšího procenta sorpce bylo dosaženo při koncentraci HCl rovné 1 mol · l⁻¹. Lze konstatovat, že se ${}^{165}\text{Tm}$ nesorbuje selektivně jen na funkcionalizovaných destičkách, protože k významné sorpci došlo i na nefunkcionalizované destičce. Z provedených

experimentů nelze vyloučit ani možnost, že k sorpci nedošlo pouze na destičkách, ale například i na stěnách zkumavky.

4.3. Sorpce iridia

Iridium bylo pro studium voleno na základě výsledků získaných v rámci výzkumného úkolu, aby rozšířilo představu o jeho schopnosti sorpce na samouspořádané monovrstvy. Výsledky sorpce Ir na C₁₁H₂₅O₃PS SAM z prostředí HCl jsou shrnuty v tabulce č. 18.

Tabulka č. 18 - Vypočítané hodnoty procenta sorpce a plošného rozdělovacího koeficientu ¹⁸⁴Ir na C₁₁H₂₅O₃PS SAM z prostředí HCl

SAM	C _{HCl} [mol · l ⁻¹]	a(NV)	a(ND)	N _{std} - N _{vz}	výsledek	% sorpce	D _c [ml/cm ²]
C ₁₁ H ₂₅ O ₃ PS	0,2	177	354	-474	< 177	< 6,60	< 0,141
	1	161	322	-254	< 161	< 5,74	< 0,122
	3	163	326	-6445	< 163	< 7,63	< 0,165
	5	142	284	-5052	< 142	< 8,06	< 0,175

Jak je z tabulky č. 18 patrné, izotop ¹⁸⁴Ir se nepodařilo nasorbovat ani na destičky funkcionalizované 11-merkaptoundecyl fosfonovou kyselinou.

4.4. Sorpce chromu

Výběr chromu pro studium byl inspirován článkem [18], přičemž záměrem bylo studovat jeho sorpční vlastnosti během on-line experimentů. Výsledky sorpce Cr na C₁₁H₂₅O₃PS SAM z prostředí HCl jsou shrnuty v tabulce č. 19.

Tabulka č. 19 - Vypočítané hodnoty procenta sorpce a plošného rozdělovacího koeficientu ⁴⁹Cr³⁺ na C₁₁H₂₅O₃PS SAM z prostředí 0,01 M HCl

SAM	vzorek	a(NV)	a(ND)	N _{std} - N _{vz}	výsledek	% sorpce	D _c [ml/cm ²]
C ₁₁ H ₂₅ O ₃ PS	bez pufru	84	168	1666	1666	89,5 ± 1,3	17,0 ± 2,3
	s pufrém	58	117	805	805	85,1 ± 1,9	11,4 ± 1,7
	s peroxidem	79	158	1395	1395	86,50 ± 0,80	12,79 ± 0,87
	s peroxidem a pufrém	63	126	1292	1292	90,00 ± 0,99	18,0 ± 2,0
	slepý	54	107	545	545	60,4 ± 3,1	3,05 ± 0,39

Největšího procenta sorpce bylo dosaženo při použití vzorku s peroxidem a pufrém. Lze konstatovat, že se ⁴⁹Cr nesorbuje selektivně jen na funkcionalizovaných destičkách, protože k významné sorpci došlo i na nefunkcionalizované destičce.

SOUHRN VÝSLEDKŮ A ZÁVĚRY

Extrakční vlastnosti funkcionalizovaných thioalkanů byly zkoumány pomocí off-line a on-line experimentů. Před vlastním studiem byly stanoveny přibližné rozpustnosti thioalkanů v různých rozpouštědlech, z nichž byl jako nejvhodnější vybrán chloroform.

