



Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Dragutin Hasenay

# **PRIPREMA UZORAKA ZA ALFASPEKTROMETRIJSKA MJERENJA ELEKTRODEPOZICIJOM**

**Kemijski seminar 1**

Prema radu:

M. T. Crespo, A review of electrodeposition methods for the preparation of alpha-radiation sources, *Appl. Radiat. Isot.* **70** (2012), 210-215.

Zagreb, 2024.

## Sadržaj

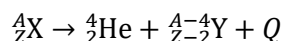
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>2</b>
<b>§ 2. ALFA ZRAČENJE .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Interakcija alfa čestice s materijom.....</b>	<b>5</b>
<b>2.2. Detekcija alfa zračenja .....</b>	<b>6</b>
2.2.1. <i>Tekućinsko scintilacijsko brojanje .....</i>	6
2.2.2. <i>Alfa spektrometrija.....</i>	6
<b>§ 3. ELEKTRODEPOZICIJA .....</b>	<b>9</b>
<b>3.1. Hansenova teorija.....</b>	<b>9</b>
<b>3.2. Parametri elektrodepozicije .....</b>	<b>13</b>
<b>3.3. Standardne elektrodepozicijske metode.....</b>	<b>16</b>
3.3.1. <i>Aktinidi .....</i>	16
3.3.2. <i>Radij.....</i>	17
3.3.3. <i>Polonij.....</i>	18
<b>§ 4. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>19</b>

## § 1. UVOD

Alfa zračenje je visokoenergetsko ionizirajuće zračenje, reda veličine nekoliko megaelektronvolti. Alfa čestica, odnosno jezgra helija, zbog svoje velike mase ima veliku kinetičku energiju. Zbog velikog radijusa alfa čestice velika je vjerojatnost sudara s drugom jezgrom. Alfa česticu zaustavlja i list papira. Zbog male prodornosti alfa zračenja, za mjerenje koncentracije aktivnosti alfa emitera potrebno je pripremiti što tanji sloj uzorka za analizu. Jedna od najboljih metoda za pripremu tankog sloja uzorka je depozicija na metalnu plohu. Ovisno o kemijskim svojstvima radionuklida potrebni su različiti uvjeti depozicije i radiokemijska izolacija radionuklida iz matrice uzorka. Cilj ovog seminarskog rada je dati pregled metoda za pripremu uzoraka raznih radionuklida za alfaspektrometrijska mjerenja depozicijom na metalnu plohu.

## § 2. ALFA ZRAČENJE

Kada neka energetski nestabilna jezgra iz sebe izbacuje jezgru helija ( ${}^4_2\text{He}^{2+}$ ), odnosno alfa česticu, kažemo da je došlo do alfa raspada. Nakon alfa raspada, uz oslobađanje energije raspada  $Q$ , maseni broj izvorne jezgre smanji se za četiri, atomski za dva.



Energija raspada podijeljena je na jezgru potomak i alfa česticu. Jedan dio energije raspada pretvara se u kinetičku energiju jezgre potomka, takozvani nuklearni uzmak (*eng. nuclear recoil*) što može rezultirati emisijom fotona ukoliko se poremeti kristalna struktura u kojoj se nalazila izvorna jezgra ili prenošenjem kinetičke energije na cijelu kristalnu strukturu što uzrokuje vibracije. Drugi dio energije raspada oslobađa se u obliku gama čestice (fotona) koja nastaje opuštanjem jezgre potomka iz pobuđenog energetskog stanja u kojem se nalazi nakon alfa raspada. Treći dio energije raspada pretvara se u kinetičku energiju alfa čestice.

Kinetička energija alfa čestice,  $E_\alpha$  može se izračunati prema zakonu o očuvanju količine gibanja:

$$E_\alpha = Q \left( 1 - \frac{1}{1 + \frac{m_Y}{m_\alpha}} \right)$$

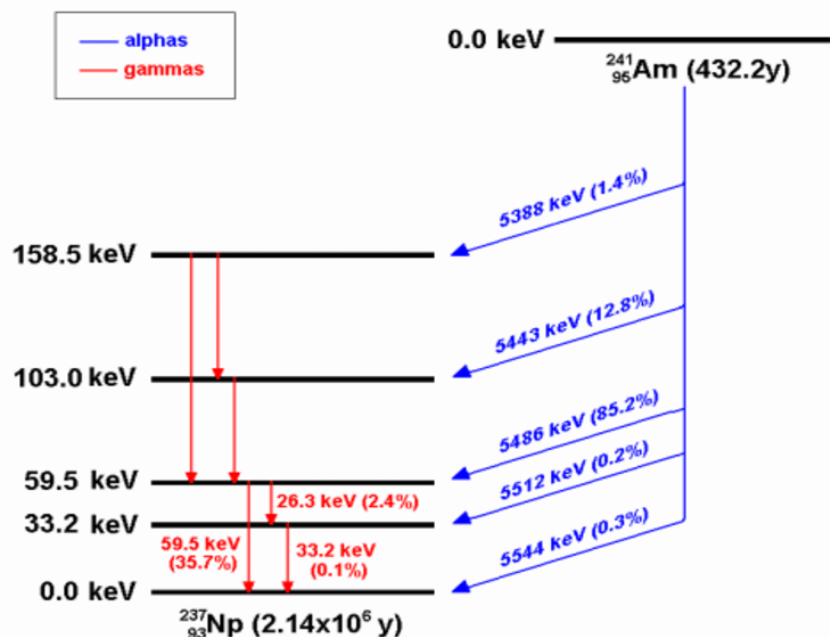
gdje je  $m_Y$  masa jezgre potomka, a  $m_\alpha$  masa alfa čestice.

