Optimiranje metode elektrodepozicije alfa-izvora s naglaskom na vrstu elektrolita i materijal katode

Krmpotić, Matea

Doctoral thesis / Disertacija

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:666139

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Matea Krmpotić

OPTIMISATION OF ALPHA SOURCES PREPARATION BY ELECTRODEPOSITION METHOD WITH EMPHASIS ON ELECTROLYTES AND CATHODE MATERIAL VARIATIONS

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2018



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Matea Krmpotić

OPTIMIRANJE METODE ELEKTRODEPOZICIJE ALFA-IZVORA S NAGLASKOM NA VRSTU ELEKTROLITA I MATERIJAL KATODE

DOKTORSKI RAD

Mentorica: dr. sc. Martina Rožmarić Mačefat, zn. sur.

Zagreb, 2018.



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Matea Krmpotić

OPTIMISATION OF ALPHA SOURCES PREPARATION BY ELECTRODEPOSITION METHOD WITH EMPHASIS ON ELECTROLYTES AND CATHODE MATERIAL VARIATIONS

DOCTORAL THESIS

Supervisor: Dr. Martina Rožmarić Mačefat, Research Associate

Zagreb, 2018

Predgovor

Ovaj doktorski rad izrađen je u Laboratoriju za radioekologiju, Zavoda za istraživanje mora i okoliša Instituta „Ruđer Bošković“ (IRB) u Zagrebu, pod mentorstvom dr. sc. Martine Rožmarić Mačefat te završen u Odseku za znanosti o okolju Instituta Jožef Stefan (IJS) u Ljubljani, u suradnji s prof. dr. sc. Ljudmilom Benedik. Stoga bih se prije svega htjela zahvaliti svojoj mentorici na predloženoj temi, vodstvu tijekom doktorata, svôm prenesenom znanju, zajedničkom radu u laboratoriju i izvan njega, na profesionalnosti, savjetima, i zaista velikoj podršci. Hvala joj što se uz svoj rad u inozemstvu odlučila bezuvjetno me dovesti do kraja doktorata i pritom bila mentor u punom smislu te riječi.

Veliko hvala i prof. dr. sc. Ljudmili Benedik, čija je pristupačnost i profesionalna pomoć pri izvođenju završnih eksperimenata i mjerenja pridonijela završetku ovog doktorskog rada.

Hvala svim laboratorijskim kolegama na savjetima, prenesenom znanju i pomoći u radu, kako onom vezanom uz istraživanja tako i u rutinskom poslu. Svakako hvala i novostečenim kolegama iz Laboratorija za mjerenje niskih radioaktivnosti Zavoda za eksperimentalnu fiziku IRB-a koji su me objeručke prihvatili kao ravnopravnog člana, i dali mi prostora i slobodu u nesmetanom dovršetku doktorata.

Ne smijem zaboraviti ni kolege sa studija koji su rado priskočili u pomoć kad je trebalo položiti ispite, i koji su uvijek imali materijal i koji praktičan savjet više.

I svakako od srca hvala cijeloj mojoj obitelji koja je vjerovala u moj uspjeh i koja me hrabrila kad je najviše trebalo, a posebno mojim dečkima, Andreju, Franu i Lovri. Ovaj rad posvećen je upravo vama.

Sadržaj

SAŽETAK ..... **xiii**
ABSTRACT ..... **xv**
§ 1. UVOD **1**
§ 2. LITERATURNI PREGLED **5**
2.1. Radioaktivnost **5**
2.1.1. Vrste radioaktivnog raspada *5*
2.1.1.1. Alfa-raspad *6*
2.1.1.2. Beta-raspad *7*
2.1.1.3. Gama-raspad *8*
2.1.1.4. Spontana fisija *9*
2.1.1.5. Inducirana fisija *9*
2.1.2. Zakon radioaktivnog raspada *10*
2.2. Detekcija alfa-zračenja **12**
2.2.1. Poluvodički silicijevi detektori *12*
2.2.1.1. Alfa-spektrometar *15*
2.3. Priprema izvora za detekciju alfa-zračenja alfa-spektrometrijom **19**
2.3.1. Elektrodepozicija *20*
2.3.1.1. Elektrodepozicija u vodenim otopinama *22*
2.3.1.2. Elektrodepozicija radija *27*
2.3.1.3. Spontana depozicija (samodepozicija) i elektrodepozicija polonija *28*
2.4. Karakterizacija pripremljenih izvora alfa-zračenja **30**
2.4.1. Autoradiografija *30*
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO **31**
3.1. Otopine, reagensi i standardi **31**
3.2. Instrumenti i laboratorijski pribor **32**
3.3. Umjeravanje alfa-detektora i određivanje krivulje efikasnosti **34**
3.4. Priprema radnih otopina **37**
3.4.1. Priprema radne otopine radioaktivnih standarada *37*
3.4.2. Priprema otopina elektrolita *39*
3.5. Optimiranje uvjeta elektrodepozicije **40**
3.6. Postupak pripreme alfa-izvora elektrodepozicijom **41**

3.7. Određivanje aktivnosti americijevih izotopa u pripremljenom alfa-izvoru te iskorištenja elektrodepozicije....42
3.8. Snimanje autoradiograma pripremljenih alfa-izvora....43
3.9. Prikladnost metode u analizi realnih uzoraka....43
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA....45
4.1. Optimiranje uvjeta elektrodepozicije na katodi od nehrđajućeg čelika....47
4.1.1. Ispitivanje utjecaja sastava elektrolita....47
4.1.1.1. Utjecaj elektrolita sastava $(NH_4)_2SO_4/(NH_3OH)_2SO_4/(NH_4)_2C_2O_4$....49
4.1.1.2. Utjecaj elektrolita sastava $(NH_4)_2SO_4/(NH_3OH)_2SO_4/(NH_4)_2C_2O_4$ s dodatkom kompleksirajućih sredstava DTPA i EDTA....51
4.1.1.3. Utjecaj elektrolita sastava $(NH_4)_2C_2O_4$/HCl i Na_2SO_4....54
4.1.1.4. Usporedba ispitivanih vrsta elektrolita....56
4.1.2. Ispitivanje utjecaja primijenjene jakosti struje....58
4.1.3. Ispitivanje utjecaja vremena trajanja elektrodepozicije....63
4.1.4. Ispitivanje utjecaja udaljenosti anoda-katoda....68
4.1.5. Ispitivanje utjecaja volumena elektrolita....71
4.2. Optimiranje uvjeta elektrodepozicije na bakrenoj katodi....73
4.2.1. Ispitivanje utjecaja sastava elektrolita....73
4.2.2. Ispitivanje utjecaja primijenjene jakosti struje....77
4.2.3. Ispitivanje utjecaja vremena trajanja elektrodepozicije....81
4.3. Optimiranje uvjeta elektrodepozicije na srebrnoj katodi....84
4.3.1. Ispitivanje utjecaja sastava elektrolita....84
4.3.2. Ispitivanje utjecaja primijenjene jakosti struje i vremena trajanja elektrolize za elektrolit sastava $(NH_4)_2SO_4/(NH_3OH)_2SO_4/(NH_4)_2C_2O_4$....87
4.4. Ispitivanje utjecaja toplinskog tretiranja alfa-izvora po završetku elektrodepozicije....92
4.5. Optimirani uvjeti elektrodepozicije alfa-izvora....95
4.6. Priprema izvora predloženom metodom elektrodepozicije u određivanju aktinoida u realnim uzorcima....96
4.6.1. Određivanje izotopa uranija....96
4.6.2. Određivanje izotopa plutonija....99
4.6.3. Određivanje izotopa americija i kirija....101
§ 5. ZAKLJUČAK....103
§ 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ....105
§ 7. LITERATURNI IZVORI....107
§ 8. DODATAK....XVII
8.1. Određivanje izotopa uranija u uzorcima voda i sedimenata....XVII
8.1.1. Standardi, otopine i reagensi....XVII

8.1.2. Oprema XVIII
8.1.3. Pretpriprema uzoraka voda i vodenih otopina XVIII
8.1.4. Pretpriprema uzoraka sedimenata XVIII
8.1.5. Odjeljivanje na UTEVA ekstrakcijsko-kromatografskoj smoli XIX
8.1.6. Priprema izvora elektrodepozicijom XIX
8.1.7. Priprema izvora mikro-koprecipitacijom XIX
8.1.8. Izračun koncentracija aktivnosti/masenih aktivnosti izotopa uranija XX
8.2. Određivanje izotopa plutonija, americija i kirija u uzorcima voda XXIII
8.2.1. Standardi, kemikalije i reagensi XXIII
8.2.2. Pretpriprema uzoraka XXIV
8.2.3. Odjeljivanje plutonija, americija i kirija na TEVA-TRU ekstrakcijsko-kromatografskim smolama XXIV
8.2.4. Odjeljivanje plutonija, americija i kirija pomoću ionsko-izmjenjivačke i ekstrakcijske kromatografije XXV
8.2.5. Priprema izvora elektrodepozicijom XXVI
8.2.6. Priprema izvora mikro-koprecipitacijom XXVI
8.2.7. Izračun masenih aktivnosti izotopa plutonija, americija i kirija XXVII
§ 9. ŽIVOTOPIS XXIX

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

OPTIMIRANJE METODE ELEKTRODEPOZICIJE ALFA-IZVORA S NAGLASKOM NA VRSTU ELEKTROLITA I MATERIJAL KATODE

Matea Krmpotić
Institut "Ruđer Bošković", Bijenička cesta 54, 10 000 Zagreb

U doktorskom radu ispitana je i optimirana metoda elektrodepozicije za pripremu (semi)kvantitativnih alfa-izvora upotrebom nekoliko vrsta elektrolita u kombinaciji s različitim materijalima katoda. Ispitivani parametri odnosili su se na sastav i koncentracije odabranih elektrolita, primijenjenu jakost struje, vrijeme trajanja elektrodepozicije, volumen elektrolita te udaljenost anoda-katoda, kao i uvjete za termičku obradu pripremljenih alfa-izvora prije mjerenja. Pri tome je korištena konvencionalna ćelija za elektrodepoziciju bez sustava za miješanje ili hlađenje otopine. Kvaliteta pripremljenih alfa-izvora ispitivana je alfa-spektrometrijom (spektralna razlučivost) te autoradiografijom (homogenost izlučene aktivnosti). Uvjeti temperature i pH tijekom procesa elektrolize također su ispitani i prikazani. Optimirani uvjeti elektrodepozicije za svaku kombinaciju katoda-elektrolit evaluirani su za primjenu u određivanju aktinoida (izotopa uranija, plutonija, americija i kirija) u različitim vrstama uzoraka.

(116 + XXXII stranice, 58 slika, 25 tablica, 121 literaturni navod, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Horvatovac 102a, Zagreb i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb.

Ključne riječi: alfa-spektrometrija/alfa-izvori/elektrodepozicija/materijal katode/elektrolit

Mentor: dr. sc. Martina Rožmarić Mačefat, zn. sur.

Rad prihvaćen: [7. ožujka 2018.]

Ocjenitelji:
1. prof. dr. sc. Nives Galić
2. dr. sc. Martina Rožmarić Mačefat, zn. sur.
3. prof. dr. sc. Ljudmila Benedik

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

OPTIMISATION OF ALPHA SOURCES PREPARATION BY ELECTRODEPOSITION METHOD WITH EMPHASIS ON ELECTROLYTES AND CATHODE MATERIAL VARIATIONS

Matea Krmpotić
"Ruđer Bošković" Institute, Bijenička cesta 54, 10 000 Zagreb, Croatia

The electrodeposition method for (semi)quantitative alpha source preparation, using several electrolyte solution-cathode material combinations, was investigated and optimised. The investigated factors were focused on electrolyte composition and concentration, applied current, electrodeposition time, electrolyte volume and anode-cathode distance, along with the subsequent source heating conditions, for the conventional electrodeposition cell (with no external stirring or cooling system). The quality of the obtained sources was evaluated by alpha-particle spectrometry (spectral resolution) and autoradiography (source homogeneity). The conditions (temperature and the solution pH) during the electrodeposition process were also studied and discussed. The optimised parameters for each system were provided, and evaluated for usage in determination of actinides (uranium, plutonium, americium and curium isotopes) in various sample matrices.

(116 + XXXII pages, 58 figures, 25 tables, 121 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

Keywords: alpha-spectrometry/alpha-sources/electrodeposition/cathode material/electrolyte

Supervisor: Dr. Martina Rožmarić Mačefat, Research Associate

Thesis accepted: [March 7th 2018]

Reviewers:
1. Dr. Nives Galić, Professor
2. Dr. Martina Rožmarić Mačefat, Research Associate
3. Dr. Ljudmila Benedik, Professor

§ 1. UVOD

Alfa-spektrometrija je radioanalitička metoda određivanja radioaktivnih izotopa koji se raspadaju emisijom alfa-čestica. Riječ je o vrlo selektivnoj metodi koja svoju primjenu nalazi u raznim granama znanosti i industrije, kao što su geološke studije, studije prikupljanja nuklearnih podataka, praćenje stanja u okolišu uslijed eksploatacije mineralnih ruda, korištenja mineralnih gnojiva u poljoprivredi (primarno fosfatnih), praćenje redovnog rada nuklearnih reaktora i nakon nuklearnih akcidenata, u kontroli kvalitete hrane i vode za piće itd.[1–4] Njezina široka primjena temelji se na visokoj osjetljivosti detektora, niskoj granici detekcije te prihvatljivoj ekonomskoj cijeni cijelog sustava (alfa-spektrometra), ali i samog detektora (najčešće poluvodičkog silicijevog detektora) koji se jednostavno mijenja, čisti i održava. Dodatna prednost je i veličina samog instrumenta koji ne zahtijeva mnogo prostora za smještaj, kao što je to primjerice slučaj kod korištenja masenih spektrometara, poput ICP-MS-a, i pogotovo AMS-a.[5–7]

S druge pak strane alfa-spektrometrija ima nekoliko nedostataka od kojih je glavni onaj povezan sa samom prirodom emitiranih alfa-čestica koje se ovom metodom direktno mjere (detektiraju) u interakciji s efikasnim volumenom detektora. Kako alfa-čestice (masivne, pozitivno nabijene helijeve jezgre, $^{4}He^{2+}$) imaju kratak domet i vrlo lako gube energiju ionizacijom medija kroz koji prolaze potrebno je evakuirati komoru za detekciju kako bi se osigurao minimalan gubitak energije zračenja na putu od izvora do detektora, ali i pripremiti izvor odgovarajuće kvalitete kako bi se spriječio gubitak energije unutar samog alfa-izvora (efekt samoapsorpcije). Nedostatak ove metode leži u činjenici da nije moguće određivati radionuklide istih ili vrlo bliskih energija raspada zbog problema spektralnih interferencija pri čemu dolazi do preklapanja pikova u snimljenom spektru koji se ne mogu razlučiti. Moguće je numeričkim metodama obraditi spektre[8,9], ali se takva praksa uglavnom ne primjenjuje. Stoga je prije svakog mjerenja potrebno provesti dugotrajan analitički proces s ciljem da se radioanalit potpuno kemijski odijeli od svih smetajućih stabilnih i radioaktivnih elemenata te pripremi radioaktivni izvor u obliku koji je pogodan za mjerenje (tanak i homogen kako bi se osigurala visoka razlučivost snimljenog alfa-spektra).[10]

Radioanalitički postupak određivanja radionuklida alfa-spektrometrijom sastoji se od nekoliko koraka:

- pretpriprema uzorka (npr. zakiseljavanje uzoraka vode, sušenje ili spaljivanje bioloških uzoraka, sedimenata i tla, njihovo usitnjavanje, homogenizacija i sl.)
- dodatak odgovarajućeg radioaktivnog obilježivača (engl. *tracer*) za praćenje iskorištenja radioanalitičkog postupka
- ukoncentriravanje radioanalita iz (većih) volumena tekućih uzoraka uparavanjem i selektivnim taloženjem, primjerice $Fe(OH)_3$[11,12], MnO_2[13], $(Ca)_3(PO_4)_2$[14], ili adsorpcijom[15]
- sušenje i/ili žarenje te razaranje krutih uzoraka serijom različitih otapala (ovisno o sastavu materijala) upotrebom anorganskih kiselina (poput HNO_3, HF, $HClO_4$, HCl/H_2O_2)[16–19], mikrovalnom digestijom[11], alkalnom fuzijom[20] i sl.
- odjeljivanje radioanalita od svih smetajućih elemenata selektivnim taloženjem[21], ekstrakcijom tekuće-tekuće[11,17], ionsko-izmjenjivačkom kromatografijom[22,23], ekstrakcijskom kromatografijom[18,24–26] ili njihovom kombinacijom
- priprema alfa-izvora za detekciju
- mjerenje alfa-spektrometrom
- obrada snimljenog spektra i izračun aktivnosti
- procjena mjerne nesigurnosti.

Potreba za pojedinim koracima ovisit će prvenstveno o vrsti određivanih radionuklida, o njihovoj koncentraciji u uzorku te o samoj matrici uzorka.

Jedan od najvažnijih koraka, neposredno prije samog mjerenja, je priprema stabilnog alfa-izvora koji je jednostavan za rukovanje, a istovremeno osigurava snimanje kvalitetnog, razlučivog alfa-spektra za pouzdanu obradu i interpretaciju prikupljenih podataka. U tu svrhu razvijene su brojne metode kao što su: direktno otparavanje čiste otopine radioanalita na čvrstoj podlozi, sa ili bez dodataka sredstava za smanjenje površinske napetosti[27–30], u struji zraka ili pod vakuumom[31,32], vakuumska sublimacija uz taloženje na supstratu[27,30], liofilizacija[30], elektroraspršenje[27,30], raspršivanje na čvrstoj podlozi ili na tankom sloju ionsko-izmjenjivačkih smola[30], selektivna adsorpcija na površini tankih filmova[33,34], ionska implantacija u supstrat (engl. *recoil implantation*)[35], elektrodepozicija[36–40], samodepozicija na metalu[41–43], mikro-koprecipitacija[44,45], itd.

Metode poput vakuumske sublimacije, elektroraspršenja ili ionske implantacije u supstrat se najčešće koriste u metrologiji (za kalibraciju instrumenata, prikupljanje nuklearnih podataka poput vjerojatnosti emisije zračenja i sl.) jer omogućavaju pripremu vrlo tankog, homogenog sloja radioanalita (nerijetko monosloj) pa je posljedično i razlučivost spektara

(unutar fizikalnih mogućnosti instrumenta) najviša moguća.[46] Međutim iskorištenja tih postupaka su vrlo niska pa nisu praktični u analitičkim postupcima koji se koriste za određivanje niskih aktivnosti alfa-emitera u uzorcima iz okoliša, gdje se svaki gubitak analita mora svesti na najmanju moguću mjeru. Stoga se pri određivanju radionuklida u prirodnim uzorcima, gdje su njihove koncentracije aktivnosti/masene aktivnosti uglavnom vrlo niske, za pripremu izvora najviše koriste (semi)kvantitativne metode mikro-koprecipitacije i elektrodepozicije.

Mikro-koprecipitacija je vrlo jednostavna i praktična metoda koja se koristi za brzu pripremu izvora, ali nedostatak je dobivanje spektara smanjene razlučivosti. Temelji se na selektivnom mikro-taloženju radioanalita iz otopine uz dodatak odgovarajućeg stabilnog nosača, uglavnom lantanoida (La, Nd, Sm, Ce).[44,45,47–50] Razvijena je kao potencijalna zamjena za elektrodepoziciju u svrhu pojednostavljenja i skraćivanja procesa pripreme izvora kako bi se dodatno skratio ionako dug radiokemijski postupak. U samo 30-tak minuta ovom metodom je moguće pripremiti izvor i započeti mjerenje[47,48], dok u slučaju elektrodepozicije taj proces traje i do nekoliko sati[51,52], ovisno o radionuklidu (kemijskom elementu) od interesa. Međutim, elektrodepozicija je još uvijek najraširenija metoda pripreme izvora za alfa-spektrometrijska mjerenja te su napravljena brojna istraživanja optimiranja metode za cijeli niz aktinoida.[36,39,51,53–60] Razlog tome leži u činjenici da je uz visoka iskorištenja moguće na relativno jednostavan način pripremiti izvore optimalne kvalitete koji daju alfa-spektre vrlo visoke razlučivosti. Nerijetko se upravo tom metodom pripremaju i kalibracijski izvori za umjeravanje instrumenata.

Elektrodepozicija plijeni pozornost radiokemičara već gotovo pola stoljeća, ali još uvijek nije do kraja razjašnjen kompleksan mehanizam taloženja elementa na metalnoj podlozi (katodi). Jednu od prvih, jednostavnijih teorija elektrodepozicije netopljivih hidroksida postavio je P. G. Hansen 1959. godine.[61] Do danas su proučavani mnogi slučajevi elektrodepozicije aktinoida kako bi se potvrdila njegova teorija.[62–66] Ovisno o vrsti elektrolita dijeli se na tzv. *electroplating* u organskom mediju i klasičnu elektrodepoziciju u vodenom mediju. Razlika je prvenstveno u početnim uvjetima elektrolize te u konačnici u vrsti izlučenog taloga, kao kompleksnog spoja ili hidroksida metala.[64,67,68] Pregled dosadašnjih istraživanja i napretka u pripremi izvora za alfa-spektrometrijska mjerenja metodom elektrodepozicije prikazan je detaljnije u Literaturnom pregledu.