Během off-line experimentů byly zkoumány extrakce thalia $^{201}\text{Tl}^{1+}$ a $^{201}\text{Tl}^{3+}$ roztokem (11-merkaptoundecyl)-N,N,N-trimethylammonium bromidu a extrakce ^{152}Eu roztokem 11-merkaptoundecyl fosfonové kyseliny. Thalium se nepodařilo extrahovat ani v jedné jeho valenci, čímž byl vyvrácen předpoklad, že by se (11-merkaptoundecyl)-N,N,N-trimethylammonium bromid mohl chovat jako kvartérní aminy. Europium se podařilo kvantitativně extrahovat v prostředí HNO_3 i HCl . Nejvyšších hodnot procent extrakce ($> 90\%$) bylo u HNO_3 dosaženo při koncentracích $10^{-3} - 10^{-1}$ M, u HCl při koncentracích $10^{-2} - 10^{-1}$ M. Pro extrakci europia v prostředí HNO_3 a HCl byla sledována i kinetika extrakce. Výsledkem je zjištění, že při použití kyseliny dusičné se rovnováhy dosáhne již za 10 minut, v prostředí kyseliny chlorovodíkové mezi 10-30 minutami.

Studium extrakčních vlastností 1-(11-merkaptoundecyl)imidazolu bylo naplánováno s izotopem rtuti vyrobeným na cyklotronu v prostředí kyseliny dusičné. Bohužel se v naměřeném spektru připraveného radionuklidu nepodařilo nalézt linku s dostatečně vysokým výtěžkem a bez zatížení interferencí. Experimenty s takto připraveným aktivním vzorkem sice provedeny byly, ale nebylo možné je vyhodnotit, proto ve výsledcích uvedeny nebyly.

Tvorba samouspořádaných monovrstev z roztoku 11-merkaptoundecyl fosfonové kyseliny byla potvrzena pomocí XPS měření, které prokázalo modifikaci povrchu odpovídající síře vázané na zlato. Samouspořádané monovrstvy byly charakterizovány i kvantitativně; tloušťka monovrstvy byla elipsometrií stanovena na 2,9 – 3,5 nm.

Během on-line experimentů byly zkoumány sorpční vlastnosti samouspořádané monovrstvy molekul 11-merkaptoundecyl fosfonové kyseliny na pozlaceném skleněném povrchu pomocí izotopů ^{165}Tm , ^{184}Ir a $^{49}\text{Cr}^{3+}$. Největšího procenta sorpce ($54,3 \pm 2,72\%$) pro izotop ^{165}Tm bylo dosaženo při koncentraci HCl rovné 1 M. Protože se však thulium sorbovalo z téměř 35 % i na čip bez monovrstvy, lze konstatovat, že se ^{165}Tm na SAMu nesorbuje selektivně. Izotop ^{184}Ir se na SAM nasorbovat nepodařilo. Největšího procenta

sorpce ($90,0 \pm 0,99$ %) pro izotop ^{49}Cr bylo dosaženo při použití peroxidu vodíku a pufru. Podobně jako u sorpce thulia se i zde sorboval chrom i na čip bez monovrstvy, a to ze 60 %. Proto lze konstatovat, že ani v tomto případě není sorpce ^{49}Cr na SAM selektivní.

V rámci experimentálního plánu se připravovaly také monovrstvy funkcionalizované 1-(11-merkaptoundecyl)imidazolem. Jejich testování bylo prováděno s již zmíněnými izotopy rtuti, u kterých se při vyhodnocování bohužel nepodařilo najít vhodnou gama linku bez interference. Proto tyto výsledky nebyly v rámci práce uvedeny.

Výsledky této diplomové práce kromě jiného ukázaly na další oblasti, které by bylo vhodné podrobit dalšímu zkoumání a experimentům. Jedná se zejména o nalezení vhodného thioalkanu pro extrakci thalia, nebo o studium extrakčních vlastností jiných alkanthiolů. Určitě bude třeba se hlouběji věnovat problematice přípravy a identifikace izotopů rtuti připravených na cyklotronu, zejména nalezení vhodných gama linek pro jejich měření, protože se jedná o homolog supertěžkého elementu kopernicium (Cn), jehož studiu se naše skupina perspektivně chystá věnovat.

Použité zdroje

[1] KISLIK, Vladimír S.: *Solvent Extraction: Classical and Novel Approaches*. Elsevier, 2012, str. xi, 15, 17-19, 23-25. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/C2010-0-65805-6>. [cit. 2024-08-03].