Porastom broja protona u jezgri elektrostatske odbojne interakcije rastu više nego što rastu privlačne nuklearne sile što teže jezgre čini nestabilnijima. Alfa raspad je glavni način raspada teških jezgara bogatih protonima i karakterističan je za gotovo sve radionuklide s većim atomskim brojem od 83. Najlakša jezgra koja emitira alfa zračenje je  ${}^{144}\text{Nd}$ .<sup>1</sup>

Zbog velike razlike u masi alfa čestice i jezgre potomka ( $m_Y > m_\alpha$ ) gotovo sva energija raspada jednaka je kinetičkoj energiji alfa čestice i iznosi od 2 do 8 MeV, ovisno o radionuklidu.

$$E_\alpha \approx Q \quad \text{ako} \quad m_Y \gg m_\alpha$$

Radionuklidi emitiraju alfa čestice različitih diskretnih energija, ovisno o energetskoj razini jezgre potomka nakon raspada. Na slici 1 prikazana je shema raspada  $^{241}\text{Am}$  uz pripadajuće relativne intenzitete emisija alfa i gama čestica, odnosno intenziteti grananja,  $I_\alpha$  (eng. *branching intensity*). Nakon emisije alfa čestice, 0,3 % jezgri americija-241 završi u osnovnom energetskom stanju te ne emitira gama česticu, a 85,2 % jezgri americija-241 emitira i gama zračenje s tri diskretne energije.



Slika 1. Shema raspada  $^{241}\text{Am}$ . Plavim crtama označene su energije alfa čestica, a crvenim crtama energije emitiranih gama čestica. Uz energije čestica u postocima su izraženi relativni intenziteti njihovih emisija.<sup>2</sup>

Jedinstveno svojstvo alfa raspada u odnosu na druge nuklearne reakcije je korelacija kinetičke energije alfa čestice i vremena poluraspada, odnosno konstante raspada različitih izotopa istog elementa što je 1911. godine empirijski opisano Geiger-Nuttalovom jednačinom:

$$\log t_{1/2} = \frac{A}{\sqrt{E_\alpha}} + B$$

gdje je  $t_{1/2}$  vrijeme poluraspada radionuklida, a  $A$  i  $B$  su koeficijenti koji ovise o atomskom broju, odnosno elementu. Na primjer kroz niz torijevih izotopa padajuće mase ( $^{232}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$  i

$^{228}\text{Th}$ ) vrijeme poluraspada opada sa 100 milijardi godina na 2 godine, a energija emitirane alfa čestice poraste s 4 MeV na 5,4 MeV.<sup>3</sup>

Ovaj fenomen kvantno mehaničkim izračunom objasnio je George Gamow 1928. godine preko modela čestice u kutiji. Čestica je jezgra helija, a ostatak jezgre kutija s granicama koje definira potencijal koji proizlazi iz nuklearnih sila. Sudarima čestice u rubove kutije postoji mogućnost kvantnog tuneliranja kroz barijeru potencijala, odnosno bijega alfa čestice iz jezgre.<sup>4</sup> Raspon energija alfa čestice je između 2 i 8 MeV. Alfa čestice niže energije od 2 MeV emitiraju jezgre s toliko velikim vremenom poluživota da se mogu smatrati stabilnim, a alfa čestice više energije od 8 MeV emitiraju vrlo nestabilne jezgre koje je gotovo nemoguće detektirati. Ukupno je nađeno 815 jezgri<sup>5</sup> koje emitiraju alfa čestice.

## 2.1. Interakcija alfa čestice s materijom

Alfa čestica predaje svoju kinetičku energiju materiji kroz koju prolazi i pozitivno je nabijena.

Glavni način interakcije alfa čestice s materijom je njen sudar s elektronom iz elektronskog omotača. Ukoliko se alfa čestica direktno sudari s elektronom, ili prođe dovoljno blizu da se elektron izbacuje iz elektronskog omotača zbog privlačnih kulonskih interakcija dolazi do ionizacije materije kroz koju alfa čestica prolazi.

Ukoliko alfa čestica ne preda dovoljno energije elektronu da ga izbacuje iz elektronskog omotača, dolazi do pobuđivanja elektrona. Ovisno o prirodi atoma čiji je elektron pobuđen, elektron se može vratiti u osnovno energetska stanje uz otpuštanje fotona vidljive svjetlosti (fluorescencija).

Budući da je promjer elektronskog omotača deset tisuća puta veći od promjera jezgre, sudari alfa čestice s jezgrom atoma su relativno rijetki. U slučaju sudara alfa čestice i jezgre atoma zbog odbojnih kulonskih interakcija dolazi do odbijanja i raspršenja alfa čestice bez generiranja naboja.

Zbog velike mase i naboja alfa čestice u odnosu na druge oblike radioaktivnog zračenja, alfa zračenje ima veliku ionizacijsku moć, ali malu prodornost. Alfa čestica treba predati u

prosjeku 35 eV energije po elektronu koji izbije iz elektronskog omotača. To znači da jedna alfa čestica energije 5 MeV može ionizirati 140 tisuća atoma suhog zraka pri standardnim uvjetima, ali će se zaustaviti prolaskom kroz otprilike 3,5 cm zraka.

## 2.2. Detekcija alfa zračenja

Uvjet za detekciju svih oblika zračenja je interakcija zračenja s detektorom. Tako se i principi rada detektora alfa zračenja temelje na nekom od prethodno spomenutih načina interakcije alfa čestice s materijom. Postoje dvije glavne metode koje se koriste za detekciju i karakterizaciju alfa čestica, tekućinsko scintilacijsko brojanje (*eng. liquid scintillation counting, LSC*) i alfa spektrometrija.

### 2.2.1. Tekućinsko scintilacijsko brojanje

Materija koja uslijed djelovanja ionizirajućeg zračenja emitira foton vidljive svjetlosti ili UV zračenja naziva se scintilatorom. Tekućinsko scintilacijsko brojanje je metoda koja koristi proces scintilacije tekućeg scintilatora za detekciju svake vrste ionizirajućeg zračenja, pa tako i alfa zračenja u uzorku. Ionizirajuće zračenje pobuđuje elektrone scintilatora, koji relaksacijom u osnovno stanje emitiraju fotone koji se detektiraju pomoću fotomultiplikatorskih cijevi.