Zbog svega navedenog, u ovoj doktorskoj disertaciji pozornost je posvećena upravo razvoju i primjeni elektrodepozicije u pripremi izvora za alfa-spektrometriju te je svrha rada bila:

- ispitivanje i optimiranje uvjeta elektrodepozicije u pripremi izvora americijevih izotopa korištenjem različitih elektrolita na različitim materijalima katoda
- omogućavanje jednostavne i kvantitativne pripreme homogenih, stabilnih i reproducibilnih alfa-izvora za dobivanje kvalitetnih spektara visoke razlučivosti
- redovna primjena elektrodepozicije u svakodnevnom laboratorijskom radu pri određivanju prirodnih i umjetnih radionuklida u prirodnim uzorcima metodom alfa-spektrometrije usporedno s trenutno korištenom metodom mikro-koprecipitacije.

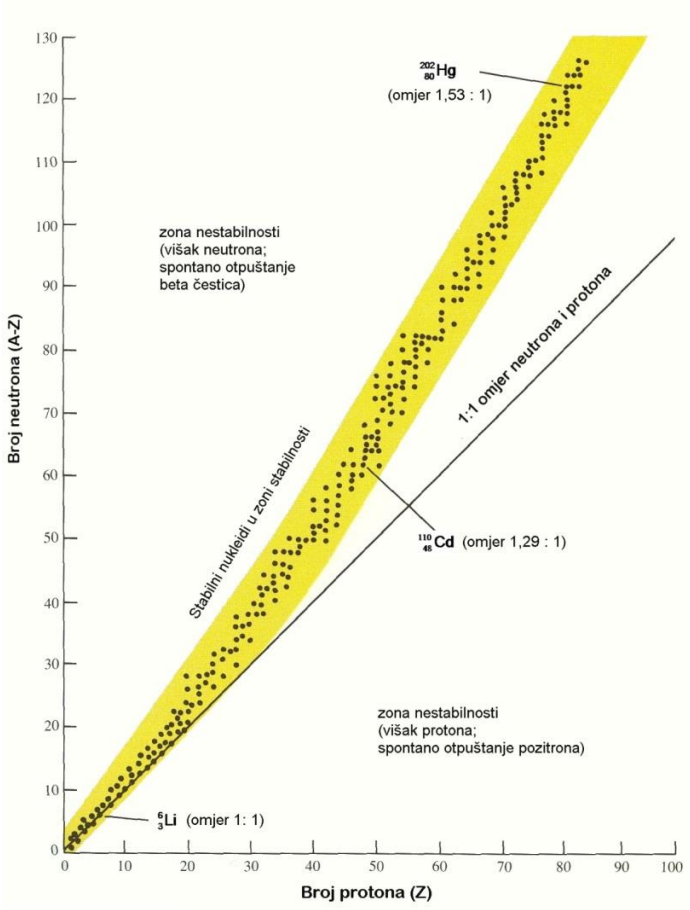
§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Radioaktivnost

Otkriće prirodne radioaktivnosti pripisuje se francuskom fizičaru Henri Becquerelu (1896. godine) koji je proučavao uranijevu sol (kalijev uranil sulfat dihidrat $K_2UO_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$) osvjetljavajući ju ultraljubičastim zračenjem, kada je ustvrdio da dolazi do emisije nepoznatog zračenja koje zacrnjuje fotografsku ploču, pa čak i u mraku zaštićenu papirom, staklom i ostalim tvarima.[69] Nastavno na njegova istraživanja supružnici Pierre Curie i Marie Sklodowska Curie zaključili su (1898. godine) da su uranijeve zrake fenomen na atomskoj razini, karakterističan za pojedini element, a ne za kemijsko ili fizikalno stanje tvari koja zrači te su uveli pojam *radioaktivnosti*. Radioaktivnost je spontana transformacija (raspad) atomske jezgre uz oslobađanje energije u obliku zračenja i/ili čestica. Na taj način energijski nestabilna atomska jezgra prelazi u stabilno stanje. Prema međunarodnom (SI) sustavu mjernih jedinica, jedinica za radioaktivnost je Becquerel [Bq], što odgovara jednom radioaktivnom raspadu u sekundi. Osim Becquerela danas se još uvijek koristi i Curie [Ci], ali uglavnom za izražavanje vrlo visokih aktivnosti, pri čemu jedan Ci iznosi $3{,}7 \cdot 10^{10}$ Bq.

2.1.1. Vrste radioaktivnog raspada

Ovisno o kemijskom elementu te o broju nukleona u jezgri atoma (dakle masenom broju A), odnosno o broju protona i neutrona koji su elementarne sastavnice jezgre prema proton-neutron modelu, ovisit će hoće li pojedini nuklid biti radioaktivan ili ne.[4] Međusobni omjer protona i neutrona daje uvid u stabilnost jezgre koju sačinjavaju. Stabilne jezgre su rezultat jednakog broja protona i neutrona za lakše elemente, dok se taj omjer povećava u korist broja neutrona s porastom rednog broja (Z) elementa, što se može vidjeti i na *N-P* dijagramu (slika 2.1). Dakle jezgre u zoni stabilnosti (žuto osjenčano na slici 2.1) su stabilne i ne podliježu radioaktivnom raspadu, dok se one izvan te zone raspadaju na jedan ili nekoliko načina.



Slika 2.1. *N-P* dijagram zone stabilnosti jezgara (stabilni nuklidi označeni su crnim točkama)[70]

2.1.1.1. Alfa-raspad

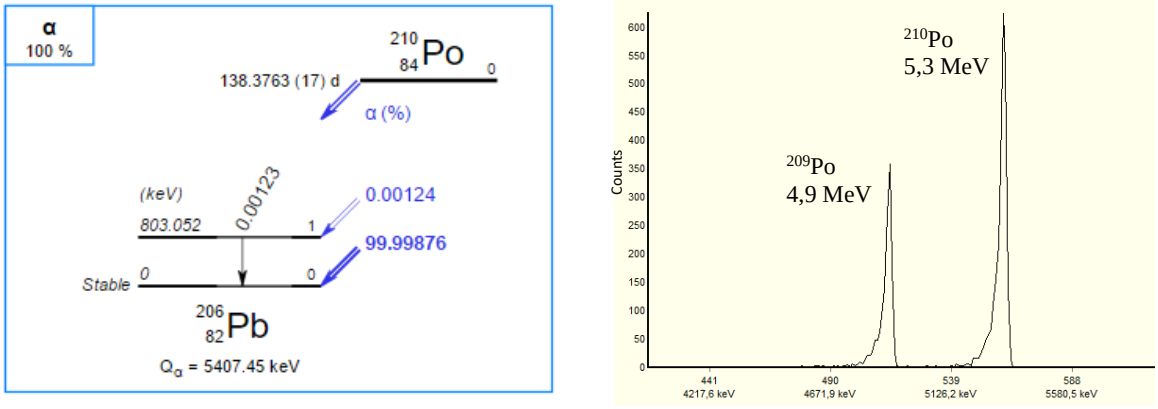
Jezgre teških atoma ($Z \geq 84$), kao što su Po, Th, U, Am, energijski su nestabilne te se raspadaju na lakše jezgre emisijom alfa-zračenja pri čemu nastaje novi kemijski element rednog broja (Z) umanjenog za 2 i masenog broja (A) umanjenog za 4. Ova subatomska transformacija može se prikazati na sljedeći način:

$$^{A}_{Z}X \longrightarrow {}^{A-4}_{Z-2}Y + {}^{4}_{2}\alpha \qquad (2.1)$$

gdje su simboli X i Y početna i konačna nuklearna vrsta (jezgra), a emitirane α-čestice ustvari helijeve jezgre sastavljene od dva protona i dva neutrona.[71]

Energija nastala raspadom početne jezgre raspodjeljuje se između novonastale jezgre i α-čestice, pri čemu gotovo sva energija pripada lakšoj α-čestici te se može reći da nastalo zračenje ima jasno definiranu energiju. Međutim, sam mehanizam nuklearnog raspada pojedinog atoma može podrazumijevati nastanak nekoliko mono-energijskih α-čestica međusobno različitih, ali bliskih energija (razlika < 1 %), s različitim vjerojatnostima emisije.

Pritom nastaju nove jezgre istog elementa, ali u različitim pobuđenim stanjima, nakon čega slijedi otpuštanje suviška energije emisijom gama-zračenja i prelaskom u osnovno energijsko stanje. Zato kažemo da su spektri α-zračenja linijski, a u nekim slučajevima i mono-energijski (npr. ^{210}Po, ^{148}Gd), kako je prikazano na slici 2.2.



(a) (b)

Slika 2.2 (a) Shema radioaktivnog raspada ^{210}Po[72] i (b) primjer alfa-spektra smjese dvaju izotopa polonija, ^{209}Po i ^{210}Po

Većina energija α-zračenja prirodnih radionuklida nalazi se u rasponu od 4 MeV do 6 MeV. Općenito se može reći da što je vrijeme poluraspada teške jezgre manje (što je ona nestabilnija) to je i energija emitiranog α-zračenja veća.

2.1.1.2. Beta-raspad

Proces beta-raspada podrazumijeva nastanak nove jezgre nepromijenjenog masenog broja (A), ali atomskog broja (Z) uvećanog ili umanjenog za 1, ovisno o kojem od tri tipa beta-raspada je riječ − emisiji elektrona, pozitrona ili o zahvatu elektrona.[71] U prvom slučaju riječ je o β^--raspadu koji se može prikazati na sljedeći način:

$$ {}^{A}_{Z}\mathrm{X} \longrightarrow {}^{A}_{Z+1}\mathrm{Y} + \beta^- + \bar{\nu} \tag{2.2} $$

gdje su X i Y početna i konačna nuklearna vrsta (jezgra), β^- emitirana beta-negativna čestica (elektron), a $\bar{\nu}$ antineutrino.

Drugi slučaj je β^+-raspad koji slijedi relaciju:

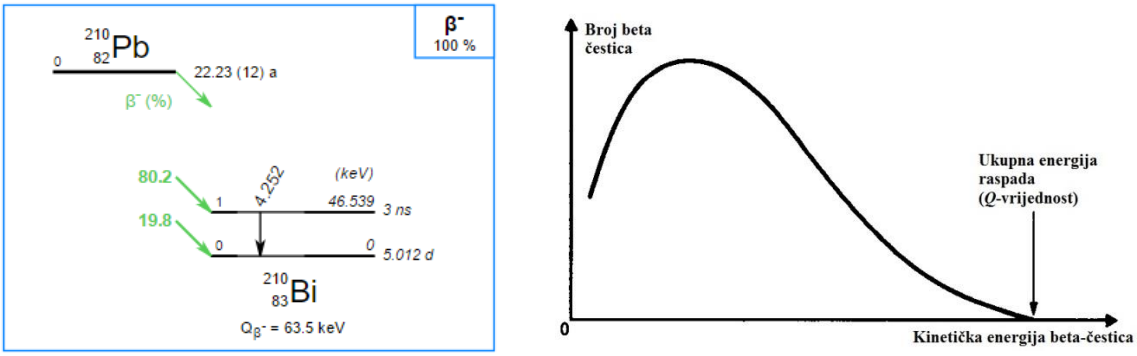
$$ {}^{A}_{Z}\mathrm{X} \longrightarrow {}^{A}_{Z-1}\mathrm{Y} + \beta^+ + \nu \tag{2.3} $$

gdje su X i Y početna i konačna nuklearna vrsta (jezgra), β^+ emitirana beta-pozitivna čestica (pozitron), a ν neutrino.

Treća vrsta beta-raspada je zahvat elektrona, karakteriziran zahvatom elektrona (najčešće iz K-ljuske atoma) od strane protona iz jezgre. Proton koji je zahvatio elektron postaje neutron, a iz jezgre se emitira samo neutrino točno određene energije. Pritom se upražnjeno mjesto u K-ljusci popunjava nekim od elektrona iz viših energijskih nivoa uz emisiju fotona (*X*- zraka). Tako se redni broj novonastale jezgre smanjuje za 1 u odnosu na početnu jezgru, što odgovara mehanizmu β^+-raspada. Mehanizam zahvata elektrona može se prikazati na sljedeći način:

$$ {}^{A}_{Z}X + e^{-} \longrightarrow {}^{A}_{Z\text{-}1}Y + \nu \qquad (2.4) $$

Svaki beta-raspad karakteriziran je specifičnom energijom raspada koja se raspodjeljuje između nove jezgre, elektrona/pozitrona i antineutrina/neutrina. Detekcijom β-čestica dobiva se spektar u cijelom rasponu energija, od nule pa sve do maksimalne energije raspada (slika 2.3), a spektar ovakvog zračenja je stoga kontinuirani.



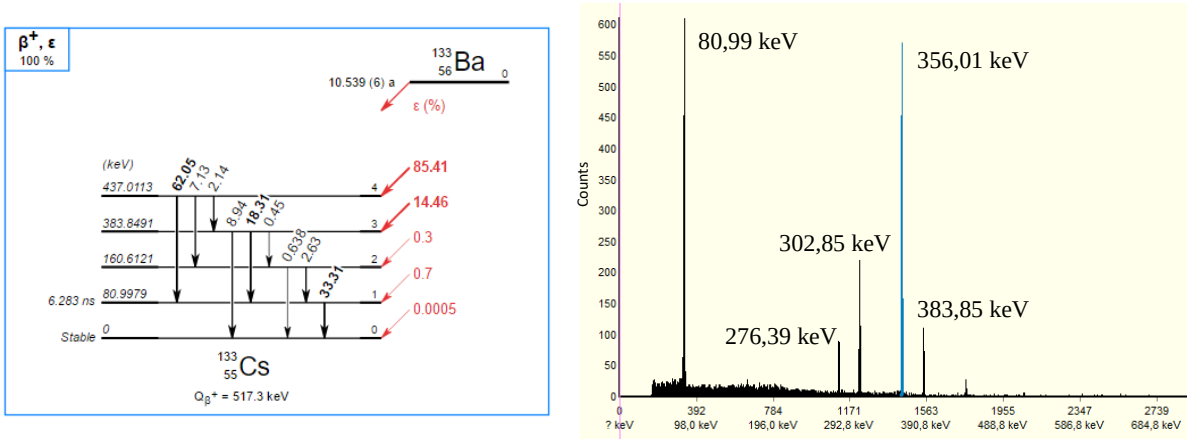
(a) (b)

Slika 2.3 (a) Shema radioaktivnog raspada $^{210}Pb^{72}$ i (b) primjer spektra energija emitiranih beta-čestica

2.1.1.3. Gama-raspad

Gama-zračenje je visoko-energijsko elektromagnetsko zračenje valnih duljina manjih od *X*-zraka, u rasponu energija od nekoliko desetaka do nekoliko tisuća keV (uglavnom ispod 10 MeV) te je vrlo prodorno i slabo-ionizacijsko. Gama-zračenje emitiraju pobuđene jezgre, nastale alfa ili beta-raspadom, u svojem prijelazu u osnovno ili neko od pobuđenih, ali nižih energijskih stanja.[71] Gama-raspadom dolazi samo do promjene energije radioaktivne jezgre bez

promjene masenog broja (A) i rednog broja (Z). Spektri γ-zračenja su, kao i kod emisije α-zračenja, linijski, ali ne i mono-energijski (slika 2.4).



(a) (b)

Slika 2.4 (a) Shema radioaktivnog raspada $^{133}Ba^{72}$ i (b) primjer gama-spektra ^{133}Ba

2.1.1.4. Spontana fisija

Proces spontane fisije jedini je izvor visoko-energijskih nabijenih čestica, masa većih od α-čestica, koji je otkriven 1938. godine. U principu su sve teške jezgre spontano fisibilne pri čemu nastaju dvije nove, lakše jezgre. Za sve osim za jako teške jezgre, ovaj je proces inhibiran vrlo visokom energijskom barijerom koja mora biti prijeđena uslijed distorzije same jezgre iz originalnog sferičnog oblika. Dakle, spontana fisija nije signifikantan proces, osim za transuranijske izotope jako velikih masenih brojeva. Najpoznatiji primjer izotopa koji podliježe spontanoj fisiji je ^{252}Cf s vremenom poluraspada $T_{1/2}$ = 85 god (odnosi se samo na proces spontane fisije). No unatoč fisibilnosti ove jezgre najveća vjerojatnost raspada se ipak odnosi na emisiju α-zračenja tako da je stvarno vrijeme poluraspada ^{252}Cf ustvari $T_{1/2}$ = 2,65 god.[69]

2.1.1.5. Inducirana fisija

Inducirana fisija podrazumijeva reakciju fisije induciranu bombardiranjem jezgre neutronima, protonima, deuteronima (pn), ionima helija te γ i *X*-zrakama srednjih energija. Tako se mogu i relativno lakši elementi, poput Bi, Pb, Au, Ta i nekih rijetkih zemalja, pretvoriti u fisibilne jezgre.[69]

2.1.2. Zakon radioaktivnog raspada

Radioaktivni raspad je slučajan događaj koji je posljedica prirodne težnje energijski nestabilnih jezgara da prijeđu u svoje stabilno stanje. Kako je riječ o slučajnom događaju ne može se predvidjeti kada će se pojedina radioaktivna jezgra raspasti, ali se može reći da će se određeni broj jezgara raspasti u jedinici vremena i to s vjerojatnošću koja odgovara konstanti radioaktivnog raspada (λ) karakterističnoj za svaki pojedini izotop.[69] Promjena broja jezgara u vremenskom intervalu dt dana je relacijom:

$$N(t + \mathrm{d}t) - N(t) = \mathrm{d}N = -N(\mathrm{t})\lambda \mathrm{d}t \tag{2.5}$$

iz čega proizlazi da je

$$\frac{\mathrm{d}N}{N} = -\lambda \mathrm{d}t \tag{2.6}$$

Integriranjem ove diferencijalne jednadžbe dolazimo do eksponencijalnog zakona koji glasi:

$$N(t) = N_0 \mathrm{e}^{-\lambda t} \tag{2.7}$$

gdje je N broj nepromijenjenih atoma u vremenu t, N_0 početan broj atoma u vremenu $t = 0$, a λ konstanta radioaktivnog raspada karakteristična za pojedini izotop.

Iz izraza 2.7 se može zaključiti da ukoliko je brzina raspada proporcionalna broju atoma u vremenu t tada je brzina radioaktivnog raspada jednaka:

$$-\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = \lambda N \tag{2.8}$$

Integriranjem izraza 2.8 dobiva se relacija:

$$\ln N = -\lambda t + a \tag{2.9}$$

Konstanta integracije a određuje se iz postavljenih granica $N = N_0$ kada je $t = 0$, što je jednako izrazu $a = \ln N_0$. Kombiniranjem ovog izraza s jednadžbom 2.9 dobivamo:

$$\ln N/N_0 = -\lambda t \tag{2.10}$$

odnosno

$$\frac{N}{N_0} = \mathrm{e}^{-\lambda t} \tag{2.11}$$

Karakteristična brzina radioaktivnog raspada može se vrlo praktično prikazati i kao vrijeme poluraspada ($T_{1/2}$) što odgovara vremenu potrebnom da se početna količina radioaktivnih

jezgara reducira na polovicu tog broja. Tako da možemo reći da je u vremenu $t = T_{1/2}$, $N = N_0/2$ čime dobivamo sljedeće izraze:

$$\ln\frac{1}{2} = -\lambda T_{1/2} \tag{2.12}$$

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0{,}69315}{\lambda} \tag{2.13}$$

Međutim, u praksi se nikada ne računa broj neraspadnutih jezgara već aktivnost uzorka koja se definira kao broj nuklearnih raspada u jedinici vremena te glasi:

$$A(t) = \left|\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t}\right| = \lambda N(t) = \lambda N_0 \mathrm{e}^{-\lambda t} \tag{2.14}$$

odnosno

$$A(t) = A_0 \mathrm{e}^{-\lambda t} \tag{2.15}$$

a izražava se u [Bq] (broju nuklearnih transformacija u sekundi).

2.2. Detekcija alfa-zračenja

Nuklearno zračenje moguće je detektirati samo u interakciji s medijem kroz koji prolazi. Alfa-čestica u interakciji s medijem gubi znatan udio svoje energije sudarima s elektronima te se vrlo brzo zaustavlja. Primjera radi, jedna alfa-čestica izgubi u prosjeku 35 eV energije u jednom ionizacijskom sudaru u zraku, a na tom putu može stvoriti i do 10^5 ionskih parova prije nego se potpuno zaustavi. Prilikom sudara s elektronima može doći do pobuđivanja (ekscitacije) medija ili do disocijacije, odnosno ionizacije atoma i/ili molekula. Dakle, promatranjem ionizacije efikasnog volumena detektora, tj. mjerenjem izlaznog signala, koji je posljedica nastalih iona i slobodnih elektrona, omogućuje detekciju alfa-zračenja. Spomenuti fenomen ionizacije efikasnog volumena detektora primjenjuje se za detekciju zračenja ionizacijskim komorama koje su ispunjene plinom te poluvodičkim detektorima gdje se mjeri direktan broj nastalih ionskih parova, odnosno parova elektron-šupljina. Fenomen pobuđivanja molekula efikasnog volumena detektora primjenjuje se upotrebom scintilacijskih brojača gdje se mjeri puls nastalog svjetla kao nusprodukta interakcije zračenja sa scintilatorom.[71]

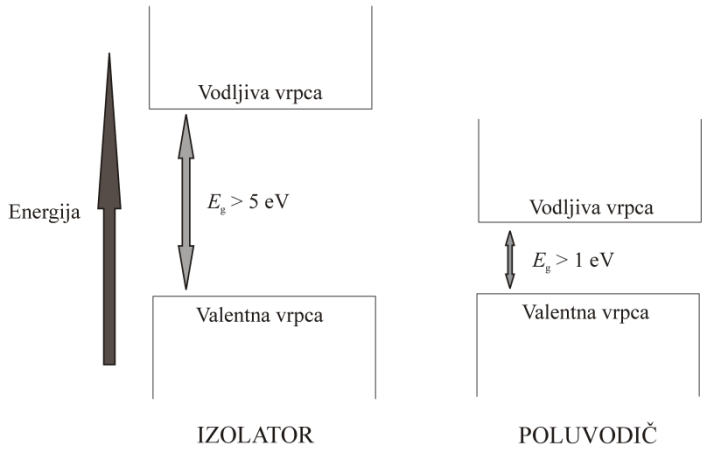
2.2.1. Poluvodički silicijevi detektori

Poluvodiči (silicij i germanij) su kao osnovni medij detekcije zračenja postali djelomično dostupni šezdesetih godina dvadesetog stoljeća. Prve verzije zvale su se kristalni brojači (engl. *crystal counters*), dok se današnji moderni detektori zovu poluvodički diodni detektori (engl. *semiconducting diode detectors*) ili jednostavno detektori u čvrstom stanju (engl. *solid-state detectors*). Iako drugi naziv može biti dvosmislen, jer se detektorima u čvrstom stanju također mogu smatrati i scintilacijski brojači (kristali CsI, NaI, ZnS), ovaj pojam se u praksi prvenstveno odnosi na karakterizaciju samo onih uređaja koji se baziraju na prikupljanju nastalih parova elektron-šupljina iz poluvodičkog medija.[71]

Poluvodički detektori su se pokazali izuzetno korisnima zbog svojih pozitivnih karakteristika: odgovarajuće veličine, visoke energijske razlučivosti, kratkog mrtvog vremena i jednostavne proizvodnje različitih debljina kristala, ovisno o primjeni. Negativne strane su im: ograničenje na male dimenzije poluvodičkog kristala te osjetljivost na narušavanje strukture tijekom rada kao posljedica oštećenja zračenjem.