[2] STARÝ, J. *Extrakční metoda. Základní pojmy, extrahovatelnost látek*. In: STARÝ, Jiří, Miroslav KYRŠ a Milan MARHOL. *Separáčnı metody v radiochemii*. Vyd. 1. Praha: Academia, 1975. str. 17-20

[3] Liquid-liquid extraction. [online]. [cit. 2024-07-27].

Dostupné z:

https://files.mtstatic.com/site_4334/123550/0?Expires=1722342027&Signature=nDALq mH4LxhYgyhmihq~PbQQVOiXCTh2gHqTXgOO2GOQt7uDkYnAFdjszXjduzq5lmHWAMn 4HRs~qM6cJZDYQhXWHm0LMqCla25j0tjgHfZkgGmn2RN1Sz1S2MW9hh7ejlEPfFomx6 drVbOaj4~OGZiHtWeYiY2o2~AJRMQozE_&Key-Pair-Id=APKAJ5Y6AV4GI7A555NA

[4] KLOUDA, Pavel. *Extrakce z kapaliny do kapaliny*. In: *Modernı analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003, s. 43-45. ISBN isbn80-86369-07-2. Dostupné z: <https://www.digitalniknihovna.cz/mzk/view/uuid:79f8ee60-54bf-11e2-8888-005056827e51?page=uuid:f81bad01-a015-b11a-bdf6-78cd39b98ac1> [cit. 2024-07-31].

[5] MORRISON, George H.; FREISER, Henry; VLÁČIL, František; ZÁTKA, Vladimír a KOPANICA, Miloslav. *Extrakční metody v analytické chemii*. Praha: Státnı nakladatelství technické literatury, 1962, str. 14-17, 19-20, 76-78.

[6] STARÝ, J. *Extrakční metoda. Základní pojmy, extrahovatelnost látek*. In: STARÝ, Jiří, Miroslav KYRŠ a Milan MARHOL. *Separáčnı metody v radiochemii*. Vyd. 1. Praha: Academia, 1975. str. 19

Dostupné také z: <https://www.digitalniknihovna.cz/mzk/view/uuid:19d82d80-06f9-11e6-a5b6-005056827e52?page=uuid:b24f9540-1b5c-11e6-b5a5-005056825209>

[7] PICHUGIN, A. A. a TARASOV, V. V. The kinetics of liquid-liquid extraction. In: KULOV, N. N. (ed.). *Liquid-liquid Systems*. USA: Nova Science Publishers, 1996, s. 227-228.

Dostupné také z:

https://www.google.cz/books/edition/Liquid_liquid_Systems/sogJUE2lpCcC?hl=cs&gbpv=1&dq=liquid+liquid+extraction&printsec=frontcover

[8] LU, Youcai a LIAO, Wuping. Extraction and separation of trivalent rare earth metal ions from nitrate medium by p-phosphonic acid calix[4]arene. Online. *Hydrometallurgy*. 2016, roč. 165, s. 300-305. ISSN 0304386X.

Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.01.019>. [cit. 2024-07-31].

[9] KOSHIMOTO, Akira; OSHIMA, Tatsuya; OHTO, Keisuke a BABA, Yoshinari. Synthesis of Phosphonic Acid Extractants and Selective Extraction of In(III) and Ga(III) from Acidic Media Containing Zn(II). Online. *Solvent Extraction Research and Development, Japan*. 2011, roč. 18, s. 137-147. ISSN 1341-7215.

Dostupné z: <https://doi.org/10.15261/serdj.18.137>. [cit. 2024-07-31].

[10] BEHERA, P.; MISHRA, Ms. S.; MOHANTY, Ms. I. a CHAKRAVORTTY, V. Organophosphinic, phosphonic acids and their binary mixtures as extractants for molybdenum(VI) and uranium(VI) from aqueous HCl media. Online. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles*. 1994, roč. 178, č. 1, s. 179-192. ISSN 0236-5731. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/BF02068669>. [cit. 2024-07-31].