Ciljane nuklide potrebno je izolirati iz uzorka kako bi se uklonili radionuklidi koji mogu interferirati u mjerenju te spojevi koji apsorbiraju emitirane fotone (gase scintilaciju). U otopinu izoliranih nuklida dodaje se scintilacijski koktel koji sadrži scintilator i pomoćne tvari, te se dobivena otopina mjeru na tekućinskom scintilacijskom brojaču.<sup>1,6</sup>

### 2.2.2. Alfa spektrometrija

Detekcija alfa zračenja alfaspektrometrijom temelji se na ioniziranju atoma detektora uslijed interakcije detektora i alfa zračenja. Prvi detektori korišteni za alfaspektrometrijska mjerenja bili su plinoviti ionizacijski detektori, koji se temelje na detekciji iona u plinu kroz koji prolazi ionizirajuće zračenje. Plinoviti ionizacijski detektori imaju malu rezoluciju u usporedbi s modernim poluvodičkim silicijevim detektorima za visokorezolucijsku alfa spektrometriju. Poluvodički detektori imaju prednost nad plinovitim detektorima zbog manjih dimenzija i više energetske rezolucije uz jednaku efikasnost brojanja. Trenutno najčešći detektori koji se koriste za alfa spektrometriju su pasivirani ion-implantirani planarni Si detektori (*eng. passivated ion-*

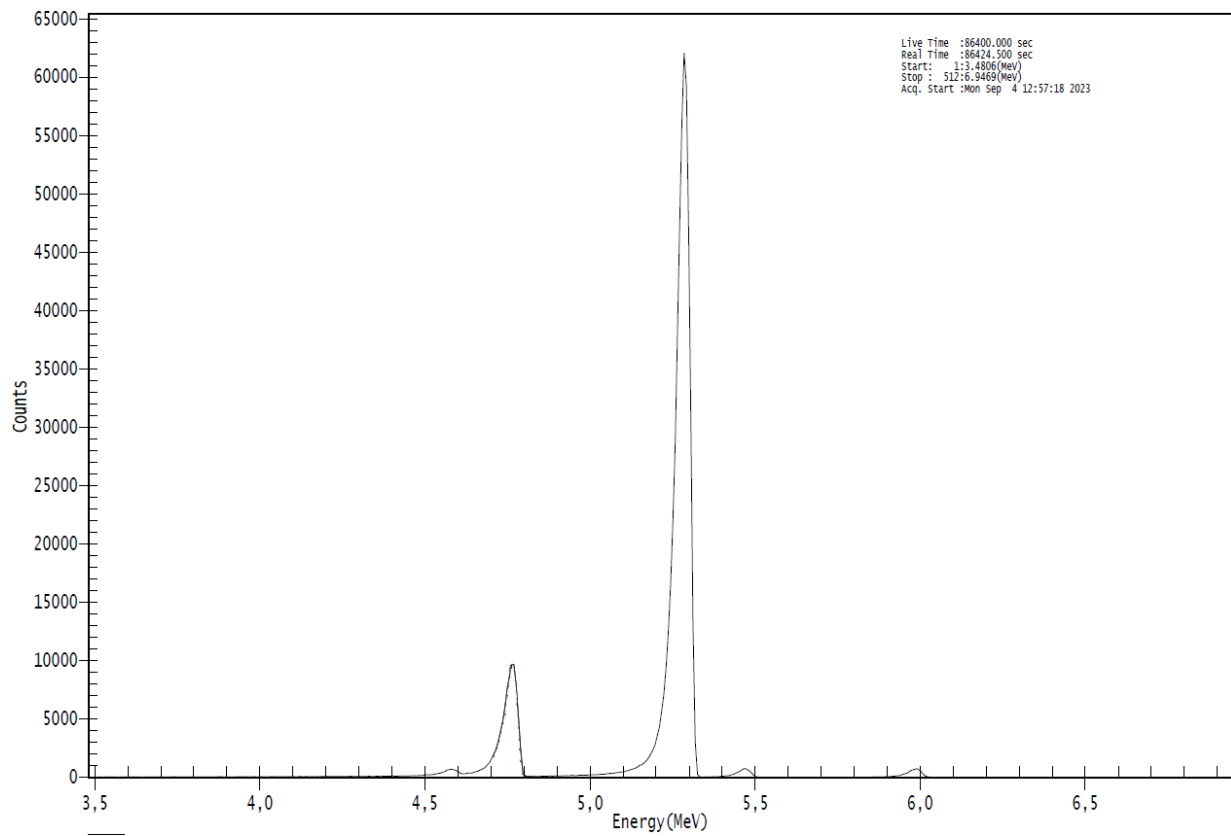
*implanted planar Si detector, PIPSi*). Takvi detektori imaju najbolju energetska rezoluciju od svih trenutno dostupnih alfaspektrometrijskih detektora, imaju mehaničku zaštitu, mogu se čistiti od eventualnih kontaminacija i imaju iznimno nizak pozadinski šum, stoga se koriste za detekciju alfa zračenja vrlo niskog intenziteta.



Slika 2. Komorica alfa spektrometra *CANBERRA Alpha Analyst™*. Pri vrhu komorice nalazi se PIPSi detektor.

Korištenje malih PIPSi detektora uz postavljanje tankog i uniformnog uzorka u vakuumu što je moguće bliže detektoru temelji su visokorezolucijske alfa spektrometrije (*eng. high-resolution alpha spectrometry, HRAS*). Kako je prikazano u prošlom poglavlju, alfa zračenje iznimno je niske prodornosti. Autoapsorpcija alfa zračenja znatno interferira u mjerenju čak i kod uzoraka debljine manje od milimetra. Idealan uzorak za HRAS mjerenja je beskonačno tanak i uniforman. Glavne metode za pripremu takvih uzoraka su mikroprecipitacija i elektrodepozicija. Uobičajena energetska rezolucija HRAS mjerenja je manja od 10 keV.<sup>1</sup>





Slika 3. Spektar dobiven alfaspektrometrijskim mjerenjem uzorka. Vidljivi su pikovi radija-226 i njegovih potomaka, s najvećim pikom koji pripada poloniju-210.