Za detekciju alfa-zračenja (i ostalih nabijenih čestica) koristi se silicij, dok se germanij prvenstveno koristi za detekciju gama-zračenja.

Periodična rešetka kristalnog materijala sadrži energijske vrpce za elektrone prisutne u toj rešetci. Energija bilo kojeg elektrona u čistom materijalu je diskretna, na točno određenoj energijskoj razini (vrpci) te je razdvojena od ostalih vrpci energijskom barijerom (slika 2.5).



Slika 2.5. Shematski prikaz elektronske strukture izolatora i poluvodiča

Valentna vrpca odgovara (valentnim) elektronima u vanjskoj ljusci koji su vezani na točno određenim mjestima unutar strukture kristalne rešetke. U slučaju silicija to su elektroni koji sudjeluju u stvaranju kovalentnih veza. Sljedeća, viša vrpca, naziva se vodljiva vrpca i predstavlja elektrone koji su slobodni za migraciju duž kristala. Te dvije vrpce su razdvojene energijskom barijerom čija visina određuje je li neki materijal vodič, poluvodič ili izolator. U poluvodičkom materijalu bez termičkog pobuđivanja svi su elektroni unutar kristala smješteni u svoje valentne vrpce. Na bilo kojoj temperaturi, osim apsolutne nule, jedan dio termičke energije je podijeljen među elektronima kristala. Moguće je da valentni elektron primi dovoljno termičke energije za prijelaz u više energijsko stanje. Ovaj fenomen predstavlja pobuđivanje elektrona (koji je u normalnim uvjetima dio kovalentne veze) te mogućnost njegovog kretanja kroz kristal. Proces pobuđivanja također ostavlja i šupljinu unutar inače popunjene valentne vrpce. Novonastala kombinacija zove se *par elektron-šupljina* i može se pokrenuti duž kristala ukoliko se na njega primijeni električno polje. Pokretanje oba nosioca naboja predstavlja vodljivost materijala.

Potpuno čisti poluvodički materijali nazivaju se intrinzičkim poluvodičima (engl. *intrinsic semiconductors*) te ih je u praksi gotovo nemoguće pripremiti. U takvom je materijalu broj vodljivih elektrona potpuno jednak broju nastalih šupljina prilikom termičkog pobuđivanja. Međutim, svaki realni materijal sadrži određeni udio nečistoća. Tako se poluvodič

može dopirati određenom količinom drugog elementa kako bi se dobila neka nova svojstva. Ovisno o vrsti dopanda razlikuju se *n*-tip i *p*-tip poluvodiča. Što je veća koncentracija nečistoća, odnosno stranog elementa, to je veća vodljivost poluvodiča.

Silicij je četverovalentni element pa je unutar kristalne rešetke svaki atom okružen sa četiri atoma, međusobno povezanih jednostrukim kovalentnim vezama. Termičko pobuđivanje uzrokuje pucanje jedne od tih veza pri čemu jedan elektron iz elektronskog para prelazi u vodljivu vrpcu ostavljajući za sobom šupljinu i nezasićenu kovalentnu vezu. Ukoliko kristal sadrži nečistoće (dopand) peterovalentnog elementa (*n*-tip poluvodiča), kao što je fosfor, koji je povezan jednostrukim kovalentnim vezama s atomima kristalne rešetke, preostaje mu jedan slobodan elektron koji nije mogao stvoriti niti jednu vezu. Ovaj valentni elektron vrlo je slabo vezan za atom fosfora te mu je potrebna tek mala količina energije za prijelaz u vodljivu vrpcu. Rezultat je nastanak nove vrpce unutar zabranjene zone elektronske strukture iz koje elektroni atoma donora lako postaju vodljivi. Krajnji efekt ovakvog materijala je da elektroni dopanda najviše pridonose ukupnoj vodljivosti te da su glavni nosioci naboja, pri čemu je njihov broj znatno veći od broja zaostalih šupljina inače prisutnih u intrinzičkom materijalu.

Suprotno *n*-tipu, u *p*-tipu je dopand trovalentni element (npr. bor) koji sadrži jedan elektron manje za pravljenje četiri kovalentne veze sa susjednim atomima kristalne rešetke. Stoga jedna veza ostaje nezasićena i predstavlja šupljinu s nešto drugačijim energijskim karakteristikama. Ukoliko elektron bude uhvaćen u tu šupljinu kovalentna veza neće biti jednaka preostalima vezama unutar kristala te je novo-vezani elektron nešto slabije vezan. Takozvani akceptori prave novu energijsku vrpcu unutar zabranjene zone pogodnu za prijelaz slabo vezanog elektrona koji prvobitno potječe iz unutrašnjosti kristala. Velik broj elektrona koji je uhvaćen u akceptorska mjesta lako migrira ostavljajući za sobom šupljine koje na taj način postaju primarni nosioci naboja.

Prolaskom nabijene čestice kroz kristal poluvodiča nastaje velik broj parova elektron-šupljina. Proces nastajanja parova može biti direktan ili indirektan, ovisno o tome uzrokuje li čestica na svojem putu nastajanje slobodnih elektrona koji ne sudjeluju u daljnjoj ionizaciji medija ili visoko-energijskih elektrona (*delta-zraka*) koji migracijom kroz kristal gube energiju sudaranjem te stvaraju nove parove elektron-šupljina. Neovisno o načinu nastajanja parova, bitna veličina u detekciji zračenja je prosječna energija koju nabijena čestica izgubi nastajanjem jednog para. Ova veličina zove se *energija ionizacije* i gotovo je potpuno neovisna o tipu i energiji upadnog zračenja. Također, prilikom prolaska zračenja kroz kristal poluvodiča nastaje

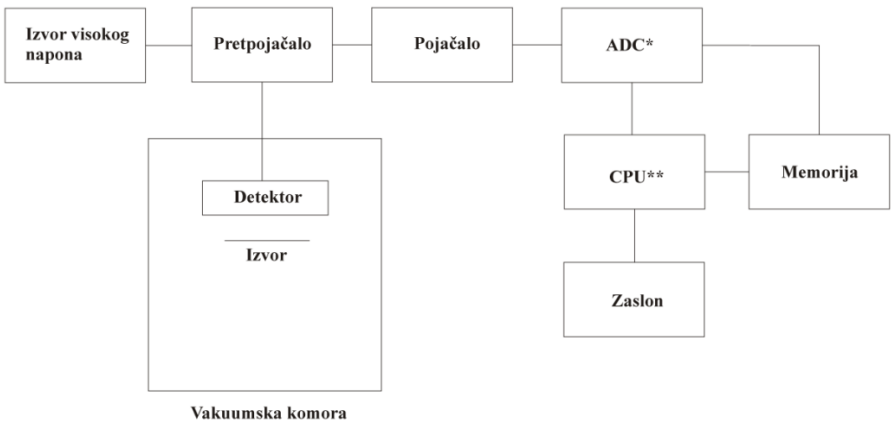
jednak broj kako elektrona tako i šupljina, neovisno je li riječ o *n*–tipu ili *p*–tipu materijala. Dominantna prednost poluvodičkih detektora leži upravo u toj niskoj energiji potrebnoj za pobuđivanje elektrona (odnosno nastanka parova elektron-šupljina).

Energija ionizacije silicija iznosi oko 3 eV, za razliku od 30 eV koliko je potrebno da nastane ionski par u plinu. U poluvodiču će se dakle za istu česticu, iste energije, stvoriti 10 puta veći broj nosioca naboja u odnosu na plinski medij. Osim većeg broja nosioca naboja time se postiže i manja statistička fluktuacija u njihovom broju po pulsu jer im broj raste. Nastali broj parova elektron-šupljina direktno je proporcionalan početnoj energiji upadnog zračenja te je mjerenjem visine pulsa moguće snimati energijske spektre.

Silicijev poluvodički detektor idealan je za detekciju alfa-zračenja jer je energijska barijera potrebna za pobuđivanje elektrona u vodljivu vrpcu dovoljno niska za nastajanje velikog broja nosioca naboja (1,115 eV pri 300 K), a opet dovoljno visoka da se detektor ne treba hladiti kako bi se ta barijera povećala i pritom smanjio pozadinski šum (što je slučaj kod germanijskih poluvodičkih detektora koji se koriste za detekciju grama-zračenja).

2.2.1.1. Alfa-spektrometar

Alfa-spektrometar je relativno jednostavan instrument čije su glavne komponente shematski prikazane na slici 2.6. Sastoji se od vakuumske komore u koju je smješten detektor zajedno s pomičnim postoljem za alfa-izvor kako bi se mogla kontrolirati geometrija mjerenja (slika 2.7). U praksi je čest slučaj spajanja više detektora u seriju (jer same komore ne zauzimaju puno prostora) što je dodatna prednost jer se time i spajaju na zajedničku vakuumsku pumpu, ali i na jedno centralno računalo (slika 2.7).



Slika 2.6. Shematski prikaz alfa-spektrometra (*analogno-digitalni pretvornik; **središnja procesorska jedinica)



Slika 2.7. Fotografija jedne komore alfa-spektrometra s PIPS-detektorom (lijevo) te jedne jedinice sa setom od 12 komora (desno) (Alpha Analyst^{TM}, Canberra)

Moderan silicijev poluvodički detektor spada u skupinu tzv. PIPS-detektora (engl. *Passivated Implanted Planar Silicon Detectors*) te se danas uglavnom koristi umjesto DJD (engl. *Diffused Junction Detectors*) ili SSB-detektora (engl. *Silicon Surface Barrier Detectors*). Prednosti PIPS-detektora (a jednim dijelom i SSB-detektora) u odnosu na stare DJD-detektore su:

- optimalna geometrija – izvor može biti postavljen u neposrednoj blizini samog detektora ukoliko se pokaže potreba za višim efikasnostima detekcije što je posebno važno pri određivanju niskih aktivnosti
- tanak ulazni prozor ($\leq$ 500 Å) zbog čega je gubitak energije zračenja u tom dijelu zanemariv
- mogućnost rada u uvjetima niskog tlaka (vakuum)
- nizak šum
- niska tamna struja što omogućava odličnu stabilnost sustava u radnom rasponu primijenjenih napona (oko 100 V)
- brzi odziv (stvaranje izlaznog impulsa) što omogućava mjerenje vrlo visokih aktivnosti bez bojazni za narušavanje razlučivosti detektora
- gotovo linearan odnos kanal-energija upadnog zračenja
- neosjetljivost na beta i gama-zračenje
- robusnost
- mogućnost čišćenja površine ukoliko dođe do njezine kontaminacije
- dugotrajnost.

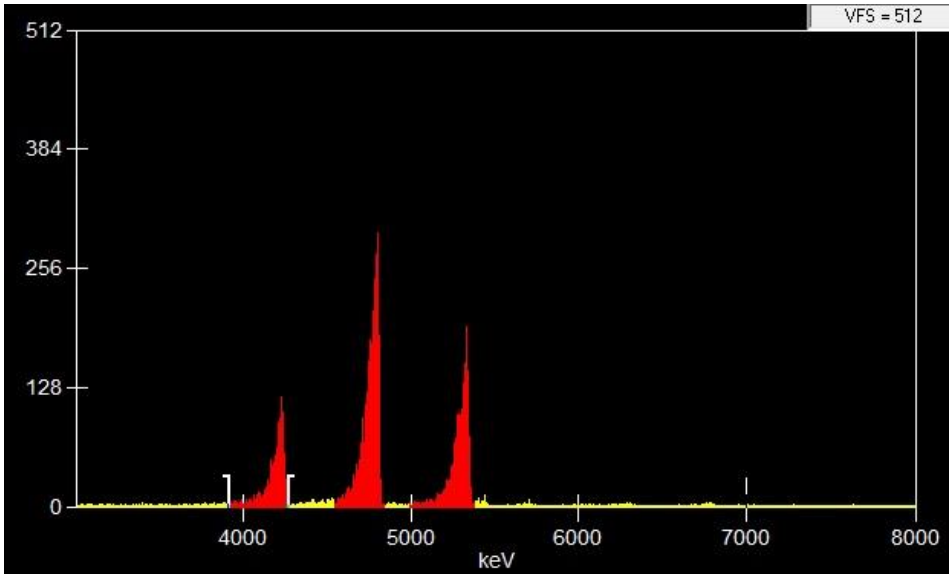
Osnovne karakteristike PIPS-detektora različitih geometrija prikazane su u tablici 2.1 iz koje je vidljivo da apsolutna efikasnost detekcije raste povećanjem aktivne površine detektora, dok se razlučivost smanjuje. Ovo općenito pravilo neovisno je o udaljenosti izvor-detektor. Povećanjem udaljenosti izvor-detektor efikasnost detekcije opada, ali se razlučivost povećava, jer se na taj način smanjuje broj alfa-čestica koje do detektora stižu pod malim kutovima.

Tablica 2.1. Radne karakteristike PIPS-detektora različitih geometrija[73]

Aktivna površina / mm^2	**300**	**450**	**600**	**900**	**1200**
Debljina / μm (min/maks)	150/315	150/315	150/315	150/315	150/315
Preporučeni napon / V	+20/80	+20/80	+20/80	+20/80	+20/80
Si – otpornost (min Ω–cm)	2000	2000	2000	2000	2000
Radna temperatura (min/maks)	–20/+40	–20/+40	–20/+40	–20/+40	–20/+40
Tamna struja (pri 25 °C) (tipična/maks – nA)	15/70	25/100	30/120	40/200	60/300
α-razlučivost / keV	17/19	18/20	23/25	25/30	30/37
Apsolutna efikasnost / %					
udaljenost 2 mm	36,8	40,2	41,0	43,6	44,5
udaljenost 5 mm	23,5	28,3	31,2	34,8	36,9
udaljenost 15 mm	7,3	10,1	12,4	16,1	18,9

Izvor za detekciju zračenja mora biti pripremljen tako da njegova aktivna površina bude jednaka ili manja od promjera aktivne površine detektora. U praksi se najčešće koriste aktivne površine detektora od 600 mm^2, što za izvor promjera 17,5 mm, koji je od detektora udaljen između 5 mm i 7 mm, daje efikasnost od 25 % do 30 %.[3]

Pikovi u spektrima alfa-čestica nisu simetrični (ne slijede Gaussovu krivulju), već pokazuju blago širenje (engl. *peak tailing*) prema nižim energijama (prikazano na slici 2.8) uslijed gubitka energije u nuklearnim sudarima s aktivnim volumenom detektora koji ne stvaraju parove elektron-šupljina.[74,75] Koliko će se pikovi širiti prema nižim energijama ovisi o više faktora: aktivnoj površini (veličini) detektora, razlici energija između dva pika, omjeru aktivnosti više-energijskog i niže-energijskog pika, udaljenosti izvor-detektor, kolimaciji detektora, tlaku unutar detektorske komore, veličini analitičkog prozora u spektru (spektralnoj širini kanala) te u konačnici i samoj debljini izvora zračenja. Zato je svaka komora alfa-spektrometra evakuirana čime se gubitak energije alfa-čestica u zraku svodi na najmanju moguću mjeru.



Slika 2.8. Alfa-spektar izotopa uranija: ^{238}U (4,2 MeV), ^{234}U (4,8 MeV) i ^{232}U (5,3 MeV)

Od svega navedenog najkompliciranije je kontrolirati debljinu izvora pa je metoda njegove pripreme ključna za kvalitetu snimljenog spektra i efekt širenja pikova. Pojava apsorpcije energije emitiranog alfa-zračenja unutar deponiranog sloja radioaktivnog elementa naziva se *samoapsorpcija*, a proporcionalna je debljini izvora te obrnuto proporcionalna specifičnoj aktivnosti.

2.3. Priprema izvora za detekciju alfa-zračenja alfa-spektrometrijom

Za postizanje maksimalne razlučivosti prilikom alfa-spektrometrijskih mjerenja potrebno je pripremiti "beskonačno" tanak (zanemarivo male mase), homogen izvor zračenja, na savršeno ravnoj, čvrstoj podlozi. Navedeni zahtjevi su idealizirani i u laboratorijskim uvjetima se ne mogu postići, a posebno pri određivanju alfa-emitera u prirodnim uzorcima iz okoliša (sedimenti, voda, tlo, biota). Međutim, potrebno je težiti zadovoljavanju navedenih uvjeta kako bi se apsorpcija zračenja u pripremljenom izvoru (samoapsorpcija) smanjila na najmanju moguću mjeru i time spriječilo narušavanje razlučivosti snimljenog spektra.[27]

Pripremljeni izvor mora biti stabilan i što jednostavniji za rukovanje te je potrebno voditi računa o sprečavanju kontaminacije radnog prostora u kojem je izvor pohranjen, ali i površine detektora tijekom mjerenja. Kako su izvor i detektor smješteni u vakuumiranoj komori i međusobno udaljeni svega nekoliko milimetara potrebno je termičkom obradom potpuno ukloniti sve hlapljive tvari s površine izvora prije detekcije zračenja.

Za pripremu izvora u rutinskim mjerenjima alfa-spektrometrijom najčešće se koriste sljedeće metode:

- direktno otparavanje (engl. *direct evaporation*, *drop deposition* ili *stippling*) sa ili bez sredstva za raspršivanje (npr. tetraetilenglikol TEG)
- vakuumska sublimacija
- elektroraspršenje
- elektrodepozicija (i samodepozicija u slučaju pripreme izvora polonija)
- mikro-koprecipitacija.

Odabir metode ovisi o radioanalitu, eksperimentalnim uvjetima i svrsi pripreme. Vakuumska sublimacija se npr. koristi za pripremu izvora za kalibraciju instrumenata, kao i u određivanju vjerojatnosti emisije alfa-čestica pojedinih radioizotopa[74], jer razlučivost u tim slučajevima mora biti najviša moguća. Djelotvornost (iskorištenje) ovakvog postupka pripreme je vrlo nisko. Međutim, prilikom analize prirodnih uzoraka, gdje su aktivnosti uglavnom niske, pripremi izvora prethodi ukoncentriravanje radioanalita te radiokemijsko odjeljivanje pa je poželjno upotrijebiti metodu pripreme izvora koja će biti kvantitativna, ili barem semikvantitativna, kako bi se gubitak u posljednjem koraku sveo na najmanju moguću mjeru. Za tu se namjenu najviše koristi elektrodepozicija kojom se mogu pripremiti izvori uz vrlo visoka iskorištenja te snimiti visoko razlučeni spektri. Dodatna prednost elektrodepozicije je i lako podešavanje uvjeta pripreme izvora uvjetima radiokemijskih postupaka.

Ovisno o primjeni i metodi pripreme izvora, kao čvrste podloge za depoziciju radioanalita najčešće se koriste nehrđajući čelik, bakrene ili srebrne pločice, pločice od tantala, aluminija ili nikla, optički ravno staklo, keramičke pločice, VYNS (polivinilklorid–polivinilacetat kopolimer) te MYLAR® (poliesterni plastični film).[27]

2.3.1. Elektrodepozicija

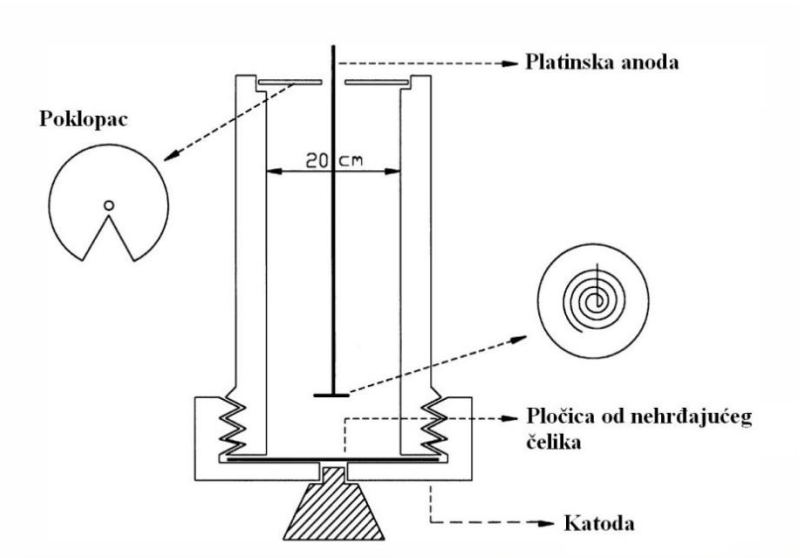
Elektrodepozicija je prvi puta predstavljena sredinom 20. stoljeća i dosad je najintenzivnije istraživana metoda pripreme izvora za alfa-spektrometrijska mjerenja. Ova metoda podrazumijeva izlučivanje spojeva aktinoida (ili lantanoida) te izotopa radija[76] i polonija[38,77] na čvrstoj metalnoj podlozi procesom elektrolize. Razlozi široke primjene su njezine brojne prednosti: i) omogućuje gotovo kvantitativno deponiranje radioanalita iz otopine elektrolita pri optimiranim uvjetima za dani sustav (vrsta korištene ćelije), ii) relativno je jednostavna i može se primjenjivati u svakom radiokemijskom laboratoriju, iii) pripremljeni izvori su vrlo tanki, homogeni i kemijski stabilni sa samoapsorpcijom emitiranog zračenja svedenom na minimum te vrlo visokom spektralnom razlučivosti (superiornom u odnosu na ostale metode pripreme izvora koje se koriste u analitičke svrhe). S druge pak strane nije toliko pogodna za pripremu izvora kratkoživućih radionuklida gdje je brza priprema izvora ključna budući da je metoda sama po sebi relativno dugotrajna. Osim toga primjena visokih napona ili jakosti struja za smanjenje trajanja pripreme izvora lako dovode do pregrijavanja otopine i mogućeg gubitka radioanalita uslijed prskanja, što u konačnici može dovesti do problema kontaminacije radnog prostora, ali i do slabije kvalitete pripremljenog izvora (nehomogenosti i pojačane samoapsorpcije). U tom slučaju potrebno je ćeliju dodatno hladiti.