[11] NISHIHAMA, Syouhei; HIRAI, Takayuki a KOMASAWA, Isao. Selective Extraction of Y from a Ho/Y/Er Mixture by Liquid-Liquid Extraction in the Presence of a Water-Soluble Complexing Agent. Online. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2000, roč. 39, č. 10, s. 3907-3911. ISSN 0888-5885. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ie000030a>. [cit. 2024-07-31].

[12] AGARWAL, V.; SAFARZADEH, M. S. a GALVIN, J. Solvent extraction and separation of Y(III) from sulfate, nitrate and chloride solutions using PC88A diluted in kerosene. Online. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 2017, roč. 39, č. 4, s. 258-265. ISSN 0882-7508. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/08827508.2017.1415210>. [cit. 2024-07-31].

[13] NUZZO, Ralph G. a ALLARA, David L. Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces. Online. *Journal of the American Chemical Society*. 1983, roč. 105, č. 13, s. 4481-4483. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ja00351a063>. [cit. 2024-07-31].

[14] ALLARA, David L. a NUZZO, Ralph G. Spontaneously organized molecular assemblies. 1. Formation, dynamics, and physical properties of n-alkanoic acids adsorbed from solution on an oxidized aluminum surface. Online. *Langmuir*. 1985, roč. 1, č. 1, s. 45-52. ISSN 0743-7463. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/la00061a007>. [cit. 2024-07-31].

[15] PORTER, Marc D.; BRIGHT, Thomas B.; ALLARA, David L. a CHIDSEY, Christopher E. D. Spontaneously organized molecular assemblies. 4. Structural characterization of n-alkyl thiol monolayers on gold by optical ellipsometry, infrared spectroscopy, and electrochemistry. Online. *Journal of the American Chemical Society*. 1987, roč. 109, č. 12, s. 3559-3568. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ja00246a011>. [cit. 2024-07-31].

- [16] STRONG, Lou a WHITESIDES, George M. Structures of self-assembled monolayer films of organosulfur compounds adsorbed on gold single crystals: electron diffraction studies. Online. *Langmuir*. 1988, roč. 4, č. 3, s. 546-558. ISSN 0743-7463. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/la00081a009>. [cit. 2024-07-31]
- [17] BISHOP, Adeana R a NUZZO, Ralph G. Self-assembled monolayers: Recent developments and applications. Online. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 1996, roč. 1, č. 1, s. 127-136. ISSN 13590294. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(96\)80053-7](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(96)80053-7). [cit. 2024-07-31].
- [18] GARCÍA GRAJEDA, Blanca A.; AGUILA, Sergio A.; PEINADO GUEVARA, Héctor; REYNOSO-SOTO, Edgar; OCHOA-TERÁN, Adrián et al. Colorimetric and rapid determination of Cr(III) ions in water samples using AuNPs modified with 11-mercaptoundecyl phosphonic acid: spectroscopic characterization and reaction mechanism. Online. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*. 2018, roč. 48, č. 6, s. 275-285. ISSN 2470-1556. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/24701556.2018.1503680>. [cit. 2024-07-31].
- [19] ULMAN, Abraham. *Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers*. Chemical Reviews [online]. 1996, 96(4), 1533-1554 [cit. 2023-04-10]. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <https://faculty.uml.edu/zgu/Teaching/documents/FormationandStructureofSelf-AssembledMonolayers.pdf>
- [20] WATCHARINYANON, Somsakul. *Structure of Self-Assembled Monolayers on Gold Studied by NEXAFS and Photoelectron Spectroscopy* [online]. Karlstad University Studies, 2008 [cit. 2023-04-10]. Dostupné z: <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:25339/FULLTEXT01.pdf>
- [21] BOECKL, Maxi a Daniel GRAHAM. *Self-Assembled Monolayers: Advantages of Pure Alkanethiols* [online]. [cit. 2023-04-10]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/technical-documents/technical-article/materials-science-and-engineering/organic-electronics/self-assembled-monolayers>
- [22] DOJINDO. *Self-Assembled Monolayers Related Reagents, Alkanethiol Derivative*. In: *dojindo.eu.com* [online]. DOJINDO [cit. 2023-04-10] Dostupné z: https://www.dojindo.eu.com/Protocol/SAM_Protocol.pdf
- [23] SHAHEEN, A., J. M. STURM, R. RICCIARDI, J. HUSKENS, C. J. LEE a F. BIJKERK. Characterization of Self-Assembled Monolayers on a Ruthenium Surface. *Langmuir* [online]. 2017, **33**(25), 6419-6426 [cit. 2023-06-03]. ISSN 0743-7463. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.langmuir.7b01068>