## § 3. ELEKTRODEPOZICIJA

Cilj radiokemijske analize je pripremiti uzorak za mjerenje koncentracije aktivnosti radionuklida. Točne metode ovise o vrsti uzorka i ciljanim radionuklidima. Općenito, prvi korak je ukoncentriravanje uzorka uparavanjem ili spaljivanjem. Drugi korak je separacija ciljanih radionuklida od ostatka uzorka, najčešće taloženjem, ekstrakcijom i kromatografijom. Pripravljenu otopinu ciljanih radionuklida pogodne koncentracije i bez kemijskih i spektralnih interferencija je zatim potrebno pripremiti za alfaspektrometrijsko mjerenje.<sup>7</sup>

Priprema uzorka pogodnog za alfaspektrometrijsko mjerenje mora biti kvantitativna i ponovljiva, a mora dati homogeni, tanki i stabilni sloj uzorka. Od mnogobrojnih načina pripreme takvog uzorka elektrodepozicija je najčešća i najproučavanija metoda.<sup>8</sup> Faktori koji utječu na proces elektrodepozicije su kemijski sadržaj otopine elektrolita, narinuti napon i jakost električne struje, udaljenost između elektroda, pH vrijednost otopine elektrolita, vrijeme elektrodepozicije, volumen elektrolita te materijal elektroda. Istraženo je i korištenje rotirajuće disk elektrode kao katode na koju se analit deponira,<sup>9</sup> korištenje polupropusnih membrana za sprječavanje taloženja platine (koja je često anoda, ili se dodaje u elektrolitnu otopinu kao kation),<sup>10</sup> te razne izvedbe same aparature za elektrodepoziciju.<sup>11</sup>

### 3.1. Hansenova teorija

Elektrolitni članak je električni krug gdje je izvor električne struje spojen s elektrodama koje su uronjene u otopinu elektrolita. Narinuti napon na izvoru električne struje pokreće redoks reakcije kemijskih vrsta u elektrolitnoj otopini, redukciju na katodi i oksidaciju na anodi.

Schema aparature za elektrodepoziciju identična je elektrolitnom članku, ali deponirani radionuklidi na katodi nisu reducirana vrsta tih radionuklida nego netopljivi spojevi, najčešće hidroksidi radionuklida. Depozicija hidroksida radionuklida na katodu posljedica je redukcije vode na katodi. Oslobođanjem elementarnog vodika zaostaju hidroksilni anioni na površini katode, nastaje gradijent koncentracije, od vrlo visoke koncentracije hidroksilnog aniona u području katode do zanemarive koncentracije hidroksilnog aniona u ostatku elektrolitne

otopine. Zbog nastalog gradijenta koncentracije, kationi radionuklida talože kao hidroksidi na katodi. Istraživanje i modeliranje točnog mehanizma elektrodepozicije potrebno je za optimiziranje parametara koji utječu na proces elektrodepozicije.<sup>12</sup>

Hansen je 1959. godine prvi dao prijedlog mehanizma elektrodepozicije koji objašnjava deponiranje hidroksida radionuklida na katodu na primjeru aktinida pri niskim gustoćama električne struje. Područje visoke koncentracije hidroksilnog aniona na katodi nazvao je hidroksilnim slojem. Debljinu hidroksilnog sloja,  $L_{OH}$ , izrazio je jednadžbom uz pretpostavku konstantne brzine reakcije oksidacije vodika, odnosno nastajanja hidroksilnog iona na katodi:

$$L_{OH} = L - \frac{c(H^+)D_H}{J} \quad (3.1)$$

gdje je  $J$  gustoća električne struje na katodi,  $c(H^+)$  koncentracija vodikovog iona u ostatku elektrolitne otopine,  $D_H$  je difuzijski koeficijent vodikovog iona, a  $L$  je debljina Nernstovog, odnosno difuznog sloja koji nastaje od katode do ostatka elektrolitne otopine. Brzina i kemijsko iskorištenje procesa elektrodepozicije ovise o debljini hidroksilnog sloja. Parametri za određivanje hidroksilnog sloja su debljina Nernstovog sloja, gustoća električne struje na katodi i sastav elektrolitne otopine.<sup>12,13</sup>

Debljina Nernstovog sloja utječe na koeficijent difuzije mase, odnosno na brzinu dolaska kemijskih vrsta iz ostatka otopine do katode što može biti korak koji određuje brzinu reakcije. Kako bi se ubrzao dolazak vrsta na katodu, elektrolitnu otopinu je potrebno miješati. U nemiješanim otopinama debljina difuznog sloja je reda veličine  $10^{-2}$  centimetra, a u vrlo dobro miješanim otopinama, debljina difuznog sloja je reda veličine  $10^{-4}$  centimetara. Tanji difuzni sloj znači i tanji hidroksilni sloj.

Iz jednadžbe (3.1) vidljivo je kako veća gustoća električne struje daje deblji hidroksilni sloj. Kako bi uopće nastao hidroksilni sloj, potrebno je zadovoljiti uvjet koji se može izraziti uvrštavanjem  $L_{OH} = 0$  u jednadžbu (3.1):

$$J > \frac{c(H^+)D_H}{L} \quad (3.2)$$

dakle, postoji neka minimalna gustoća električne struje,  $J_{\min}$  koja je potrebna za nastajanje hidroksilnog sloja.

Veća koncentracija vodika, odnosno oksonijevog iona, u elektrolitnoj otopini smanjuje debljinu hidroksilnog sloja. Ali, analogno u slučaju gustoće električne struje, potrebno je zadovoljiti uvjet koji se može izraziti uvrštavanjem  $L_{\text{OH}} = 0$  u jednadžbu (3.1):

$$c(\text{H}^+) < \frac{JL}{D_{\text{H}}} \quad (3.3)$$

Iz gornje jednadžbe vidljivo je kako za stvaranje hidroksilnog sloja postoji maksimalna koncentracija vodikovog iona u elektrolitu,  $c_{\max}(\text{H}^+)$ .