Elektrodeponiranje aktinoida na vodljivoj čvrstoj podlozi postiže se na dva načina:

i) tzv. *molecular electroplating*-om, gdje se spoj aktinoida otopljen u organskom otapalu (kao što su izopropanol[67,78], propanol, etanol, aceton[79], dimetil sulfoksid (DMSO)[80], ionske tekućine[39,81], amonijev acetat[82] i dr.) deponira na vodljivu čvrstu podlogu primjenom visokog napona uz nisku jakost struje. Pri tome, prema jednoj teoriji tijekom elektrolize ne dolazi do disocijacije spoja aktinoida te se na katodi deponira u onom obliku u kojem je i prisutan u otopini.[67] Druga pak teorija tvrdi upravo suprotno, da se aktinoidi u organskom mediju (kao što je izopropanol) elektrodeponiraju na katodi kao hidrolizirane vrste, slično elektrodepoziciji u vodenom mediju.[68]

ii) elektrodepozicijom iz vodene otopine elektrolita (npr. otopine soli amonijevog sulfata, oksalata, klorida i dr.) primjenom niskog napona i relativno visoke jakosti struje (što je najčešća praksa) pri čemu nastaju primarno hidrolizirane polimerne vrste.

Konvencionalne ćelije za elektrodepoziciju (slika 2.9) su jednostavni cilindrični spremnici malog volumena, najčešće napravljeni od neadsorbirajućeg materijala kao što su polietilen[83,84], polipropilen[85], polivinil klorid (PVC)[54], poliacetal[78], polimetilmetakrilat (PMMA) ili politetrafluoretilen (teflon)[40,66].



Slika 2.9. Shematski prikaz ćelije za elektrodepoziciju[86]

Planarna metalna katoda, tipičnog promjera (2–3) cm, smještena je na dnu ćelije s aktivnim dijelom za depoziciju aktinoida okrenutim prema otopini. Odabir materijala katode svodi se na one koji omogućuju stvaranje plinovitog vodika tijekom elektrolize, koji su kemijski stabilni i koji ne reagiraju s otopinom elektrolita (npr. nehrđajući čelik, platina, nikal, mjed, bakar, aluminij, srebro). Anoda je uglavnom tanka nit platine s krajem zakrivljenim u spiralu ili perforirani disk (prsten), promjera manjeg od promjera katode, i uronjena u otopinu. Osim materijala koji ne adsorbira aktinoide i time sprečava problem *cross*-kontaminacije cilj je imati ćeliju što manjeg volumena te jednostavnu za sastavljanje, rastavljanje i čišćenje.[36,37,51,86] Cijeli se sustav može dodatno hladiti, što je i ranije naglašeno, kako bi se spriječio gubitak volumena otopine (primjerice uranjanjem u vodenu kupelj[60,78], hlađenjem postolja na koje je postavljena katoda[59,87] ili hlađenjem ćelije pomoću spiralne bakrene cijevi kroz koju protječe voda[54]) te miješati vanjskim izvorom[57], uz pomoć ultrazvučne kupelji[78], rotirajućom anodom[36,56,59,60,88] ili katodom[60,89]. Ukoliko se otopina ne miješa nije moguće koristiti jako niske gustoće struje za

pripremu izvora, zbog čega se uglavnom primjenjuju gustoće struje od 0,5 A cm^{-2} kako bi se osiguralo prirodno miješanje otopine.

2.3.1.1. Elektrodepozicija u vodenim otopinama

Elektrodepozicija u vodenom mediju najčešće je primjenjivana metoda pripreme izvora u alfa-spektrometriji, a izvodi se pri znatno nižim naponima nego tzv. *molecular plating* (od 8 V do 20 V), ali uz nešto višu jakost struje (do 1,5 A). Vrijeme pripreme izvora traje od 30 minuta do 4 sata pri čemu primjena nižih jakosti struja daje kvalitetnije izvore (homogene, vrlo tanke), ali za (semi)kvantitavne rezultate je u tom slučaju potrebno dulje trajanje elektrolize.

Kao elektroliti se uglavnom koriste smjese anorganskih soli, a najčešće su to kombinacije otopina sulfata, oksalata i klorida uz mogućnost dodatka kompleksirajućih sredstava (ovisno o metodi odjeljivanja te vrsti radionuklida koji se želi elektrodeponirati), što je prikazano u tablici 2.2. Navedeni elektroliti vrlo su pogodni za korištenje jer, osim što su im soli dobro topljive u vodi, njihovi anioni imaju kompleksirajuća svojstva pa je postupak pripreme dodatno otporan na određeni udio nečistoća koji može biti prisutan nakon radiokemijskog postupka ukoncentriravanja i odjeljivanja radioanalita iz uzorka. Dodatak kompleksirajućih sredstava (kao što su dietilentriaminpentaoctena kiselina (DTPA), etilendiamintetraoctena kiselina (EDTA), trietanolamin (TEA) ili nitrilotrioctena kiselina (NTA)) koja, iako produljuju vrijeme elektrodepozicije, sprečavaju prijevremenu hidrolizu aktinoida i depoziciju nečistoća u određenoj mjeri (posebice željeza)[59,86], dodatno olakšava zadnji korak pripreme izvora u analizi kompleksnih, prirodnih uzoraka.

Tablica 2.2. Najčešće korišteni elektroliti za elektrodepoziciju aktinoida u vodenim otopinama

Elektrolit	Referenca
NH_4Cl – HCl	64,83,88,90
$(NH_4)_2SO_4$ − H_2SO_4	51
$H_2C_2O_4$ – NH_4Cl	56
$H_2C_2O_4$ – NH_4Cl – HCl – NH_3OHCl – DTPA	59
$(NH_4)_2C_2O_4$ – HCl	83,85,91
$(NH_4)_2C_2O_4$ – H_2SO_4 – HCl	37
$(NH_4)_2C_2O_4$ – $(NH_4)_2SO_4$ – $(NH_3OH)_2SO_4$ – DTPA	86,92
$(NH_4)_2C_2O_4$ – NH_4Cl – NH_3OHCl – amonijeva sol DTPA	93
Na_2SO_4 – H_2SO_4	54,62,63,65,84,94
$NaHSO_4$ – Na_2SO_4	53,95–98

Depozit na katodi se ne sastoji od čistog metala nastalog direktnom redukcijom iona iz otopine već od netopljivih spojeva hidroksida aktinoida, uglavnom hidroliziranih polimernih vrsta (kao što su npr. $UO_2(OH)_2 \cdot xNH_3 \cdot yH_2O$).[64] Prvo objašnjenje mehanizma elektrodepozicije dao je Hansen u svojoj teoriji elektrodepozicije hidroksida aktinoida pri niskim gustoćama struje.[61,99] Prema toj teoriji elektrodepozicija iz vodene otopine uranija i ostalih aktinoida (pri vrlo niskim masenim koncentracijama) nastaje reakcijom taloženja unutar sloja hidroksidnih iona nastalog neposredno uz površinu katode. Naime, ukoliko se tzv. *hidroksidni sloj* na neki način ukloni doći će do redukcije elementa od interesa na katodi. Dakle, sama depozicija na katodi uključuje redukciju koncentracije vodikovih iona s posljedično odgovarajućim povećanjem koncentracije hidroksidnih iona na njezinoj površini. Ovo prisilno povećanje koncentracije OH^- iona omogućuje precipitaciju oksi-hidroksi spojeva koji pri normalnim uvjetima ne bi mogli taložiti budući da se ne bi postigao njihov produkt topljivosti.

Hidroksidni sloj na površini katode nastaje uslijed redukcije vodikovih iona koji potječu iz otopine elektrolita ili uslijed disocijacije vode, što je opisano reakcijom:

$$2H_3O^+ (aq) \rightarrow 2H_2 (g) + 2OH^- (aq) \qquad (2.16)$$

Debljina tog sloja opisana je jednostavnom jednadžbom uz pretpostavku ustaljenog stanja difuzije vodikovih i hidroksidnih iona na površini katode (ne ovisi o vremenu):

$$l_{OH} = \delta - CD_H/I \qquad (2.17)$$

gdje je l_{OH} debljina hidroksidnog sloja neposredno uz katodu, δ debljina Nernstovog difuzijskog sloja, C koncentracija vodikovih iona u otopini, D_H difuzijski koeficijent vodikovih iona i I gustoća katodne struje. Početna pretpostavka je da je otopina vrlo dobro miješana, stalnog sastava te da se transport masa u otopini događa konvekcijom, dok se prijenos iona u difuzijskom sloju na i sa površine katode događa samo difuzijom. Debljina difuzijskog sloja može varirati od 10^{-2} cm do 10^{-4} cm u izvrsno miješanim otopinama. Iz jednadžbe je vidljivo da će se iskorištenje elektrodepozicije povećati ukoliko se smanji gustoća struje budući da niža vrijednost l_{OH} zapravo znači lakšu difuziju hidroliziranih polimernih vrsta aktinoida do površine katode kroz hidroksidni sloj. Eksperimentalno je dokazano da općenito elektrodepozicijski izvori bivaju bolji ukoliko se depozicija provodi pri nižim strujama, što se objašnjava nastajanjem aglomerata hidroksida u uvjetima niske gustoće struje.[100] Kritična gustoća struje ispod koje nema precipitacije hidroksida dana je izrazom:

$$I_{min} = CD_H / \delta \tag{2.18}$$

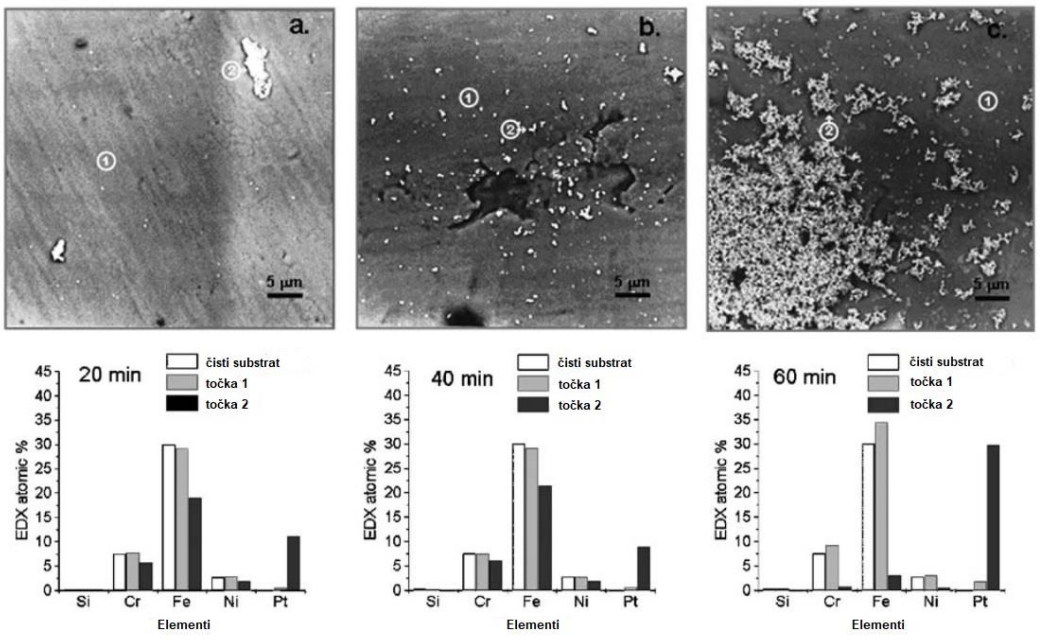
Dakle gustoća struje I mora biti veća od I_{min}, ali treba voditi računa da previsoka gustoća struje povećava debljinu hidroksidnog sloja l_{OH} do te mjere da se opaža smanjenje iskorištenja depozicije. To se pak može objasniti povezanošću koncentracije vodikovih iona i jakosti struje. Isto tako, za danu jakost struje I koncentracija vodikovih iona u otopini koja je viša od neke granične vrijednosti C_{max} također razara hidroksidni sloj, a ta vrijednost dana je izrazom:

$$C_{max} = IL / D_H \tag{2.19}$$

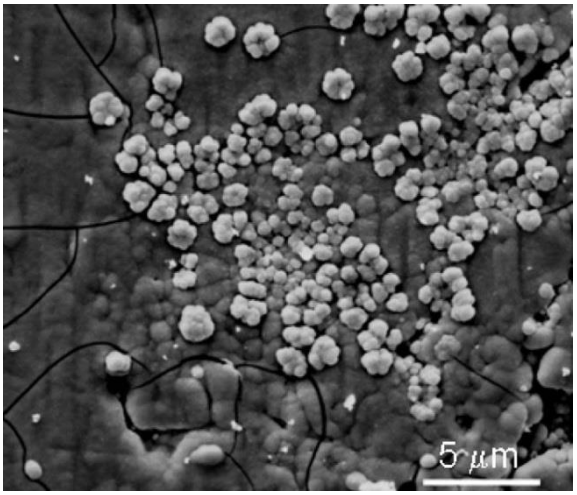
Zato je u praksi pH elektrolitske otopine uglavnom između 1,5 i 3 jer pri višim i nižim koncentracijama vodikovih iona dolazi do otapanja istaloženog hidroksida na katodi.

Bitno je napomenuti da su jednadžbe koje daje Hansenova teorija elektrodepozicije primjenjive samo u slučaju kad je postignuto ustaljeno stanje difuzije iona (ne ovisi o vremenu) i kad se tijekom cijelog procesa elektrolize sastav elektrolita održava konstantnim u cijelom volumenu dobrim miješanjem otopine (čime je onda i moguće odrediti debljinu nastalog hidroksidnog sloja). Sve navedene uvjete moguće je postići samo ukoliko eksperimentalni uvjeti omogućuju korištenje niskih gustoća struje, kao što je metoda elektrodepozicije s rotirajućom disk elektrodom (RDE).[89,94] Na žalost ove jednostavne zakone nije moguće primijeniti u konvencionalnim elektrodepozicijskim metodama niti je moguće izvesti jednostavne jednadžbe koje bi objasnile mehanizam elektrodepozicije, već problem postaje puno kompleksniji.

Osim Hansenove teorije elektrodepozicije hidroksida aktinoida razvoj kemijskih vrsta tijekom elektrodepozicije uranija Hallstadiusovom metodom[84] detaljno je proučen u radu Beesleya i suradnika iz 2009. godine.[63] Eksperimenti elektrodepozicije bez prisustva uranija pokazali su da s vremenom dolazi do izlučivanja aglomerata platine na površini polirane katode od nehrđajućeg čelika kao posljedica otapanja anode (slika 2.10), čime je potvrđeno već ranije uočavanje otapanja platinske anode iz otopina sumporne kiseline.[101] Taloženje hidroksida uranija pokazalo je jednak trend nastajanja klastera što upućuje na vjerojatan porast koncentracije hidroksidnih iona u porama deponirane platine te selektivno taloženje upravo na tim mjestima (slika 2.11), a rezultira nastankom tankog homogenog sloja uranijevog hidroksida (odnosno hidroliziranih polimernih vrsta). Osim fizičkih svojstava mikro-sloja proučena su i oksidacijska stanja uranija tijekom vremena trajanja elektrodepozicije. Pokazalo se da je uranij prisutan kao smjesa triju oksidacijskih stanja: +4, +5 i +6. U(IV) i U(V) su dominantne vrste u prvih 20 minuta te nakon 60 minuta elektrodepozicije. U periodu između dominiraju oksidirane vrste U(VI). Ovaj fenomen objašnjen je prisilnim „starenjem“ precipitata s napretkom elektrolize. Površinske analize potvrdile su da na već oksidiranom sloju ponovno nastaju reducirani oblici[63,66] te da s vremenom površina depozita lagano puca (slika 2.11).

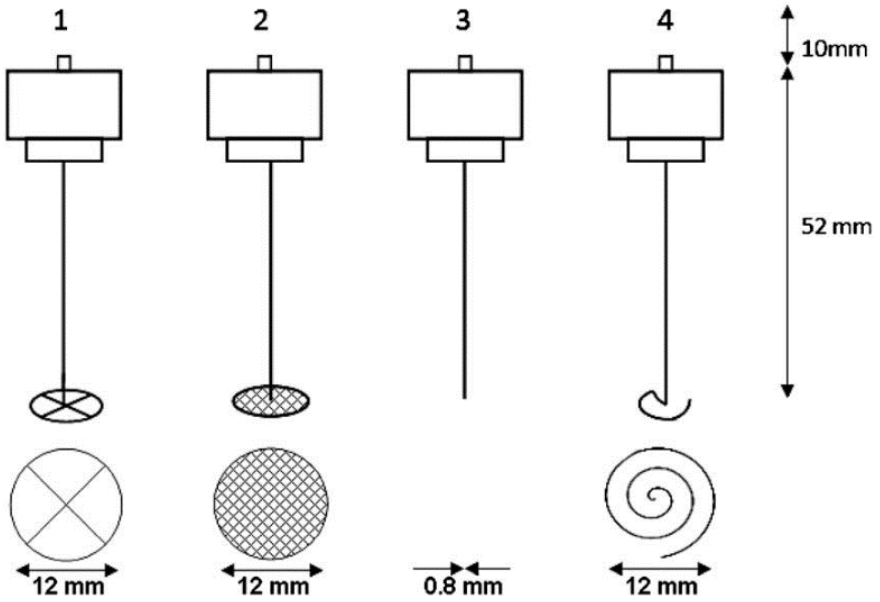


Slika 2.10. SEM fotografije površina katoda (gore) te rezultati EDX analize distribucije Pt (dolje) na blank uzorcima pripremljenim metodom elektrodepozicije u vremenu (a) 20 min, (b) 40 min i (c) 60 min[63]



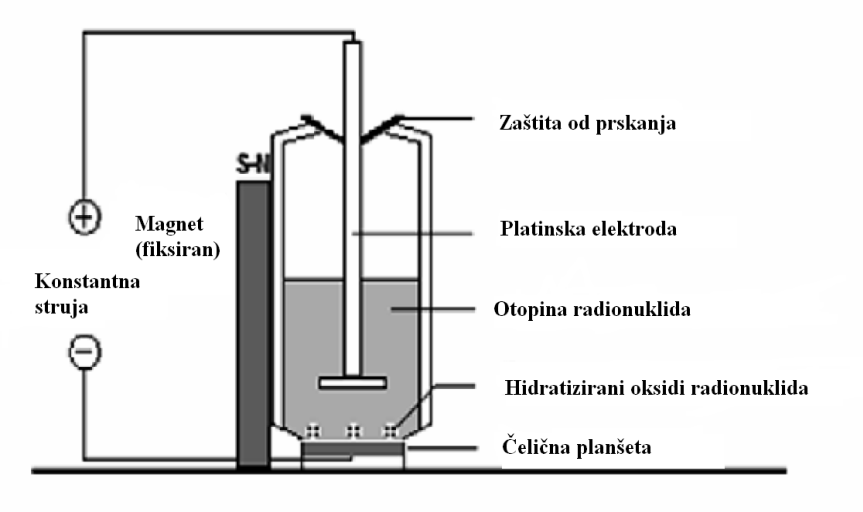
Slika 2.11. SEM fotografija površine novih klastera hidroksida uranija na već istaloženom sloju hidroksida (jasno vidljive pukotine starog taloga)[63]

Na kvalitetu izvora, odnosno na njegovu homogenost, osim taloženja platine može utjecati i oblik anode. Najkvalitetnije izvore s homogenom raspodjelom aktivnosti duž cijele katode moguće je postići primjenom spiralnih ili mrežastih anoda, shematski prikazanih na slici 2.12 (anode broj 2 i 4).[85] U slučaju igličaste anode (broj 3) najveći udio aktivnosti koncentriran je u sredini katode i postupno se smanjuje prema rubovima, dok je kod elektrode broj 1 aktivnost neravnomjerno raspoređena, s najvišim vrijednostima pri rubovima izvora.