[24] CHURÁČEK, Jaroslav. Iontově výměnná chromatografie. In: *Analytická separace látek: celostátní vysokoškolská učebnice pro vysoké školy chemickotechnologické*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1990. ISBN isbn80-03-00569-8 [online]. [cit. 2023-07-29].

Dostupné z: <https://www.digitalniknihovna.cz/mzk/view/uuid:db4baa60-2937-11e9-b81e-005056827e52?page=uuid:27592980-5b8a-11e9-98bc-5ef3fc9ae867>

[25] MARHOL M. *Ionexová chromatografie. Měníče iontů. Základní pojmy*. In: STARÝ, Jiří, Miroslav KYRŠ a Milan MARHOL. *Separační metody v radiochemii*. Vyd. 1. Praha: Academia, 1975. str. 210-212, 227-228

[26] BAHADIR ACIKARA, Özlem. Ion-Exchange Chromatography and Its Applications. In: MARTIN, Dean (ed.). *Column Chromatography*. InTech, 2013, s. 31-38 [online]. [cit. 2024-07-29].

Dostupné z:

https://books.google.cz/books?hl=cs&lr=&id=jeSgDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA31&dq=Ion+Exchange+Chromatography+%26+Chromatofocusing:+Principles+and+Methods&ots=7H2qNJphm2&sig=rbN1KLGobJO8RrNBID_xlf_yw90&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false.

[27] MIKEŠ, O.; ŠTAMBERG, J.; HEJTMÁNEK, M. a ŠEBESTA, K. Iontově výměnná chromatografie. In: MIKEŠ, Otakar. *Laboratorní chromatografické metody: Technický průvodce (SNTL)*. Praha: SNTL, 1980, s. 192-196. ISBN isbn80-03-00569-8 [online]. [cit. 2023-07-29].

Dostupné z: <https://www.digitalniknihovna.cz/mzk/view/uuid:2971a530-f003-11e5-8d5f-005056827e51?page=uuid:ecfbb150-0596-11e6-8398-5ef3fc9ae867>

[28] SHAHEEN, A., J. M. STURM, R. RICCIARDI, J. HUSKENS, C. J. LEE a F. BIJKERK. Characterization of Self-Assembled Monolayers on a Ruthenium Surface. *Langmuir* [online]. 2017, **33**(25), 6419-6426 [cit. 2023-06-03]. ISSN 0743-7463. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.langmuir.7b01068>

[29] Spektroskopická elipsometrie. In: *Katedra makromolekulární fyziky MFF UK* [online]. [cit. 2023-06-03]. Dostupné z: <https://kmf.troja.mff.cuni.cz/okno/vyzkum.php?idv=28>

[30] NOVOTNÝ, Zbyněk. *Elipsometrie tenkých vrstev* [online]. Brno, 2010 [cit. 2023-06-03]. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství.

Dostupné z:

https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=29362.

[31] ŠIK, Jan. *Studium optických funkcí polovodičů pomocí spektroskopické elipsometrie* [online]. Brno, 2012 [cit. 2023-06-03]. Habilitační práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta.

Dostupné z:

https://is.muni.cz/do/rect/habilitace/1431/Sik/habilitace/SIK_habilitacni_prace.pdf.

[32] Ellipsometry setup. In: *Wikimedia commons* [online]. [cit. 2023-06-03].