Moguće je izračunati koncentraciju vodikovog iona na površini katode uz postavljanje sljedećih graničnih uvjeta:

- neka je  $c_{\text{H}}$  koncentracija vodikovog iona u difuznom sloju na nekoj udaljenosti  $x$  od katode. Pri  $x = L$  vrijedi:

$$c_{\text{H}} = c(\text{H}^+)$$

- ako je na površini katode ( $x = 0$ ) brzina nastajanja hidroksilnog aniona jednaka brzini taloženja hidroksida radionuklida vrijedi:

$$J = -D_{\text{OH}} \frac{dc_{\text{OH}}}{dx}$$

gdje je  $D_{\text{OH}}$  difuzijski koeficijent hidroksilnog aniona, a  $c_{\text{OH}}$  koncentracija hidroksilnog aniona u difuznom sloju.

- ako su glavni nosioci naboja u difuznom sloju vodikovi ioni, onda se prethodna jednadžba može izraziti kao:

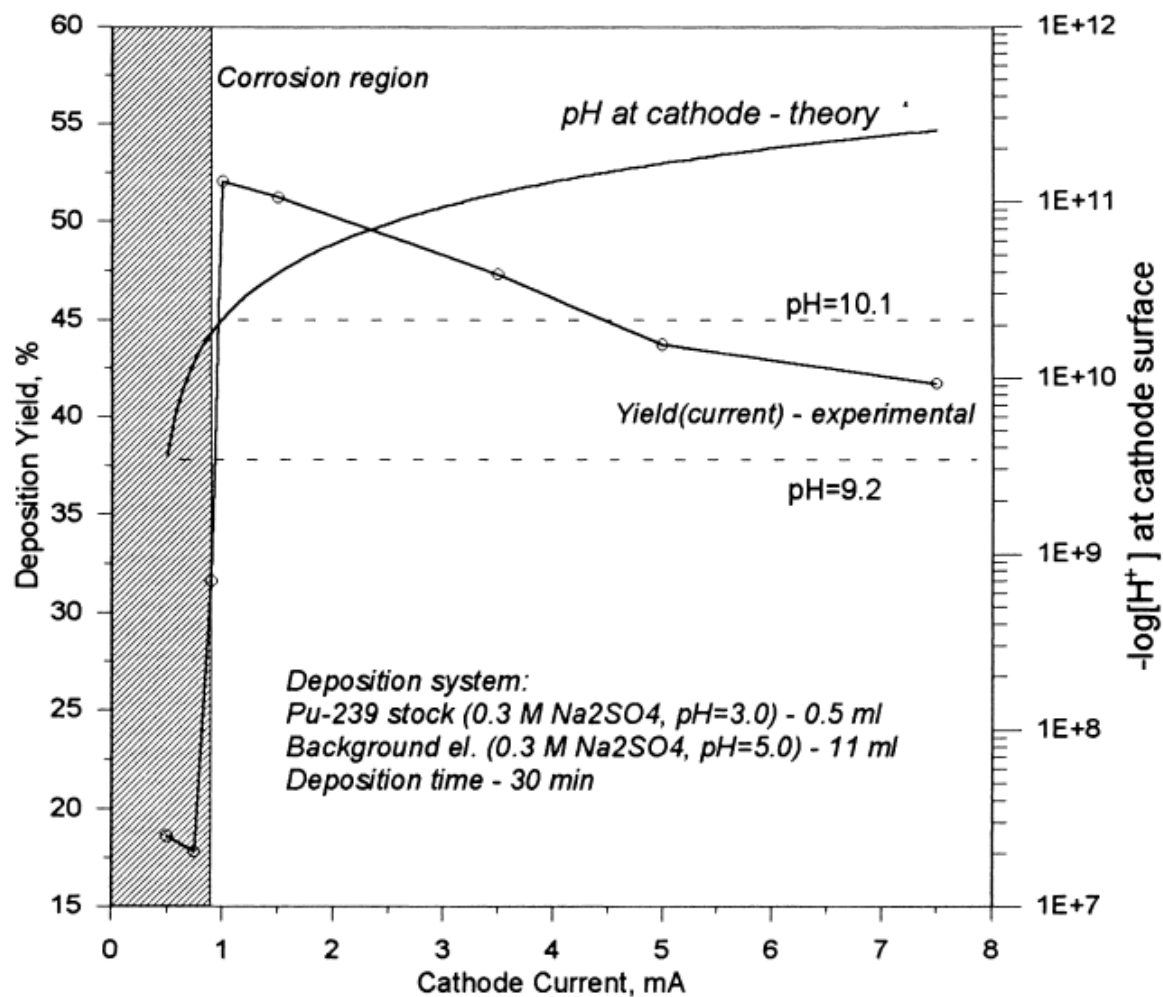
$$-J = -D_{\text{H}} \frac{dc_{\text{H}}}{dx}$$

Uz pretpostavku stacionarnog stanja s poznatim graničnim uvjetima, dobiva se sljedeća jednadžba koja opisuje koncentraciju vodikovih iona na katodi ( $x = 0$ ):

$$c_{\text{H}} = \frac{D_{\text{OH}}K_{\text{W}}}{JL - c(\text{H}^+)D_{\text{H}}} \quad (3.4)$$

gdje je  $K_w$  ionski produkt vode ( $K_w = c_{\text{HCO}_3^-}$ ). Iz jednadžbe (3.4) vidljivi su uvjeti postavljeni jednadžbama (3.2) i (3.3), elektrodepozicija se događa samo ako je nazivnik jednadžbe (3.4) pozitivan ( $JL < c(\text{H}^+)D_{\text{H}}$ ).<sup>13</sup>

Na slici 4 prikazana je eksperimentalna potvrda Hansenove teorije, najveće iskorištenje elektrodepozicije je pri minimalnoj katodnoj struji i maksimalnoj koncentraciji.