Slika 2.12. Različiti oblici platinskih anoda: križna, mrežasta, igličasta i spiralna[85]

Kako bi se pripremili izvori vrlo visoke kvalitete ispitana je i mogućnost uvođenja magneta u elektrodepozicijski sustav za kvalitetnije miješanje otopine. Uz klasičnu ćeliju postavlja se trajni magnet čija je gustoća magnetskog toka usmjerena okomito na os ćelije (slika 2.13). Propuštanjem struje kroz platinsku anodu i čeličnu katodu u sustavu se uspostavlja konstantna gustoća struje. Interakcija gustoće struje i magnetskog polja inducira Lorentzovu silu koja za posljedicu ima induciranje magnetohidrodinamičke (MHD) konvekcije koja inducira snažno miješanje otopine, a pritom ne utječe na kvalitetu istaloženog sloja analita. Time se izbjegava potreba za unošenjem bilo kakvih dodatnih pomagala u ćeliju kako bi se pospješilo miješanje otopine.[57]



Slika 2.13. Shematski prikaz ćelije s ugrađenim magnetom[57]

2.3.1.2. Elektrodepozicija radija

Usporedno s metodama za elektrodepoziciju aktinoida, dosad je razvijeno samo nekoliko metoda elektrodepozicije radija za rutinska mjerenja alfa-spektrometrijom. Određivanje izotopa radija uglavnom se svodi na metodu taloženja $Ra(Ba)SO_4$.[102]

Većina elektrodepozicijskih metoda pripreme izvora radija koristi kao elektrolite organska otapala, uz primjenu visokih napona (više od 30 V). Najčešće korištene smjese otapala su:

- HNO_3/izopropanol[60]
- HCl/izopropanol[60,103]
- HCl/etanol[104,105]
- HCl/HNO_3/etanol[76]
- NH_4CH_3COO/HCl/izopropanol[106].

Za pripremu izvora pri nižim naponima koriste se uglavnom vodene otopine NH_4CH_3COO/HNO_3[107,108] te $(NH_4)_2C_2O_4/HCl$[109,110], dok se primjerice iz vodene otopine Na_2SO_4/H_2SO_4 radij uopće ne izlučuje[84].

Za postizanje visokih iskorištenja elektrodepozicije radija u vodenim otopinama elektrolita, kao što su spomenute otopine amonijevog acetata ili amonijevog oksalata, može se dodati i platina kao inicijator procesa taloženja, što su prvi uveli Orlandini i suradnici[111], a kasnije usvojili i ostali autori[106,109,110]. Elektroliza se može provesti i bez dodatka platine, ali tada ju je, za postizanje zadovoljavajućih rezultata, potrebno produljiti na najmanje 4 h. Kao i u slučaju elektrodepozicije aktinoida, platina ima ulogu inicijatora procesa taloženja sloja hidroksida radija na površini katode te taj proces dodatno ubrzava budući da se prvotnim izlučivanjem platine omogućava stvaranje dovoljno debelog hidroksidnog sloja u nastalim porama na površini katode za daljnji tijek željene reakcije.

2.3.1.3. Spontana depozicija (samodepozicija) i elektrodepozicija polonija

Jedna od glavnih značajki polonija je jednostavnost njegove depozicije na manje plemenitim metalima (što je posljedica njegovog položaja u elektrokemijskom nizu), bilo da je riječ o spontanoj kemijskoj depoziciji (samodepoziciji)[41,42] ili elektrodepoziciji[38,84]. Upravo ta lakoća vezanja na metal, zajedno s karakterističnom hlapljivosti polonija i polonijevih spojeva, omogućila je razvoj metoda za njegovo odjeljivanje iz smjese[112] paralelno ekstrakciji tekuće-tekuće (engl. *solvent extraction*)[3], ionskoj izmjeni[113] te ekstrakcijskoj kromatografiji[114]. Većina korištenih metoda odjeljivanja polonija uključuje korak depozicije bilo da je to posljednji korak u radiokemijskom postupku određivanja u prirodnim uzorcima (priprema izvora za mjerenje) ili ukoncentriravanje iz razrijeđenih otopina.

Iako je samodepozicija puno jednostavnija od elektrodepozicije nedostatak je činjenica da je elektrodni potencijal fiksiran odabirom metala. Osim toga potencijal Bi sličan je potencijalu Po pa se u mnogim slučajevima bizmut lako ko-deponira zajedno s polonijem.[115] Elektrodepozicija dozvoljava kontrolu katodnog potencijala (što u ovom slučaju osigurava odjeljivanje Po-Bi), a isto tako služi i za efikasnije deponiranje većih koncentracija polonija. Općenito, elektrodepozicija polonija se koristi za pripremu izvora iz otopina visokih aktivnosti ili ukoliko je glavni cilj visoka čistoća izvora, i to uglavnom iz octene kiseline pri gustoći struje 4 $\mu A\ cm^{-2}$ (Bi se izlučuje pri višoj gustoći struje od 10 $\mu A\ cm^{-2}$). Elektrodepozicija polonija moguća je i iz trikloroctene kiseline.[116]

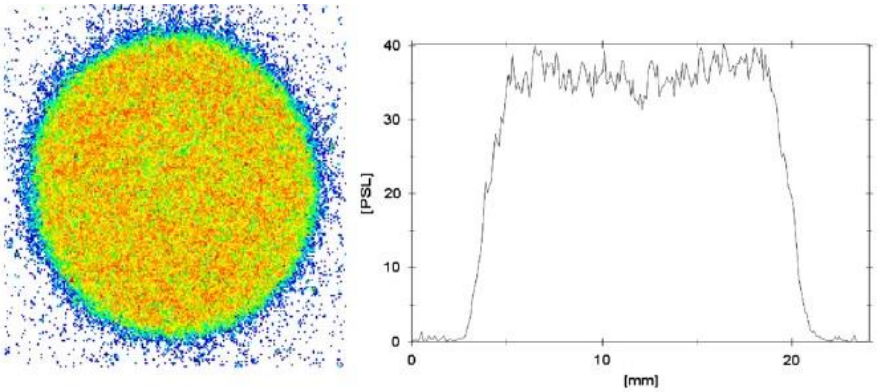
Za samodepoziciju polonija danas se najviše koriste pločice srebra, iz razrijeđene otopine klorovodične kiseline. Pritom nastaje tamni film na površini srebra koji se vjerojatno sastoji od oksida ili peroksida polonija. Male količine nečistoća, kao što su primjese Au, Hg, Pt, Te pa čak i Fe, osim što inhibiraju reakciju depozicije polonija također ko-deponiraju s polonijem, što dovodi do problema smanjenja efikasnosti i razlučivosti mjerenja alfa-zračenja te pomaka prema nižim energijama u spektru.[116] Problem taloženja se može spriječiti dodatkom reducirajućeg sredstva poput askorbinske kiseline ili hidroksilamin hidroklorida.[117] Vremena pripreme izvora polonija samodepozicijom kreću se u rasponu (1,5–24) h pri temperaturama (60–95) °C. Iskorištenja veća od 95 % postižu se već pri 80 °C u trajanju 2 h depozicijom na rotirajućoj pločici srebra promjera 19 mm u 25 cm^3 otopine pH između 1,5 i 2.[118]

2.4. Karakterizacija pripremljenih izvora alfa-zračenja

2.4.1. Autoradiografija

Autoradiografija je metoda koja daje uvid u raspodjelu aktivnosti duž neke radioaktivne površine (materijala). Radioaktivni uzorak (površina uzorka) se pritom stavlja u kontakt s radiografskim filmom ili pločom što uzrokuje pojavu zacrnjenja različitih intenziteta na tom filmu (ploči). Zacrnjenja se potom očitavaju pomoću odgovarajućeg detektora, a dobivena slika naziva se *autoradiogram*. Sama metoda nije ni kvalitativna ni kvantitativna, već omogućava procjenu aktivnosti na ispitivanom radioaktivnom uzorku, a samo je u rijetkim slučajevima kvantitativna. Prvenstveno se koristi u biologiji (za detektiranje metaboličkih puteva) i medicini (dijagnostika), a u radiokemiji služi za ocjenu homogenosti pripremljenih izvora za detekciju zračenja.[119]

U analizi radioaktivnih izvora pripremljenih za detekciju alfa-spektrometrijom koristi se fotografska ploča koja se sastoji od plastičnog nosača na koji je nanesen tanak sloj BaFBr:Eu^{2+}. Ionizirajuće zračenje s izvora u kontaktu s nosačem uzrokuje izbacivanje elektrona iz Eu^{2+} iona koji pritom oksidira u Eu^{3+} ion. Tako oslobođeni elektroni se rekombiniraju s meta-stabilnim F prazninama u kristalnoj rešetci. U detektoru se zatim pod utjecajem laserske svijetlosti (λ = 638,8 nm) ti elektroni ponovno rekombiniraju s Eu^{3+} ionima koji se potom reduciraju do Eu^{2+} iona. Za posljedicu dolazi do emisije luminescentne svijetlosti (λ = 390 nm) čiji je intenzitet proporcionalan apsorbiranoj energiji. Rezultat mjerenja je autoradiogram koji daje informaciju o raspodjeli deponiranog radioanalita duž površine izvora. Primjer autoradiograma dobivenog na prethodno opisani način (zajedno s profilom poprečnog presjeka) prikazan je na slici 2.14.



Slika 2.14. Autoradiogram (lijevo) i poprečni presjek raspodjele aktivnosti (desno) izvora torija pripremljenog elektrodepozicijom na katodi od nehrđajućeg čelika[85]

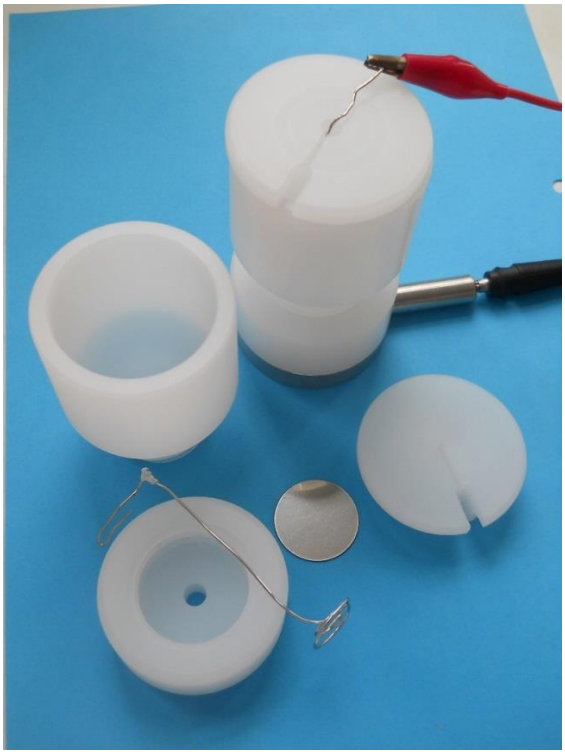
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Otopine, reagensi i standardi

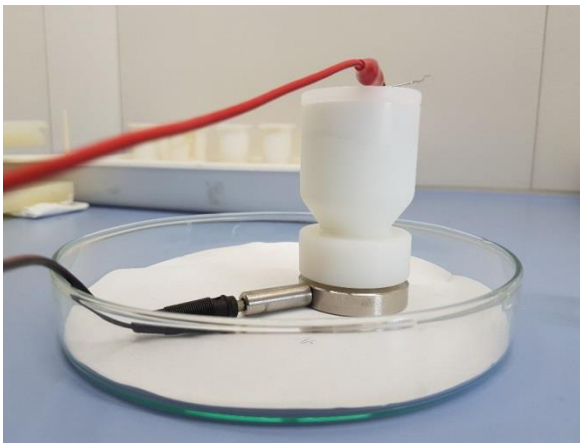
- Koncentrirana HCl, *w* = 36,5 %, p.a. Kemika
- Koncentrirana H_2SO_4, *w* = 96 %, p.a. Kemika
- Koncentrirana otopina NH_3, *w* = 25 %, Kemika
- $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$, puris. Merck
- $(NH_4)_2SO_4$, p.a. Kemika
- $(NH_3OH)_2SO_4$, p.a. Merck
- Na_2SO_4, p.a. Kemika
- Dietilentriaminpentaoctena kiselina, DTPA, p.a. Merck
- EDTA-$Na_2 \cdot 2H_2O$ (Kompleksal III), p.a. Kemika
- Etanol, *w* = 95 %, p.a. Kemika
- Standardna otopina ^{241}Am u 1 mol dm^{-3} HCl, Eckert & Ziegler, Analytics (SAD), masene aktivnosti (366,9793 ± 7,3396) Bq g^{-1} (k = 2) (76217–482, referentni datum 21. 11. 2007.)
- Standardna otopina ^{243}Am u 1 mol dm^{-3} HCl, Eckert & Ziegler, Analytics (SAD), masene aktivnosti (390,3285 ± 14,4422) Bq g^{-1} (k = 2) (82708–482, referentni datum 2. 7. 2010.)
- Radna otopina smjese ^{241}Am i ^{243}Am u 1 mol dm^{-3} HCl, masene aktivnosti ^{241}Am (0,7560 ± 0,0370) Bq g^{-1} (k = 2) i ^{243}Am (0,8905 ± 0,0436) Bq g^{-1} (k = 2)
- Standardni radioaktivni izvor (smjesa izotopa ^{234}U, ^{238}U, ^{239}Pu i ^{241}Am elektrodeponiranih na pločici od nehrđajućeg čelika), Analytics Inc. (SAD), (66601–508, referentni datum 15. 7. 2003.)
- Standardne otopine pufera (pH 4,01, 7,00 i 9,21)

3.2. Instrumenti i laboratorijski pribor

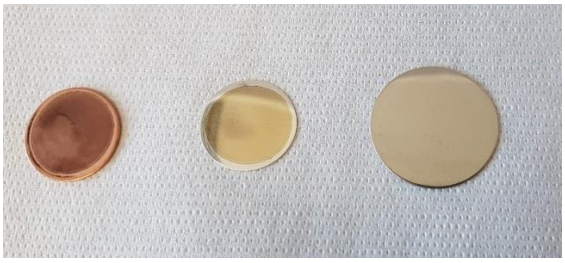
- Analitička vaga Sigma-Aldrich Sartorius, model BP210S (razred točnosti I, radno područje od 10 mg do 210 g, preciznost 0,1 mg, razlučivost 0,1 mg, linearnost 0,2 mg)
- Alfa-spektrometar, Alpha Analyst™ Canberra (SAD), s PIPS-detektorima aktivne površine 450 mm^2 (model A450–18AM), efikasnosti > 25 % za izvore promjera 25 mm na udaljenosti izvor-detektor 1 mm, razlučivosti 18 keV (FWHM) za energiju alfa-zračenja 5,486 MeV (^{241}Am), tipičnog osnovnog zračenja 6 impulsa po danu
- Genie-2000 softverski paket, Canberra (SAD)
- Polipropilenske ćelije za elektrodepoziciju za katode promjera 19 mm i 25 mm, s poklopcem i otvorom za anodu te metalnim postoljem, ukupnog volumena 25 cm^3, dizajnirane na Institutu Jožef Stefan (IJS), Ljubljana, Slovenija (prikazano na slici 3.1)
- Izvori istosmjerne električne struje: 2 × 2 UI uređaj maksimalne jakosti struje 2 A (Institut Ruđer Bošković, IRB) te modeli HY3005D-3 i PS-302A (IJS)
- Platinske žice (anode) s krajem oblikovanim u okrugli prsten i spiralu
- Polirane metalne pločice (katode) od tri vrste materijala: nehrđajući čelik, bakar i srebro, aktivnih površina 2,0 cm^2 (d = 19 mm) i 3,8 cm^2 (d = 25 mm)
- IR-lampa
- Grijača ploča, IKA
- Bunsenov plamenik na zemni plin (smjesa plinova propan-butan) te plamenik na smjesu plinova acetilen-zrak
- Mettler Toledo prijenosni pH-metar, model SevenGo Duo™ (mjerni raspon pH od 0,00 do 14,00, rezolucije 0,01 i relativne točnosti ± 0,01 te mjerni raspon temperatura od −5,0 °C do 105,0 °C, rezolucije 0,1 °C i točnosti ± 0,5 °C (IRB))
- Mettler Toledo pH-metar, model SevenCompact™ s InLab Expert Pro-ISM kombiniranom elektrodom (mjerni raspon pH od 0,00 do 14,00, rezolucije 0,01 i relativne točnosti ± 0,01; mjerni raspon temperatura od 0,0 °C do 100,0 °C, točnosti ± 0,1 °C (IJS))
- BS-IP MS 2025 autoradiografske ploče površine (25 × 25) cm^2
- Fujifilm BAS 1500 He-Ne laserski čitač
- Fuji BAS 1000 UV IP brisač
- Tina 2.0 softverski paket, Raytest (Njemačka)



(a)



(b)



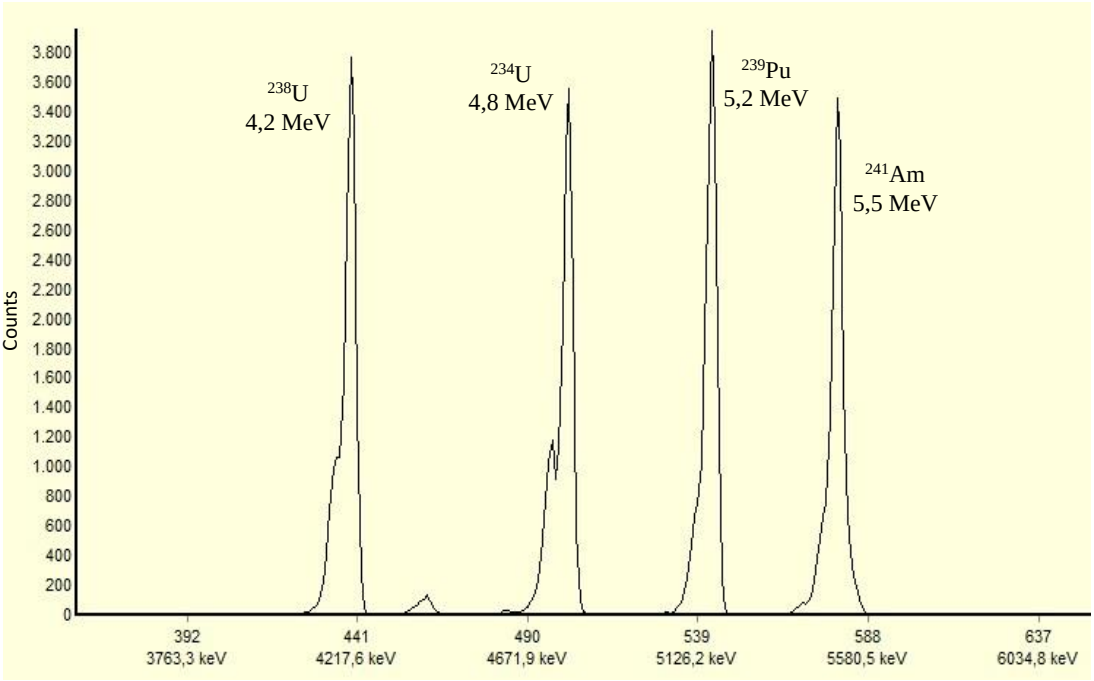
(c)

Slika 3.1 Fotografija (a) ćelije za elektrodepoziciju, (b) postavljenog sustava za elektrodepoziciju i (c) elektrodeponiranih metalnih pločica, redom slijeva nadesno: bakrena, srebrna, od nehrđajućeg čelika

3.3. Umjeravanje alfa-detektora i određivanje krivulje efikasnosti

Prije postavljanja alfa-spektrometra u funkciju i provođenja bilo kakvih mjerenja, detektor je potrebno umjeriti (kalibrirati) te odrediti efikasnost detekcije alfa-zračenja u ovisnosti o udaljenosti izvora od detektora. Za umjeravanje je korišten radioaktivni standard (Analytics Inc., kôd 66601-508) koji se sastoji od smjese izotopa ^{234}U, ^{238}U, ^{239}Pu i ^{241}Am elektrodeponiranih na pločici od nehrđajućeg čelika aktivnog promjera 24,1 mm (aktivne površine 456 mm^2).

Za energijsku kalibraciju radioaktivni standard je mjeren na udaljenosti 9 mm od površine detektora u trajanju 80 000 s (22,2 h) kako bi se postigla nesigurnost površine svakog pika u spektru manja od 1 %. Svakom piku u spektru, prikazanom na slici 3.2, je potom pripisana najintenzivnija energija alfa-zračenja pripadajućeg radionuklida (tablica 3.1), a podaci pohranjeni u računalo spektrometra. Iako odnos energija-kanal alfa-spektrometra nije strogo linearan moguće je uz pretpostavku linearnosti primijeniti linearnu energijsku kalibraciju, što je za rutinski rad prihvatljivo.



Slika 3.2. Prikaz alfa-spektra radioaktivnog standarda smjese izotopa ^{234}U, ^{238}U, ^{239}Pu i ^{241}Am (kôd 66601-508, Analytics Inc.)

Tablica 3.1. Sastav radioaktivnog standarda proizvođača Analytics Inc. (kôd 66601–508) s navedenim najintenzivnijim linijama alfa-zračenja (keV) i aktivnošću (Bq)

Radionuklid	$T_{1/2}$ **/ god**	E_α **/ keV**	**Aktivnost / Bq**	**Proširena nesigurnost / Bq (k = 2)**
^{234}U	$2{,}455 \cdot 10^5$	4774,6	1,66	0,03
^{238}U	$4{,}468 \cdot 10^9$	4198,0	1,66	0,03
^{239}Pu	$2{,}410 \cdot 10^4$	5156,6	1,66	0,03
^{241}Am	$4{,}326 \cdot 10^2$	5485,6	1,57	0,03

Nakon energijske kalibracije nužno je snimiti spektar osnovnog (pozadinskog) zračenja, što podrazumijeva mjerenje bez prisustva radioaktivnog izvora (evakuirana komora alfa-spektrometra s čistom metalnom pločicom). Osnovno zračenje mjereno je najmanje 500 000 s (5,6 dana).