Dostupné z:

https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/0/0f/Ellipsometry_setup_cz.svg/1920px-Ellipsometry_setup_cz.svg.png

[33] MATCA. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS/ESCA). *Matca.cz* [online]. [cit. 2023-06-03]. Dostupné z: <https://matca.cz/technologie/analyticke-metody/esca/>

[34] XPS na RHEEDu. *Mff.cuni.cz* [online]. [cit. 2023-06-03].

Dostupné z: <https://physics.mff.cuni.cz/kfpp/povrchy/metoda/xps-ma>

[35] ČECHAL, J. a T. ŠIKOLA. *Metoda XPS v Laboratoři povrchů a tenkých vrstev ÚFI* [online]. Brno [cit. 2023-06-03]. Protokol o měření. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství. Dostupné z: <https://docplayer.cz/84683849-Metoda-xps-v-laboratori-povrchu-a-tenkych-vrstev-ufi.html>.

[36] MAŠEK, K. a P. BÁBOR. Metody povrchové a tenkovrstvové analýzy prvkového složení (XPS, AES, SIMS), difrakce fotoelektronů. In: *Materials Structure, vol. 18, no. 4* [online]. 2011, s. 251-257 [cit. 2023-06-03]. Dostupné z: <https://www.xray.cz/ms/bul2011-4/masek.pdf>

[37] 1-(11-mercaptopundecyl) imidazole. In: *Jglobal.jst.go.jp* [online]. [cit. 2023-06-03].

Dostupné z: <https://jglobal.jst.go.jp/images/chemical/detail/017/853/J1.785.394E.png>

[38] (11-Mercaptopundecyl)-N,N,N-trimethylammonium bromide. In: *chemicalbook.com* [online]. [cit. 2023-06-03].

Dostupné z: <https://www.chemicalbook.com/CAS/20180703/GIF/197587-43-2.gif>

[39] 1-Thio-11-undecanephosphonic acid. In: *chemicalbook.com* [online]. [cit. 2024-06-03]. Dostupné z: <https://www.chemicalbook.com/CAS/20180703/GIF/156125-36-9.gif>

[40] BARTL, Pavel a kol. *MARGE – a new ModulAr Robotic Gas-jet targEt system for Chemistry studies with homologues of superheavy elements*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, A 1052 (2023) 168280.

<https://doi.org/10.1016/j.nima.2023.168280>

[41] BARTL, Pavel. *Study of Extraction of Transactinide Homologues*. Praha, 2022. Dizertační práce. ČVUT v Praze, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská.

[42] Schematics of Oslo gas-jet transport system with recoil-transfer chamber. KCl aerosols dispersed in He-jet used as a carrier. In: BARTL, Pavel. *Study of Extraction of Transactinide Homologues*. Praha, 2022. Dizertační práce. ČVUT v Praze, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, str. 68

[43] vlastní foto

[44] RICHARD, Françoise C. a BOURG, Alain C.M. Aqueous geochemistry of chromium: A review. Online. *Water Research*. 1991, roč. 25, č. 7, s. 807-816. ISSN 00431354. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(91\)90160-R](https://doi.org/10.1016/0043-1354(91)90160-R). [cit. 2024-08-01].

[45] LEBEDA, Ondřej; RÁLIŠ, Jan a ŠTURSA, Jan. Excitation functions of the $^{165}\text{Ho}(^3\text{He},\text{xn})^{166,165,163}\text{Tm}$ and $\text{natTi}(^3\text{He},\text{x})^{48}\text{V},^{48}\text{Cr}$ reactions. Online. *Applied Radiation and Isotopes*. 2020, roč. 156. ISSN 09698043. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2019.108988>. [cit. 2024-07-24].

[46] CUBOVA, Katerina; SEMELOVA, Miroslava; NEMEC, Mojmir; JOHN, Jan; MILACIC, Juraj et al. Extraction of thallium and indium isotopes as the homologues of nihonium into the ionic liquids. Online. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2018, roč. 318, č. 3, s. 2455-2461. ISSN 0236-5731. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10967-018-6270-x>. [cit. 2024-07-24].