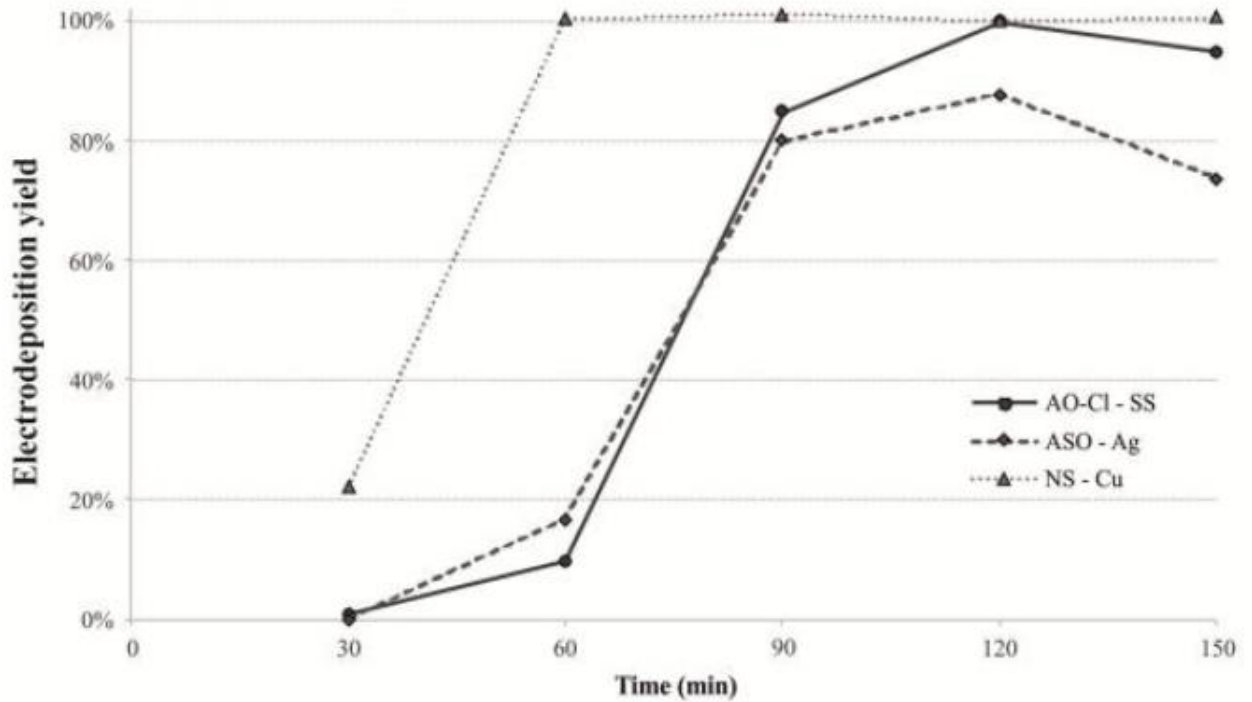
Slika 4. Ovisnost iskorištenja elektrodepozicije plutonija-239 o gustoći električne struje na katodi i pH vrijednosti na katodi. pH vrijednost otopine elektrolita je 4,8.<sup>9</sup>

### 3.2. Parametri elektrodepozicije

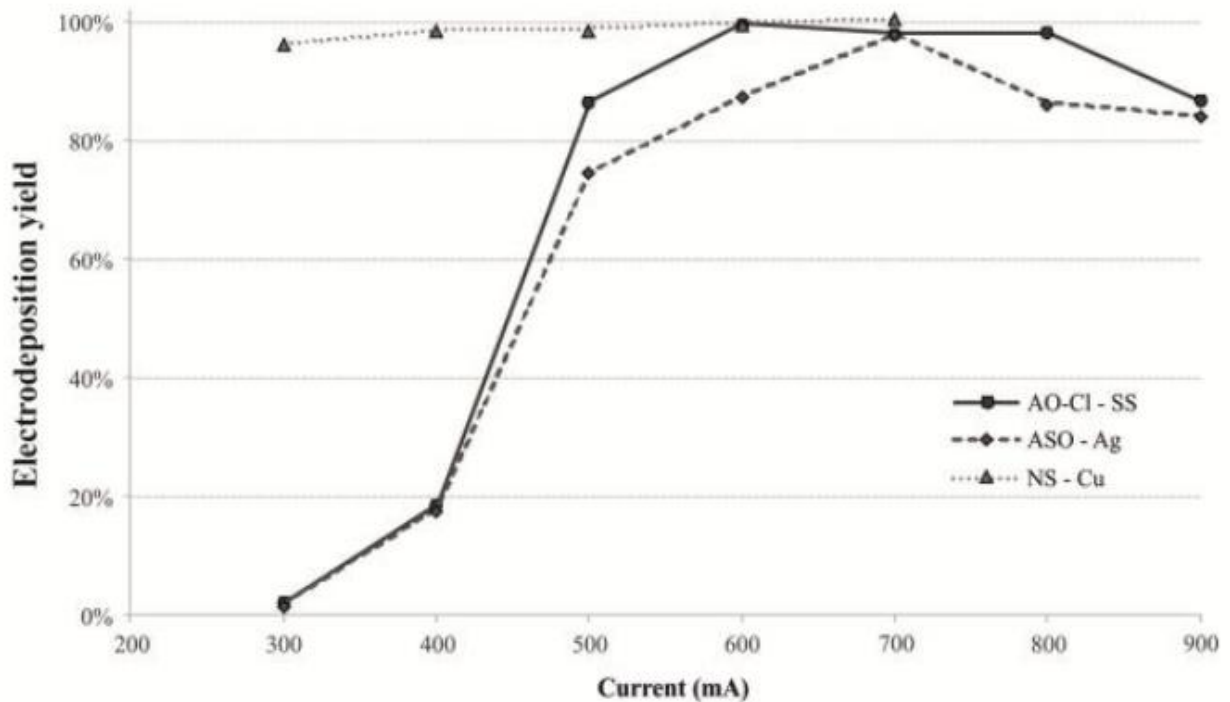
Na institutima Ruđer Bošković i Jožef Štefan istražen je utjecaj čimbenika koji utječu na kemijsko iskorištenje elektrodepozicije na primjeru američija-241 i američija-243. U svim eksperimentima korištena je platinasta žica zamotana u spiralu kao anoda, elektrodepozicijska ćelija volumena 25 mL, disk katoda s 2,01 cm<sup>2</sup> dodirne površine s elektrolitnom otopinom te alfa spektrometar *CANBERRA Alpha Analyst<sup>TM</sup>*. Za namještanje pH vrijednosti korišteni su koncentrirani amonijak i koncentrirana sumporna kiselina.<sup>7</sup>

Tablica 1. Sastav istraženih elektrodepozicijskih sustava elektrolitne otopine i metalne disk katode.