Za određivanje efikasnosti detekcije alfa-zračenja također je korišten radioaktivni standard pomoću kojeg je detektor umjeren. Standard je mjeren na udaljenostima izvor-detektor u rasponu (1–17) mm, u tri ponavljanja na svakoj udaljenosti, u rasponu vremena mjerenja (80 000−200 000) s (što odgovara rasponu od 22,2 h do 2,3 d), ovisno o udaljenosti izvora od detektora, kako bi se postigla nesigurnost površine svakog pika u spektru manja od 1 %. Nakon obrade spektara izračunate su aktivnosti svakog pojedinog radionuklida u standardu i korigirane na referentni datum koristeći jednadžbu:

$$A_\mathrm{i} = \left(\frac{P_\mathrm{i}}{t_\mathrm{i}} - \frac{P_\mathrm{B}}{t_\mathrm{B}}\right) \mathrm{e}^{\lambda t} \tag{3.1}$$

pri čemu je

A_i – izmjerena aktivnost pojedinog radionuklida u standardu (Bq)

P_i – površina pika pojedinog radionuklida

P_B – površina pika osnovnog zračenja u dijelu spektra koji odgovara dijelu spektra odgovarajućeg radionuklida

t_i – vrijeme mjerenja standarda (s)

t_B – vrijeme mjerenja osnovnog zračenja (s)

λ – konstanta radioaktivnog raspada za dani radionuklid (d^{-1})

t – vrijeme proteklo od referentnog datuma standarda do dana mjerenja (d).

Efikasnost detekcije alfa-zračenja izračunata je prema sljedećim jednadžbama:

$$\varepsilon_{\alpha,\mathrm{i}} = \frac{A_\mathrm{i}}{A_{\mathrm{cert,i}}} \tag{3.2}$$

$$\varepsilon = \frac{\sum_\mathrm{i}^\mathrm{n} \varepsilon_{\alpha,\mathrm{i}}}{\mathrm{n}} \tag{3.3}$$

pri čemu je

$\varepsilon_{\alpha,\mathrm{i}}$ – efikasnost detekcije pojedine energije alfa-zračenja za danu geometriju

A_i – izmjerena aktivnost za dani radionuklid u standardu (Bq) na referentni datum standarda

$A_{\mathrm{cert,i}}$ – certificirana aktivnost za pojedini radionuklid u standardu (Bq) (tablica 3.1)

n – broj radionuklida u radioaktivnom standardu

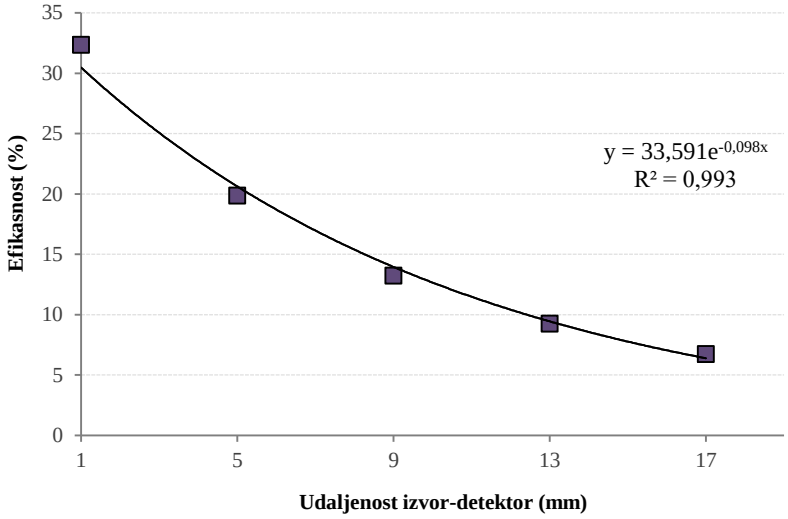
ε – prosječna efikasnost detekcije alfa-zračenja na svim energijama za danu geometriju.

Efikasnost detekcije izračunata je kao prosjek efikasnosti detekcija na pojedinim energijama. Kako su mjerenja na svim udaljenostima izvor-detektor ponavljana u tri serije tako je konačna efikasnost za pojedinu geometriju izračunata kao prosjek dobivenih efikasnosti (po svim energijama). Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 3.2, a izvedena krivulja efikasnosti na slici 3.3.

Tablica 3.2 Prikaz ovisnosti efikasnosti detekcije alfa-zračenja o udaljenosti izvora od aktivne površine detektora (mm)

Udaljenost izvor-detektor / mm	**Efikasnost***
1	0,3234 ± 0,0060
5	0,1986 ± 0,0024
9	0,1324 ± 0,0013
13	0,0926 ± 0,0005
17	0,0672 ± 0,0002

*uz standardno odstupanje efikasnosti dobiveno u tri uzastopna mjerenja (2σ)



Slika 3.3. Prikaz ovisnosti efikasnosti detekcije alfa-zračenja o udaljenosti izvor-detektor za PIPS-detektor aktivne površine 450 mm^2 (IRB)

3.4. Priprema radnih otopina

3.4.1. Priprema radne otopine radioaktivnih standarada

Za ispitivanje i optimiranje uvjeta pripreme izvora elektrodepozicijom pripremljena je radna otopina smjese izotopa ^{241}Am i ^{243}Am u 1 mol dm^{-3} HCl iz standardnih otopina (Eckert & Ziegler Analytics) tako da masene aktivnosti na referentni datum standarada iznose:

a (^{241}Am) = (0,7560 ± 0,0370) Bq g^{-1} (k = 2)

a (^{243}Am) = (0,8905 ± 0,0436) Bq g^{-1} (k = 2)

Sva razrjeđenja su rađena na masu, a masena aktivnost pojedinih radioizotopa u pripremljenoj otopini računata je prema jednadžbi:

$$a_1 = \frac{m_0 \cdot a_0}{m_1} \tag{3.4}$$

gdje je

a_1 – masena aktivnost pripremljene radne otopine radioaktivnog standarda (Bq g^{-1})

a_0 – masena aktivnost certificiranog radioaktivnog standarda (Bq g^{-1})

m_0 – masa dodane otopine certificiranog radioaktivnog standarda (g)

m_1 – masa radne otopine radioaktivnog standarda (g).

Za procjenu standardne nesigurnosti masenih aktivnosti pripremljenih radnih otopina standarada uzeti su u obzir podaci s certifikata o aktivnostima standarada te specifikacije

proizvođača korištene analitičke vage, a to su u slučaju određivanja mase ponovljivost vaganja (± 0,0001 g uz pretpostavku normalne raspodjele), digitalna razlučivost instrumenta (± 0,0001 g uz pretpostavku pravokutne raspodjele) te linearnost (± 0,0002 g uz pretpostavku pravokutne raspodjele). Kako ukupna masa očitanja proizlazi iz modela:

$$m = m_{\text{ponov}} + m_{\text{razluč}} + m_{\text{linear}} \tag{3.5}$$

tako je standardna nesigurnost mase računata propagacijom pogreške prema jednadžbi:

$$u(m) = \sqrt{u\left(m_{\text{ponov}}\right)^2 + 2u(m_{\text{razluč}})^2 + 2u(m_{\text{linear}})^2} \tag{3.6}$$

pri čemu su pojedine komponente uzete u obzir dva puta zbog određivanja razlike u masama, što iznosi $2{,}08 \cdot 10^{-4}$ uvrštavanjem u izraz:

$$u(m) = \sqrt{0{,}0001^2 + 2 \cdot \left(\frac{0{,}0001}{\sqrt{3}}\right)^2 + 2 \cdot \left(\frac{0{,}0002}{\sqrt{3}}\right)^2} \tag{3.7}$$

Sastavljena standardna nesigurnost masenih aktivnosti pripremljenih standarada tada je jednaka:

$$u(a_1) = a_1 \sqrt{\left(\frac{u(a_0)}{a_0}\right)^2 + \left(\frac{u(m_0)}{m_0}\right)^2 + \left(\frac{u\left(m_{\text{otapalo}}\right)}{m_{\text{otapalo}}}\right)^2} \tag{3.8}$$

pri čemu je

a_1 – masena aktivnost pojedinog radionuklida u radnoj otopini standarda (Bq g^{-1})

$u(a_1)$ – standardna nesigurnost masene aktivnosti pojedinog radionuklida u radnoj otopini standarda (Bq g^{-1})

a_0 – masena aktivnost certificiranog radioaktivnog standarda (Bq g^{-1})

$u(a_0)$ – standardna nesigurnost masene aktivnosti certificiranog radioaktivnog standarda (Bq g^{-1})

m_0 – masa certificiranog radioaktivnog standarda (g)

$u(m_0)$ – standardna nesigurnost mase certificiranog radioaktivnog standarda (g)

m_{otapalo} – masa dodanog otapala (g)

$u(m_{\text{otapalo}})$ – standardna nesigurnost mase otapala (g).

Proširena sastavljena standarda nesigurnost određena je množenjem s obuhvatnim faktorom k = 2, što odgovara 95 % vjerojatnosti pokrivanja te glasi:

$$U(a) = \mathrm{k} \cdot u(a) \tag{3.9}$$

3.4.2. Priprema otopina elektrolita

Za pripremu elektrolita u kojima su ispitivani uvjeti elektrodepozicije odabrane su sljedeće smjese soli: $(NH_4)_2SO_4/(NH_3OH)_2SO_4/(NH_4)_2C_2O_4$ (oznake ASO), s dodatkom kompleksirajućeg sredstva dietilentriaminpentaoctene kiseline (DTPA) (oznake ASO-D) ili etilendiamintetraoctene kiseline (EDTA) (oznake ASO-E), zatim $(NH_4)_2C_2O_4$/HCl (oznake AO-Cl) te Na_2SO_4 (oznake NS). Otopine su pripremljene otapanjem odgovarajućih masa pojedinih soli u 100 cm^3 deionizirane vode, u rasponu koncentracija kao što je prikazano u tablicama 3.3 i 3.4, uz naknadno podešavanje pH otopine (ukoliko je potrebno) dodatkom koncentrirane H_2SO_4 ili koncentrirane otopine NH_3.

Tablica 3.3. Mase (g) odabranih soli potrebnih za pripremu 100 cm^3 otopine elektrolita (pH = 1,7)

Oznaka elektrolita	**masa / g**				
	$(NH_4)_2SO_4$	**$(NH_3OH)_2SO_4$**	**$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$**	**DTPA**	**EDTA-$Na_2 \cdot 2H_2O$**
ASO 1	5,3	1,8	2,8	–	–
ASO 1:1	2,7	0,9	1,4	–	–
ASO 1:4	1,3	0,4	0,7	–	–
ASO-D 1	5,3	1,8	2,8	0,2	–
ASO-D 1:1	2,7	0,9	1,4	0,1	–
ASO-D 1:4	1,3	0,4	0,7	0,05	–
ASO-E 1	5,3	1,8	2,8	–	0,2
ASO-E 1:1	2,7	0,9	1,4	–	0,1
ASO-E 1:4	1,3	0,4	0,7	–	0,05

Tablica 3.4. Mase (g) odabranih soli potrebnih za pripremu 100 cm^3 otopine elektrolita

Oznaka elektrolita	**masa (g) / *volumen (cm^3)**			**podešavanje pH**
	$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$	**HCl (konc.)***	**Na_2SO_4**	
AO-Cl-1	6,5	2,5*	–	–
AO-Cl-2	3,4	0,9*	–	–
NS	–	–	4,3	2,0

3.5. Optimiranje uvjeta elektrodepozicije

Parametri koji utječu na tijek elektrodepozicije za dani elektrolit (tablica 3.3), a koji su ispitivani (varirani) tijekom provođenja eksperimenata u svrhu optimiranja metode, prikazani su u tablici 3.5. Pritom su korištene bakrene i srebrne pločice promjera 19 mm, dok su pločice od nehrđajućeg čelika bile dostupne u promjerima 19 mm i 25 mm. Budući da se pokazalo da promjer katode ne utječe na rezultat dokle god je aktivna površina izvora manja ili jednaka aktivnoj površini detektora, tako su korištene obje geometrije u eksperimentima na katodi od nehrđajućeg čelika. Isto se odnosi i na geometriju anoda koje su bile dostupne s krajem savinutim u prsten i spiralu. U radu su korištene obje varijante kako bi se, nerijetko, eksperimenti mogli raditi paralelno, imajući u vidu da su korištenjem obje vrste anoda rezultati usporedivi.

Kao što je navedeno u tablicama 3.3 i 3.4 navedeno, pH svih elektrolita (osim smjese $(NH_4)_2C_2O_4$/HCl) je prethodno podešen prema podacima dostupnim u literaturi.[84–86] Ispitivanje utjecaja pH otopina elektrolita nije zasebno rađen jer je otprije poznato (i u literaturnom dijelu objašnjeno) da pri višim pH vrijednostima (kao i preniskim) ne dolazi do izlučivanja hidroksida aktinoida na površini katode te da je optimalan dosta uski raspon pH, od 1,5 do 3.

Tablica 3.5. Variranje ispitivanih parametara elektrodepozicije u svrhu optimiranja procesa pripreme alfa-izvora

Parametar	
Jakost struje, I / mA	300 – 900
Vrijeme trajanja elektrodepozicije, t / min	30 – 180
Udaljenost anoda-katoda, l / mm	5 – 10
Volumen elektrolita, V / cm^3	7,5 – 20
Temperatura tretiranja pripremljenog izvora, T / °C	25 – 2400
Vrsta katode	nehrđajući čelik, bakar, srebro
Promjer katode, d / mm	19 i 25
Vrsta/oblik anode	platina/okrugli prsten i spirala

3.6. Postupak pripreme alfa-izvora elektrodepozicijom

Katoda, očišćena etanolom i deioniziranom vodom, se smjesti u elektrolitsku ćeliju u koju se doda određeni volumen elektrolita (tablica 3.5), i približno 0,2 Bq radne otopine radioaktivnih standarada ^{241}Am i ^{243}Am. U otopinu se uroni anoda, na katodu spoji negativan, a na anodu pozitivan kraj strujnog kruga te propušta električna struja željene jakosti kroz određeno vrijeme (tablica 3.5). Minutu prije završetka elektrodepozicije u otopinu se doda 1 cm^3 koncentrirane otopine NH_3 kako bi se naglim povećavanjem pH otopine zaustavila kemijska reakcija elektrodepozicije hidroksida. Strujni krug se zatim prekine, a otopina iz ćelije ukloni. Katoda se ispere deioniziranom vodom i etanolom u koje je dodano nekoliko kapi NH_3, te osuši. Pripremljen izvor mjeri se alfa-spektrometrijom 80 000 s (22,2 h), na udaljenosti izvor-detektor 9 mm, a snimljeni spektar potom obradi u Genie-2000 programu.

Korištenu ćeliju potrebno je dobro isprati u vrućoj vodi i 8 mol dm^{-3} HNO_3 te nekoliko sati (ili preko noći) ostaviti u otopini deterdženta kako bi se mogućnost *cross*-kontaminacije svela na minimum.

3.7. Određivanje aktivnosti americijevih izotopa u pripremljenom alfa-izvoru te iskorištenja elektrodepozicije

Nakon mjerenja pripremljenih alfa-izvora, aktivnosti ^{241}Am i ^{243}Am računate su prema sljedećoj jednadžbi:

$$A_{\mathrm{i}} = \left(\frac{P_{\mathrm{i}}}{t_{\mathrm{i}}} - \frac{P_{\mathrm{B}}}{\mathrm{t_B}}\right) \cdot \frac{1}{\varepsilon}\, \mathrm{e}^{\lambda t} \qquad (3.10)$$

pri čemu je

A_{i} – izmjerena aktivnost pojedinog izotopa americija u pripremljenom alfa-izvoru (Bq)

P_{i} – površina pika pojedinog izotopa americija u snimljenom spektru

P_{B} – površina pika osnovnog zračenja u dijelu spektra koji odgovara dijelu spektra odgovarajućeg izotopa americija

t_{i} – vrijeme mjerenja pripremljenog alfa-izvora (s)

t_{B} – vrijeme mjerenja osnovnog zračenja (s)

ε – efikasnost detekcije alfa-zračenja za danu geometriju (udaljenost izvor-detektor)

λ – konstanta radioaktivnog raspada pojedinog izotopa (d^{-1})

t – vrijeme proteklo od referentnog datuma standarda do dana mjerenja (d).

Iskorištenje elektrodepozicije americijevih izotopa određeno je prema jednadžbi:

$$I = \frac{A_{\mathrm{i}}}{A_{\mathrm{i,dod}}} \cdot 100\% \qquad (3.11)$$

pri čemu je

I – iskorištenje elektrodepozicije ^{241}Am i ^{243}Am (%)

A_{i} – izmjerena aktivnost (Bq) izotopa americija (i korigirana na referentni datum standarda)

$A_{\mathrm{i,dod}}$ – dodana poznata aktivnost radnog standarda (Bq).

Iskorištenje je određeno kao prosjek pojedinačnih iskorištenja za ^{241}Am i ^{243}Am, koja se međusobno neznatno razlikuju (unutar 1 %).

3.8. Snimanje autoradiograma pripremljenih alfa-izvora

Za dobivanje autoradiograma pripremljenih izvora potrebno je izložiti autoradiografske ploče (BAS-IP MS), površine 25 cm × 25 cm, radioaktivnom zračenju izvora. Autoradiografska ploča je zaštićena s 10 μm tankom folijom MYLAR-a kako bi se spriječila njezina kontaminacija, a zatim na nju položen pripremljeni izvor. Ploča i izvor ostavljeni su u kontaktu 24 h u tamnoj komori zaštićenoj olovom, nakon čega je izvor izvađen iz komore, a folija MYLAR-a uklonjena.

Za očitavanje intenziteta zračenja kojem je autoradiografska ploča bila izložena korišten je Fujifilm BAS 1500 He-Ne laserski čitač. Dobiveni podaci su analizirani koristeći komercijalni program Tina 2.0, nakon čega su brisani pomoću Fuji BAS 1000 UV IP brisača kako bi se omogućilo ponovno korištenje autoradiografske ploče.

3.9. Prikladnost metode u analizi realnih uzoraka

Za kontrolu prikladnosti optimirane metode pripreme izvora elektrodepozicijom u određivanju prirodnih i umjetnih aktinoida (^{234}U, ^{238}U, ^{239}Pu, ^{241}Am i ^{244}Cm) korišteni su realni (prirodni) uzorci te interkomparacijski materijali poznatog sastava i aktivnosti, kao što je prikazano u tablici 3.6. Radiokemijske metode korištene za izolaciju i međusobno odjeljivanje pojedinih radionuklida iz različitih vrsta uzoraka detaljno su opisane u Dodatku (Prilozi 1 i 2).

Tablica 3.6. Popis analiziranih uzoraka

Oznaka	Vrsta uzorka	Analit	Opis uzorka	Referentni datum
N17-VD8	Podzemna voda	^{234}U, ^{238}U	Voda iz okolice bivšeg rudnika uranija	1. 3. 2017.
MV	Morska voda	^{234}U, ^{238}U	Tršćanski zaljev, lokacija Boja Vida	13. 2. 2017.
IAEA-300	Morski sediment	^{234}U, ^{238}U	IAEA-300 referentni materijal – sediment iz Baltičkog mora	1. 1. 1993.
NPL 2015	Vodena otopina	^{239}Pu, ^{241}Am, ^{244}Cm	Environmental proficiency test, broj uzorka B150415 (NPL, UK)	1. 7. 2015.
NPL 2016	Vodena otopina	^{241}Am, ^{244}Cm	Environmental proficiency test, broj uzorka B160230 (NPL, UK)	1. 6. 2016.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

Za pripremu alfa-izvora pogodnih za mjerenje alfa-spektrometrijom potrebno je kemijski pročišćen radioanalit pripremiti na ravnoj, čvrstoj podlozi, u vrlo tankom i homogenom sloju, što je ujedno i posljednji u dugom nizu koraka za određivanje alfa-emitera. Međutim, kako bi se osiguralo da je korak pripreme izvora za mjerenje (semi)kvantitativan (odnosno da je gubitak radioanalita u tom koraku radiokemijskog postupka sveden na najmanju moguću mjeru), da je reproducibilan te da su dobiveni alfa-spektri vrlo visoke razlučivosti, potrebno je svaku metodu prilagoditi na način da je sve to moguće postići u što kraćem vremenu, što jednostavnijom opremom, uz što manji utrošak kemikalija i ostalog potrošnog materijala, unutar laboratorijskih mogućnosti.

Zbog svega navedenog, cilj ovog rada bio je ispitivanje ključnih parametara elektrodepozicije te optimiranje i validacija predložene metode za pripremu alfa-izvora korištenjem nekoliko vrsta elektrolita u kombinaciji s različitim materijalima katoda u vrlo jednostavnoj, klasičnoj, ali praktičnoj ćeliji bez vanjskih izvora za miješanje otopine ili sustava za hlađenje.

Ispitivani su uvjeti pripreme alfa-izvora na tri vrste katoda (od nehrđajućeg čelika, bakra i srebra), a svi ključni parametri koji utječu na kvalitetu pripremljenog alfa-izvora na svakoj od odabranih podloga ispitivani su, obrađeni i detaljno objašnjeni u sljedećim potpoglavljima.

Eksperimenti su rađeni na modelnim uzorcima smjese izotopa ^{241}Am i ^{243}Am koji su odabrani iz nekoliko razloga:

i) vremena poluraspada oba izotopa su relativno duga ($T_{1/2}$ (^{241}Am) = 432,6 god; $T_{1/2}$ (^{243}Am) = 7,367 · 10^3 god)
ii) energije emitiranih alfa-čestica su dovoljno bliske (5486 keV za ^{241}Am (84 %) i 5275 keV za ^{243}Am (87 %)), ali i jasno razlučene ukoliko je pripremljen izvor odgovarajuće kvalitete (energije emitiranih alfa-čestica u niže-energijskom dijelu pika ^{241}Am iznose 5443 keV (13 %) te 5388 keV (1,7 %))
iii) radiokemijsko odjeljivanje od radionuklida potomaka koji bi mogli dovesti do pojave spektralnih interferencija nije potrebno (kao npr. u slučaju interferencija niže-energijskog dijela pika radionuklida potomka ^{228}Th (5340 keV, 26 %) u više-energijskom dijelu pika radionuklida roditelja ^{232}U (5320 keV, 69 %))

iv) uslijed radioaktivnog raspada ne dolazi do stvaranja hlapljivih produkata

v) dodatak ^{243}Am kao radioaktivnog obilježivača u određivanju ^{241}Am (ali i ^{244}Cm) je vrlo česta praksa pa se gotovo uvijek simultano mjere.

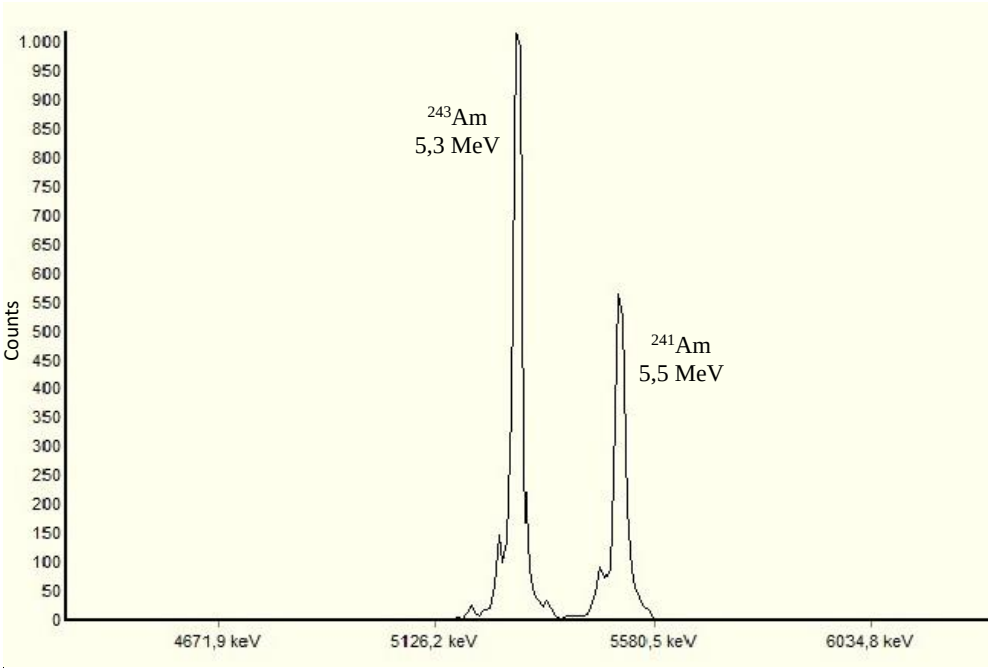
Upotrijebljeni kriteriji za ocjenu kvalitete pripremljenih alfa-izvora bili su:

i) širina na polovici visine pika (FWHM, engl. *full width at half maximum*) u alfa-spektru pojedinog izotopa americija

ii) iskorištenje elektrodepozicije

iii) spektralno razdvajanje dva bliska pika (kao što je prikazano na slici 4.1), odnosno potpuni izostanak njihovog preklapanja

iv) homogenost pripremljenih izvora koja je potvrđena snimanjem autoradiograma.



Slika 4.1. Prikaz snimljenog alfa-spektra izvora ^{241}Am i ^{243}Am dobivenog elektrodepozicijom na katodi od nehrđajućeg čelika iz otopine elektrolita sastava 0,5 mol dm^{-3} $(NH_4)_2C_2O_4$/0,3 mol dm^{-3} HCl (I = 600 mA, t = 120 min, V = 10 cm^3, l = 10 mm)

4.1. Optimiranje uvjeta elektrodepozicije na katodi od nehrđajućeg čelika

4.1.1. Ispitivanje utjecaja sastava elektrolita

Prema podacima dostupnim u literaturi odabrane su tri glavne vrste elektrolita koje su jednostavne za pripremu (odabrane soli su dobro topljive u kiselom mediju), pripremljene otopine su stabilne tijekom duljeg vremenskog perioda te omogućavaju (semi)kvantitativno izlučivanje aktinoida na površini katode u optimalnim uvjetima. Za pripremu elektrolita korištene su smjese soli amonijevih sulfata i oksalata sa ili bez dodatka kompleksirajućih sredstava[86], amonijevog oksalata i klorovodične kiseline[85] te otopina natrijevog sulfata[84] (tablica 2.2). Koncentracije i sastav odabranih elektrolita modificirani su na način prikazan u tablicama 4.1 i 4.2 kako bi se ispitala mogućnost korištenja razrjeđenijih otopina i time smanjila potrošnja kemikalija te ispitao utjecaj korištenja agenasa za maskiranje potencijalno prisutnih nečistoća u frakciji nakon cjelokupnog postupka radiokemijskog odjeljivanja aktinoida. pH pripremljenih otopina podešavan je prema unaprijed određenim kriterijima navedenim u literaturi.

Prilikom pripreme elektrolita amonijevog oksalata u kloridnom mediju nije potrebno dodatno podešavati pH otopine budući da se tijekom elektrolize relativno brzo smanjuje do vrijednosti optimalnih za elektrodepoziciju aktinoida[83], što je prednost zbog jednostavnosti njegovog korištenja. Početno postavljeni uvjeti za ispitivanje utjecaja sastava i koncentracije elektrolita na elektrodepoziciju americijevih izotopa, odabrani na temelju preliminarnih ispitivanja, prikazani su u tablici 4.3.

Tablica 4.1. Sastav i koncentracije ispitivanih elektrolita za elektrodepoziciju na katodi od nehrđajućeg čelika (pri pH = 1,7)

Oznaka elektrolita	***c* / mol dm^{-3}**				
	$(NH_4)_2SO_4$	**$(NH_3OH)_2SO_4$**	**$(NH_4)_2C_2O_4$**	**DTPA**	**EDTA**
ASO 1	0,4	0,1	0,2	−	−
ASO 1:1	0,2	0,05	0,1	−	−
ASO 1:4	0,1	0,025	0,05	−	−
ASO-D 1	0,4	0,1	0,2	0,005	−
ASO-D 1:1	0,2	0,05	0,1	0,0025	−
ASO-D 1:4	0,1	0,025	0,05	0,0013	−
ASO-E 1	0,4	0,1	0,2	−	0,005
ASO-E 1:1	0,2	0,05	0,1	−	0,0025
ASO-E 1:4	0,1	0,025	0,05	−	0,0013

Tablica 4.2. Sastav i koncentracije ispitivanih elektrolita za elektrodepoziciju na katodi od nehrđajućeg čelika

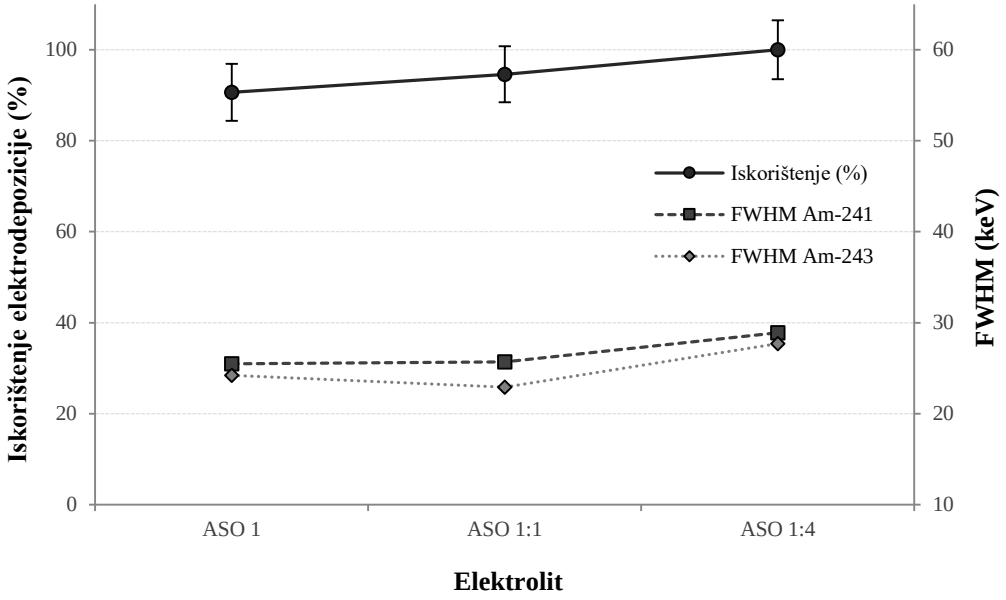
Oznaka elektrolita	***c* / mol dm^{-3}**			**podešavanje pH**
	$(NH_4)_2C_2O_4$	**HCl**	**Na_2SO_4**	
AO-Cl-1	0,5	0,3	−	−
AO-Cl-2	0,2	0,1	−	−
NS	−	−	0,3	2,0

Tablica 4.3. Parametri elektrolize tijekom provođenja eksperimenata za ispitivanje utjecaja sastava elektrolita na elektrodepoziciju ^{241}Am i ^{243}Am na katodi od nehrđajućeg čelika

Parametar	**Vrijednost**
Jakost struje, *I* / mA	600
Vrijeme trajanja elektrodepozicije, *t* / min	120
Udaljenost anoda-katoda, *l* / mm	10
Volumen elektrolita, *V* / cm^3	10
Temperatura tretiranja pripremljenog izvora, *T* / °C	500

4.1.1.1. Utjecaj elektrolita sastava $(NH_4)_2SO_4/(NH_3OH)_2SO_4/(NH_4)_2C_2O_4$

Rezultati ispitivanja utjecaja elektrolita sastava $(NH_4)_2SO_4/(NH_3OH)_2SO_4/(NH_4)_2C_2O_4$ (skraćene oznake ASO) pri različitim koncentracijama pojedinih komponenata u smjesi na iskorištenje elektrodepozicije americijevih izotopa te na kvalitetu dobivenih alfa-spektara prikazani su na slici 4.2. Iz grafičkog prikaza vidljivo je da su u danom rasponu koncentracija (tablica 4.1) i za dane eksperimentalne uvjete (tablica 4.3) dobivena vrlo visoka iskorištenja elektrodepozicije. Pritom se pokazalo da se americij (semi)kvantitativno izlučuje iz otopine tek smanjenjem početnih koncentracija amonijevih soli za čak četiri puta. Uočeno povišenje iskorištenja smanjenjem koncentracija iona sulfata i oksalata u otopini upućuje na mogućnost manjeg stupnja kompleksacije americija u otopini te posljedično brži proces taloženja.

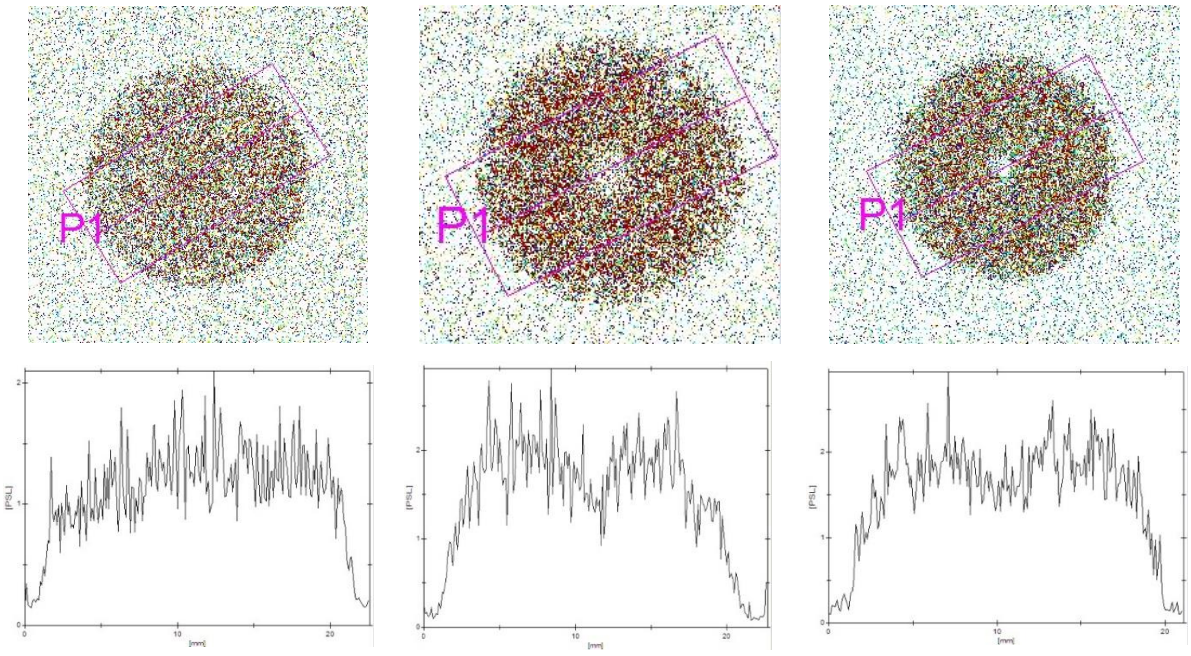


Slika 4.2. Prikaz ovisnosti iskorištenja elektrodepozicije ^{241}Am i ^{243}Am (uz standardne proširene mjerne nesigurnosti, k = 2) na katodi od nehrđajućeg čelika o koncentraciji elektrolita sastava $(NH_4)_2SO_4/(NH_3OH)_2SO_4/(NH_4)_2C_2O_4$, uz odgovarajuće širine pikova (FWHM) u alfa-spektrima

Usporedbom širina pikova u alfa-spektrima vidljivo je da su najbolji izvori pripremljeni korištenjem inicijalnih koncentracija pojedinih komponenata u smjesi (ASO 1) te reduciranjem početnih koncentracija na polovicu (ASO 1:1), gdje su FWHM iznosile (23–24) keV za ^{243}Am te 26 keV za ^{241}Am. Daljnjim smanjenjem koncentracija soli u otopini (ASO 1:4) ipak se dobivaju izvori nešto lošijih karakteristika unatoč vrlo visokom iskorištenju (širenje pikova u spektru na 28 keV za ^{243}Am, odnosno 29 keV za ^{241}Am). Ovo blago širenje, iako nije bitno

izraženo, može se pripisati smanjenju vodljivosti otopine te upućuje na bitan čimbenik povezan s mehanizmom taloženja hidroksida i na mogući pojačani stupanj hidrolize i/ili polimerizacije americijevih vrsta.

Iz autoradiograma pripremljenih izvora u navedenim elektrolitima, prikazanim na slici 4.3, vidljivo je da u svim ispitivanim rasponima koncentracija dolazi do relativno ujednačenog izlučivanja aktivnosti duž cijele površine katode u većoj ili manjoj mjeri te da koncentracije pojedinih komponenata u smjesi bitnije ne utječu na samu homogenost izvora. Pritom primjerice izvor pripremljen u ASO 1:1 elektrolitu, gdje je FWHM u spektru bila najuža za oba americijeva izotopa, ipak ima jače uočljive nehomogenosti aktivnosti na površini u odnosu na ostale pripremljene izvore, što je suprotno očekivanom. To bi moglo upućivati na činjenicu da homogenost depozita ima manji utjecaj od vrste/morfologije depozita (stupanj polimerizacije i/ili hidrolize deponiranog/izlučenog sloja, veličina i oblik čestica i sl.).



(a) (b) (c)

Slika 4.3. Autoradiogrami (gore) i poprečni presjeci raspodjele aktivnosti (dolje) alfa-izvora na katodama od nehrđajućeg čelika, dobivenih elektrodepozicijom ^{241}Am i ^{243}Am iz otopina elektrolita sastava (a) ASO 1, (b) ASO 1:1 i (c) ASO 1:4

Kako je uočeno povremeno pojavljivanje smanjene ili čak povećane aktivnosti na mjestu gdje su katoda i vodljivo postolje u kontaktu (u centru same pločice, slika 4.3), tako je ispod katode postavljena aluminijska pločica čime se spriječilo daljnje pojavljivanje ovakvih nepravilnosti, bez negativnog utjecaja na sam sustav (problem s kontaktima, curenje ćelije i sl.).

Na temelju obrazloženih eksperimentalno dobivenih rezultata, za elektrolit sastava $(NH_4)_2SO_4/(NH_3OH)_2SO_4/(NH_4)_2C_2O_4$, kao optimalne su odabrane sljedeće koncentracije pojedinih amonijevih soli pri pH 1,7:

- $c((NH_4)_2SO_4) = 0{,}2$ mol dm^{-3}
- $c((NH_3OH)_2SO_4) = 0{,}05$ mol dm^{-3}
- $c((NH_4)_2C_2O_4) = 0{,}1$ mol dm^{-3}

jer pri danim uvjetima omogućuju gotovo kvantitativno izlučivanje izotopa americija na katodi od nehrđajućeg čelika, uz najvišu moguću razlučivost dobivenih alfa-spektara.

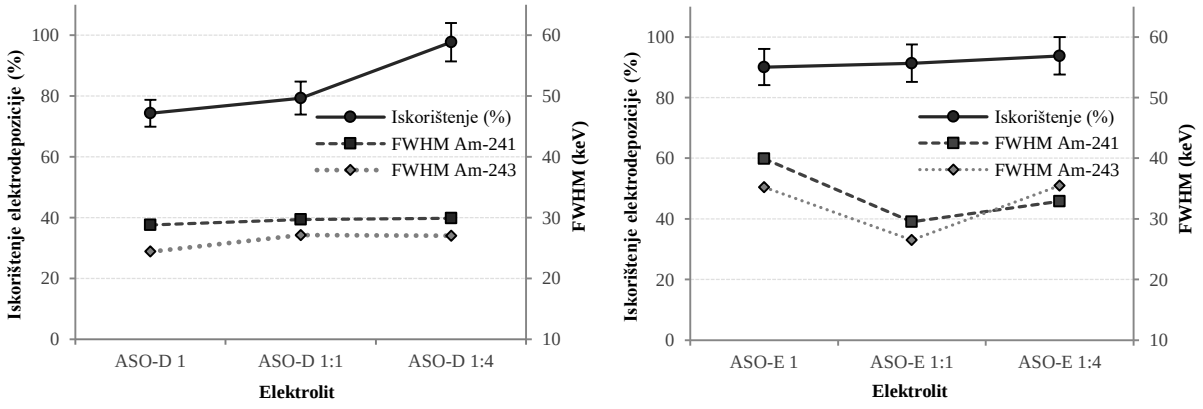
4.1.1.2. Utjecaj elektrolita sastava $(NH_4)_2SO_4/(NH_3OH)_2SO_4/(NH_4)_2C_2O_4$ s dodatkom kompleksirajućih sredstava DTPA i EDTA

Uobičajeno je da se u elektrolite za elektrodepoziciju alfa-emitera dodaje kompleksirajuće sredstvo ukoliko radioanalitička metoda odjeljivanja radioanalita, koja prethodi koraku pripreme izvora elektrodepozicijom, ostavlja prostor zaostajanja nečistoća u konačnoj frakciji (primjerice tragova željeza prilikom određivanja izotopa uranija u prirodnim uzorcima metodom alfa-spektrometrije).[120,121] Dodatan razlog je sprečavanje procesa polimerizacije i hidrolize aktinoida tijekom elektrodepozicije.[52] Zbog svega navedenog ispitan je utjecaj kompleksirajućih sredstava dietilentriaminpentaoctene kiseline (DTPA) ili etilendiamintetraoctene kiseline (EDTA) različitih koncentracija (tablica 4.1) na iskorištenje i kvalitetu alfa-spektara dobivenih elektrodepozicijom americija na katodi od nehrđajućeg čelika iz elektrolita na bazi soli amonijevih sulfata i oksalata.

Iz grafičkih prikaza na slici 4.4 vidljivo je da dodatak DTPA ili EDTA inhibira proces elektrodepozicije americijevih izotopa u danim uvjetima (tablica 4.3), što je i očekivano prema dostupnim podacima iz literature[59], pri čemu se iskorištenje ponovno povećava smanjenjem njihove koncentracije u smjesi. Inhibiranje elektrodepozicije je znatno manje izraženo dodatkom EDTA (slika 4.4 (b)), pri čemu su iskorištenja u uskom rasponu (90–94) %, u odnosu na slučaj kada je u smjesi prisutna DTPA (slika 4.4 (a)). Raspon iskorištenja elektrodepozicije tada je znatno veći, od (74 ± 4) % za koncentraciju 0,005 mol dm^{-3} (ASO-D 1), do (98 ± 6) %

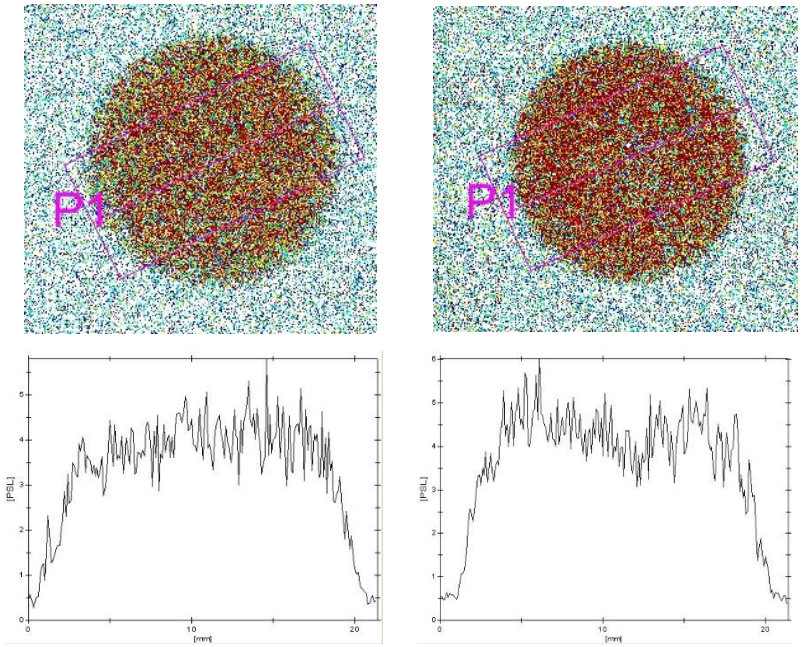
za četiri puta manju koncentraciju (ASO-D 1:4). Ovakav trend je i očekivan budući da smanjenje i ostalih komponenata u smjesi utječe na porast iskorištenja u danim uvjetima, što je prikazano u prethodnom potpoglavlju, ali i zbog manjeg stupnja kompleksacije analita, odnosno lakšeg prodiranja iona kroz nastali hidroksidni sloj uz površinu katode.