Oznaka sustava	Sastav otopine elektrolita	Materijal katode
AO-Cl	0,5 mol/dm <sup>3</sup> amonijev oksalat, 0,3 mol/dm <sup>3</sup> klorovodična kiselina (bez namještanja pH)	nehrđajući čelik
ASO	0,2 mol/dm <sup>3</sup> amonijev sulfat, 0,05 mol/dm <sup>3</sup> hidroksilamonijev sulfat, 0,1 mol/dm <sup>3</sup> amonijev oksalat (pH namješten na 1,7)	srebro
NS	0,3 mol/dm <sup>3</sup> natrijev sulfat (pH namješten na 2,0)	bakar



Slika 5. Ovisnost kemijskog iskorištenja elektrodepozicije o vremenskom trajanju elektrodepozicije za istražene elektrolitske sustave uz električnu struju od 600 mA.<sup>7</sup>



Slika 6. Ovisnost kemijskog iskorištenja elektrodepozicije o iznosu električne struje za istražene elektrolitske sustave uz vrijeme elektrodepozicije od 120 minuta.<sup>7</sup>

Iz slika 5 i 6 vidljiv je utjecaj vremena i iznosa narinute električne struje na kemijsko iskorištenje elektrodepozicije. Produljenjem vremena provođenja elektrodepozicije i povećanjem jakosti struje u svim istraženim elektrolitskim sustavima iskorištenje raste do neke maksimalne vrijednosti koja je bliska kvantitativnom iskorištenju, a daljnim povećanjem ovih eksperimentalnih parametara iskorištenje elektrodepozicije pada, što znači da za svaki elektrodepozicijski sustav postoje optimalne vrijednosti duljine eksperimenta i jakosti električne struje.

U provedenim eksperimentima praćena su pH vrijednost i temperatura otopine elektrolita tijekom elektrodepozicije. U svim slučajevima vidljiv je porast temperature u prvih pola sata eksperimenta, koja zatim ostaje konstantna. Početna temperatura u svim eksperimentima bila je 21 °C, a povećala se na vrijednost između 30-70 °C, ovisno o narinutoj struji i elektrolitu.<sup>7</sup>

U sustavu AO-Cl-SS, gdje početni pH nije namješten, primjećen je početni skok pH vrijednosti s 4 na 8, a zatim pad na 2 gdje prestaje promjena pH vrijednosti. Brzina promjene pH vrijednosti proporcionalna je narinutoj struji, gdje pad pH vrijednosti na 2 odgovara maksimumu kemijskog iskorištenja. U sustavima gdje je početni pH namješten na kisele vrijednosti primjećen je skok od 0,5 pH jedinice tijekom prvih 40 minuta eksperimenta, gotovo neovisno o jačini narinute struje.<sup>7</sup>



### 3.3. Standardne elektrodepozicijske metode

Općenito, u svim elektrodepozicijskim metodama potrebno je obratiti pažnju na sljedeće:

- nastali hidroksidi na katodi mogu se otopiti prilikom gašenja struje zbog nestanka hidroksilnog sloja. U većini slučajeva je zbog toga potrebno založiti otopinu elektrolita prije gašenja struje.<sup>12</sup>
- nakon elektrodepozicije i pranja planšeta moguć je gubitak deponiranog sloja koji se može izbjeći zagrijavanjem planšete što eliminira vodu i pretvara hidrokside analita u okside. Iako čuva deponirani sloj, zagrijavanje ima negativan utjecaj na spektroskopsku kvalitetu pripremljenog izvora, pa se ne koristi ako nije prijeko potrebno.<sup>9</sup>
- tijekom elektrodepozicije dolazi do zagrijavanja otopine elektrolita što može usporiti reakciju depozicije i dovesti do gubitka elektrolitne otopine isparavanjem. Moguće je izbjeći mogući negativni učinak zagrijavanja dodatkom određenog volumena svježeg elektrolitne otopine tijekom elektrodepozicije.<sup>12</sup>
- grubost metalne katode ima značajan utjecaj na homogenost i debljinu deponiranog sloja. Prije mjerenja potrebno je što bolje ispolirati katodu na koju se deponira analit.<sup>12</sup>
- geometrija anode mora propuštati mjehuriće koji nastaju prilikom redoks reakcija u članku. Najčešće se koristi platinasta anoda zamotana u spiralu.<sup>14</sup>

#### 3.3.1. Aktinidi

Standardne metode za elektrodepoziciju aktinida su kvantitativne, ponovljive i kratkog vremenskog trajanja, a koriste se vodene otopine elektrolita. Temelje se na tvorbi bazičnog sloja otopine na katodi što omogućava stvaranje homogenog i tankog sloja netopivih hidroksida analiziranih radionuklida koji je pogodan za alfaspektrometrijsko mjerenje.

Najčešći postav sustava za elektrodepoziciju sastoji se od cilindrične elektrodepozicijske ćelije (najčešće od teflona ili polietilena) s planarnom metalnom katodom (najčešće od čelika) na dnu, s platinastom anodom u obliku spirale postavljenom blizu katode. Sustav u pravilu nema eksterno miješanje, zato što se u procesu elektrodepozicije na obje elektrode razvijaju mjehurići plina, što miješa otopinu elektrolita. Iako pomažu kemijskom iskorištenju elektrodepozicije miješanjem, nastali mjehurići adhezijom na elektrode smanjuju

dostupnu površinu, sprječavaju depoziciju na katodu na mjestima gdje se nalaze te imaju utjecaj na gustoću električne struje. Negativni utjecaj mjehurića na iskorištenje elektrodepozicije može se umanjiti produljenjem vremena provođenja elektrodepozicije, ili povećanjem površine katode.



Slika 7. Teflonska elektrodepozicijska ćelija s čeličnim postoljem i cilindričnom platinastom elektrodom.

Trenutno najraširenija metoda elektrodepozicije aktinida kao elektrolit koristi otopinu sumporne kiseline i natrijevog sulfata. Sulfatni anion sprječava adsorpciju većine aktinida na stijenke elektrodepozicijske ćelije. Obzirom na izrazito malu koncentraciju radionuklida u okolišnim uzorcima, moguć je znatan gubitak zbog adhezije na stijenke. Dodatak iona platine u elektrolitnu otopinu znatno povećava kemijsko iskorištenje elektrodepozicije i rezoluciju spektra. Ne postoji točno objašnjenje mehanizma kojim platina pospješuje reakciju, ali je pokazano kako je platina jedan od najboljih metala koji pospješuju redukciju vodika, što rezultira u nastajanju veće koncentracije hidroksila na katodi što pospješuje nastajanju depozita hidroksida radionuklida.<sup>10,12,15</sup>

### 3.3.2. Radij

Elektrodepozicija radija je poseban slučaj zbog toga što radij tvori relativno topive hidrokside. Zbog tog svojstva, češća priprema radija za alfaspektrometrijska mjerenja uključuju

koprecipitaciju s barijevim sulfatom te mikrofiltraciju.<sup>16</sup> Većina metoda za elektrodepoziciju radija uključuju korištenje organskih otapala pri visokom naponu. Pokazano je kako je elektrodepozicija radija moguća i u vodenim otopinama.<sup>12</sup>

U vodenim otopinama trenutno najčešće korištena metoda elektrodepozicije radija uključuje dodatak platine u elektrolit klorovodične kiseline i amonijevog oksalata.<sup>17</sup> U organskim otopinama trenutno najčešće korištena metoda elektrodepozicije platine uključuje dodatak platine u izopropanolni elektrolit s amonijevim acetatom i dušičnom kiselinom.<sup>18</sup> Elektrodepozicija radija iz vodenih otopina daje bolju spektralnu rezoluciju, ali slabije iskorištenje od elektrodepozicije radija iz organskih otopina.<sup>12</sup>

### 3.3.3. Polonij

Polonij zbog svojih elektrokemijskih svojstava spontano reagira s nizom metala relativno visokog standardnog redukcijskog potencijala kao što su srebro, bakar, nikal, bizmut, platina i paladij. To svojstvo polonija dovelo je do otkrića elementa. Marie Curie je mjereći aktivnosti ruda uranija i torija otkrila kako su kristali bizmuta (na koji polonij spontano deponira) u uranijevoj rudi mnogo aktivnija od ostatka te je tako zaključila kako se radi o novom elementu, kojeg je nazvala polonij.<sup>12,19</sup>

Najčešća metoda za autodepoziciju polonija sastoji se od uranjanja srebrne planšete u elektrolitnu otopinu razrijeđene kiseline (najčešće dušične) s miješanjem i zagrijavanjem otopine blizu, ali ne iznad temperature vrelišta. Moguće je korištenje i planšeta od bakra, čelika ili nikla, ali je iskorištenje niže nego pri korištenju srebrnih planšeta.<sup>20</sup>

## § 4. LITERATURNI IZVORI

1. M. F. L'Annunziata, *Handbook of Radioactivity Analysis*; Elsevier Science & Technology, 2003.
2. J. Khatry, J. Nieminen, J. Smith, K. Sloten, *10 We Radioisotope Thermophotovoltaic (RTPV) Power Source Demonstration*, Summer Fellow program at the Center for Space Nuclear Research in Idaho, 2017
3. C. Qi, A. N. Andreyev, M. Huyse, R. J. Liotta, P. Van Duppen, R. Wyss, *Phys. Lett. B.* **734** (2014) 203-206.
4. G. Gamov, *Zeitschrift für Physik* **51** (1928) 204-212.
5. <https://www.nndc.bnl.gov/nudat3/> (datum pristupa 1. ožujka 2024.)
6. H. Ramebäck, A. Tovedal, P. Lagerkvist, S. Jonsson, A. Vesterlund, *Appl. Radiat. Isot.* **164** (2020), 109293.
7. M. Krmpotić, M. Rožmarić, Lj. Benedik, *Appl. Radiat. Isot.* **136** (2018), 37-44.
8. S. K. Aggarwal, *Anal. Methods* **8** (2016) 5353-5371.
9. V. Tsoupto-Sitnikov, F. Dayras, J. de Sanoit, D. Filossofov, *Appl. Radiat. Isot.* **52** (2000), 357-364.
10. J. L. Ferrero Calabuig, A. Martin Sanchez, C. Roldan Garcia, F. Vera Tome, M. F. Da Silva, J. C. Soares, D. Juanes Barber, *Appl. Radiat. Isot.* **49** (1998) 1269-1272.
11. V. Jobbagy, M. T. Crespo, R. Van Ammel, M. Marouli, A. Moens, S. Pomme, E. Garcia-Torano, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **298** (2013) 345-352.
12. M. T. Crespo, *Appl. Radiat. Isot.* **70** (2012), 210-215.
13. P. G. Hansen, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **12** (1959), 30-37.
14. H. Klemenčič, L. Benedik, *Appl. Radiat. Isot.* **68** (2010) 1247-1251.
15. J. K. Nørskov, T. Bligaard, T. Logadottir, J. R. Kitchin, J. G. Chen, *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005), 23-26.
16. C. W. Sill, *Determinaton of radium-226 by high-resolution alpha spectrometry*, Health Physics Society annual meeting, Baltimore, 1983
17. J. S. Alvarado, K. A. Orlandini, M. D. Erickson, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.* **194** (1995) 163-172.
18. T. F. Hamilton, V. M. McRae, J. D. Smith, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.* **177** (1994) 365-371.

19. M. Skłodowska-Curie, P. Curie, prezentirao A. H. Becquerel, *Comptes Rendus* **127** (1898) 175 – preveli H. A. Boorse, L. Motz, *The World of the Atom*; New York: Basic Books, 1966
20. T. Karali, S. Ölmez, G. Yener, *Appl. Radiat. Isot.* **47** (1996) 409-411.