Međutim, važno je naglasiti da, unatoč značajnoj inhibiciji elektrodepozicije, dodatak DTPA bitnije ne utječe na širenje pikova u alfa-spektrima. Smanjenje kvalitete alfa-izvora moglo bi se pripisati više koncentraciji nego vrsti otopljene tvari kao i koncentraciji same otopine elektrolita te je nešto jače izraženo za razrjeđenije otopine (širine na polovici visine kreću se u vrlo uskom rasponu (24–27) keV za ^{243}Am, odnosno (29–30) keV za ^{241}Am). Nadalje, dodatkom 0,005 mol dm^{-3} EDTA (ASO-E 1), koji nije bitnije utjecao na brzinu taloženja americija, dobiveni su znatno lošiji spektri (porast s 24 keV/26 keV na 35 keV/40 keV za ^{243}Am/^{241}Am). Smanjenjem početne koncentracije na polovicu (ASO-E 1:1) dobiveni su spektri jednake kvalitete kao i dodatkom DTPA te su usporedivi sa spektrima dobivenim korištenjem elektrolita bez kompleksirajućih sredstava. Daljnjim reduciranjem koncentracija ponovno je uočen izraženiji trend širenja pikova nego u slučaju korištenja DTPA, što je bio slučaj i za ASO elektrolit (slika 4.2).



(a) (b)

Slika 4.4. Prikaz ovisnosti iskorištenja elektrodepozicije ^{241}Am i ^{243}Am (uz standardne proširene mjerne nesigurnosti, k = 2) na katodi od nehrđajućeg čelika o koncentraciji elektrolita sastava (a) $(NH_4)_2SO_4/(NH_3OH)_2SO_4/(NH_4)_2C_2O_4$/DTPA i (b) $(NH_4)_2SO_4/(NH_3OH)_2SO_4/(NH_4)_2C_2O_4$/EDTA, uz odgovarajuće širine pikova (FWHM) u alfa-spektrima



(a) (b)

Slika 4.5. Autoradiogrami (gore) i poprečni presjeci raspodjela aktivnosti (dolje) alfa-izvora na katodama od nehrđajućeg čelika, dobivenih elektrodepozicijom ^{241}Am i ^{243}Am iz otopina elektrolita sastava (a) ASO-D 1:1 i (b) ASO-E 1:1

Analiza snimljenih autoradiograma izvora pripremljenih korištenjem smjese elektrolita s DTPA, odnosno EDTA (slika 4.5), pokazala je da njihov dodatak nema bitnijeg utjecaja na homogenu raspodjelu aktivnosti, kao što je u pojedinim slučajevima imalo utjecaja na kvalitetu spektara.

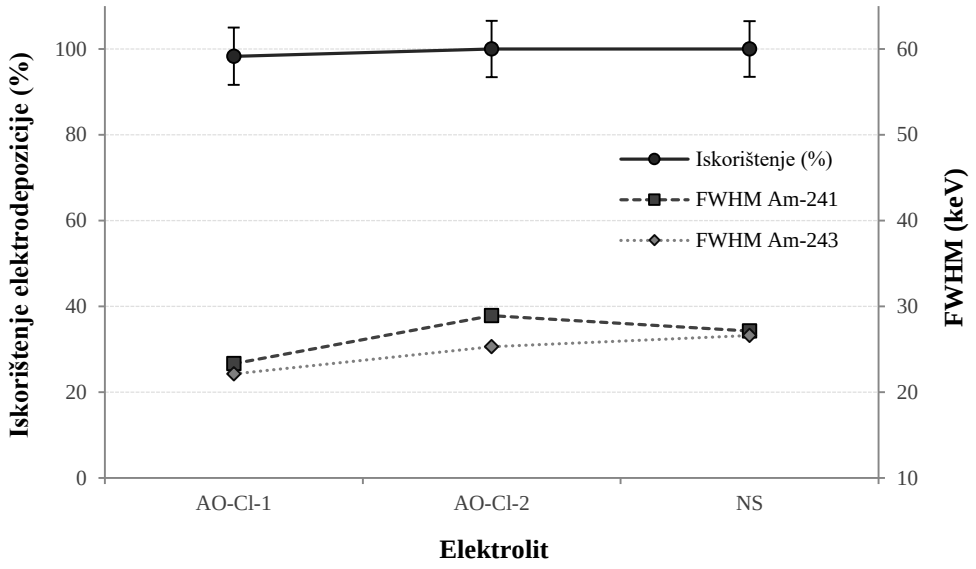
Budući da se pokazalo kako dodatak kompleksirajućih agenasa poput DTPA i/ili EDTA inhibira proces taloženja aktinoida na površini katode, za korištenje takvih elektrolita potrebno je produljiti vrijeme trajanja elektrodepozicije, ili povisiti primijenjenu jakost struje kako bi se spriječio dodatan gubitak radioanalita tijekom pripreme izvora. Stoga su se, uzimajući u obzir najviša dobivena iskorištenja uz najvišu razlučivost dobivenih alfa-spektara za ispitivane elektrolite, optimalnima za pripremu alfa-izvora pokazale sljedeće koncentracije pojedinih komponenata u smjesi pri pH 1,7:

- $c((NH_4)_2SO_4) = 0{,}2$ mol dm^{-3}
- $c((NH_3OH)_2SO_4) = 0{,}05$ mol dm^{-3}
- $c((NH_4)_2C_2O_4) = 0{,}1$ mol dm^{-3}
- c(DTPA/EDTA) = 0,0025 mol dm^{-3}.

4.1.1.3. Utjecaj elektrolita sastava $(NH_4)_2C_2O_4$/HCl i Na_2SO_4

Elektrodepozicijom ^{241}Am i ^{243}Am iz otopina elektrolita amonijevog oksalata u klorovodičnoj kiselini, u koncentracijama prikazanim u tablici 4.2 te u danim eksperimentalnim uvjetima (tablica 4.3), dobivena su (semi)kvantitativna iskorištenja, što je usporedivo s podacima iz literature[83], ali i alfa-spektri vrlo visokih razlučivosti kao što je prikazano na slici 4.6.

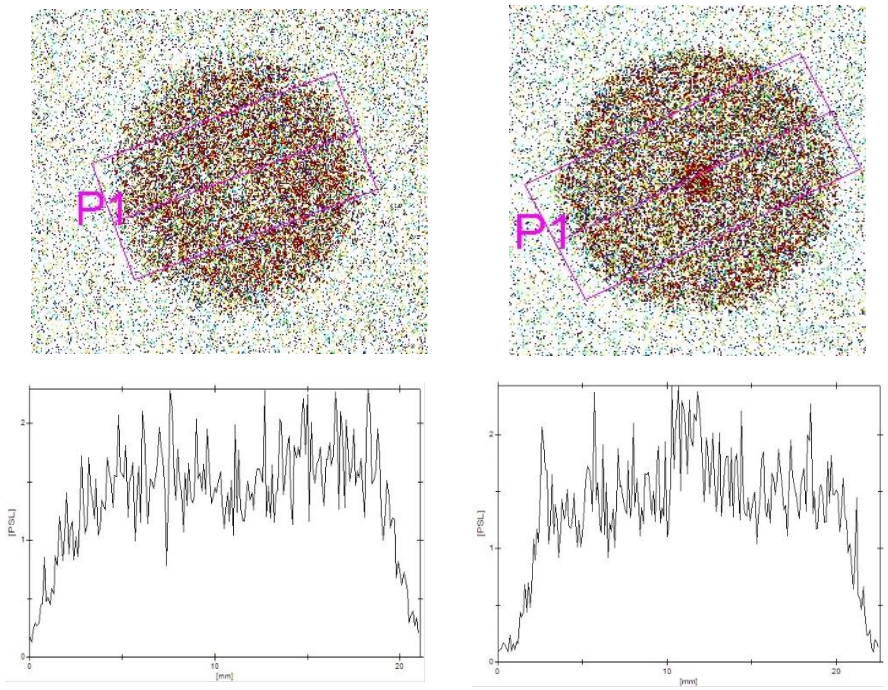
Kao i u slučaju korištenja smjese soli amonijevih sulfata/oksalata (ASO), smanjenje početnih koncentracija komponenata u smjesi (na gotovo polovicu) dovodi do povećanja iskorištenja, ali i do blagog širenja pikova u alfa-spektrima (s 22 keV/23 keV na 25 keV/29 keV za ^{243}Am/^{241}Am). Ovakav rezultat ponovno upućuje na činjenicu da se smanjenjem vodljivosti otopine elektrolita pripremaju izvori nešto lošije kvalitete (s izraženijim efektom samoapsorpcije emitiranog alfa-zračenja i posljedično smanjene razlučivosti alfa-spektara).



Slika 4.6. Prikaz ovisnosti iskorištenja elektrodepozicije ^{241}Am i ^{243}Am (uz standardne proširene mjerne nesigurnosti, k = 2) na katodi od nehrđajućeg čelika o koncentraciji i vrsti elektrolita sastava $(NH_4)_2C_2O_4$/HCl te Na_2SO_4, uz odgovarajuće širine pikova (FWHM) u alfa-spektrima

Korištenjem otopine Na_2SO_4 koncentracije 0,3 mol dm^{-3} pripremljeni su (semi)kvantitativni izvori americija, što je prikazano na slici 4.6. Pritom su širine pikova (FWHM) u dobivenom alfa-spektru iznosile 27 keV za oba americijeva izotopa, što je usporedivo sa širinama pikova dobivenima elektrodepozicijom u elektrolitu sastava AO-Cl-2 (ali i ASO-D/E 1:1). Daljnje razrjeđivanje ovog elektrolita nije ispitivano jer je već pri ovoj koncentraciji elektrodepozicija kvantitativna te kvaliteta spektara zadovoljavajuće visoka. Također, sva prijašnja ispitivanja upućuju na smanjenje kvalitete izvora smanjenjem koncentracije elektrolita.

Iako je najbolja razlučivost alfa-spektara dobivena korištenjem AO-Cl-1 kao elektrolita (FWHM (22–23) keV), uvidom u snimljene autoradiograme vidljivo je da su izvori pripremljeni u otopini natrijevog sulfata, kao i oni pripremljeni u oksalno-kloridnom elektrolitu, zadovoljavajuće homogeni (slika 4.7) te da nema bitnijih neravnomjernosti u taloženju duž cijele površine katode.



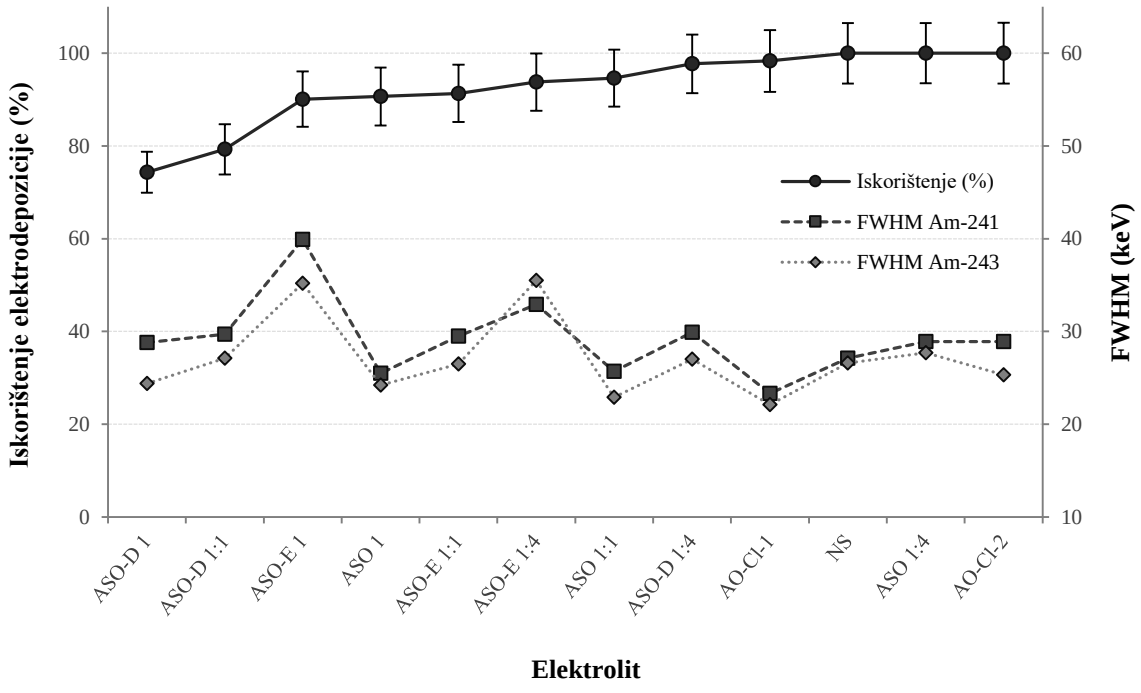
(a) (b)

Slika 4.7. Autoradiogrami (gore) i poprečni presjeci raspodjela aktivnosti (dolje) alfa-izvora na katodama od nehrđajućeg čelika, dobivenih elektrodepozicijom ^{241}Am i ^{243}Am iz otopina elektrolita (a) AO-Cl-1 i (b) NS

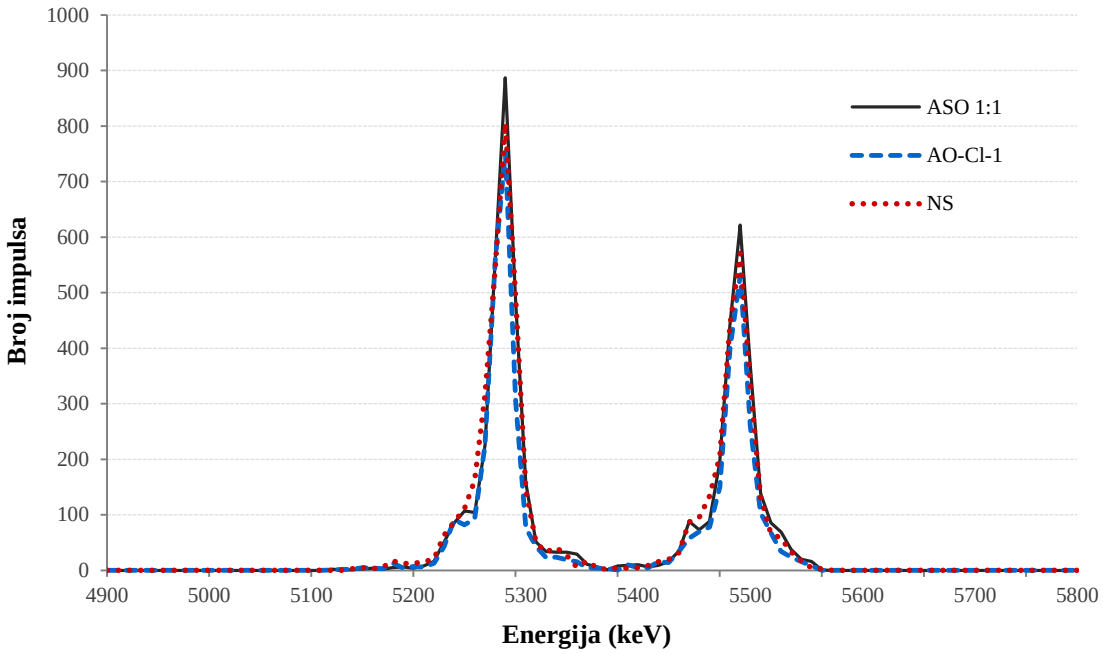
4.1.1.4. Usporedba ispitivanih vrsta elektrolita

Usporede li se rezultati dobiveni ispitivanjem različitih sastava elektrolita (slika 4.8), vidljivo je da se (semi)kvantitativna elektrodepozicija americijevih izotopa u danim uvjetima (tablica 4.3) postiže korištenjem sljedećih vrsta elektrolita:

- $c(Na_2SO_4)$ = 0,3 mol dm^{-3} pri pH = 2,0
- $c((NH_4)_2SO_4)$ = 0,1 mol dm^{-3}, $c((NH_3OH)_2SO_4)$ = 0,025 mol dm^{-3}, $c((NH_4)_2C_2O_4)$ = 0,05 mol dm^{-3} pri pH = 1,7
- $c((NH_4)_2C_2O_4)$ = 0,5 mol dm^{-3}, c(HCl) = 0,3 mol dm^{-3}
- $c((NH_4)_2C_2O_4)$ = 0,2 mol dm^{-3}, c(HCl) = 0,1 mol dm^{-3}
- $c((NH_4)_2SO_4)$ = 0,2 mol dm^{-3}, $c((NH_3OH)_2SO_4)$ = 0,05 mol dm^{-3}, $c((NH_4)_2C_2O_4)$ = 0,1 mol dm^{-3} pri pH = 1,7
- $c((NH_4)_2SO_4)$ = 0,1 mol dm^{-3}, $c((NH_3OH)_2SO_4)$ = 0,025 mol dm^{-3}, $c((NH_4)_2C_2O_4)$ = 0,05 mol dm^{-3}, c(DTPA) = 0,0013 mol dm^{-3} pri pH = 1,7.



Slika 4.8. Prikaz ovisnosti iskorištenja elektrodepozicije ^{241}Am i ^{243}Am (uz standardne proširene mjerne nesigurnosti, k = 2) na katodi od nehrđajućeg čelika o sastavu i koncentraciji svih ispitivanih elektrolita, uz odgovarajuće širine pikova (FWHM) u alfa-spektrima



Slika 4.9. Prikaz alfa-spektara izvora ^{241}Am i ^{243}Am pripremljenih elektrodepozicijom na katodi od nehrđajućeg čelika iz otopina elektrolita sastava ASO 1:1, AO-Cl-1 i NS

Uspoređujući kvalitetu dobivenih alfa-spektara, najviša razlučivost postignuta je korištenjem elektrolita sastava AO-Cl-1 (čije su širine pikova (FWHM) iznosile 22 keV za ^{243}Am i 23 keV za ^{241}Am) te u smjesi elektrolita sastava ASO 1:1 (23 keV i 26 keV za ^{243}Am i ^{241}Am), što je vidljivo i iz usporednog prikaza spektara na slici 4.9 na kojoj se može uočiti i finije razlučivanje dviju energija alfa-raspada americijevih izotopa (5,28 MeV i 5,23 MeV za ^{243}Am, odnosno 5,44 MeV i 5,49 MeV za ^{241}Am). Stoga se može zaključiti da je optimalan sastav elektrolita za pripremu izvora americijevih izotopa na katodi od nehrđajućeg čelika:

- $c((NH_4)_2C_2O_4)$ = 0,5 mol dm^{-3}, c(HCl) = 0,3 mol dm^{-3}

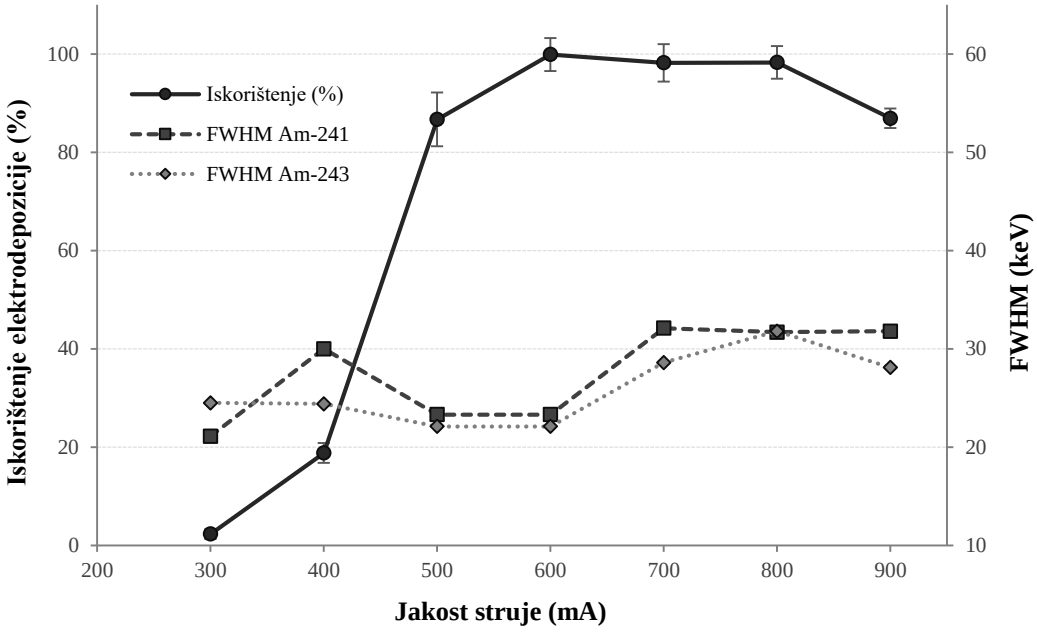
zbog gotovo kvantitativnog izlučivanja izotopa americija u danim eksperimentalnim uvjetima te postizanja najviše moguće razlučivosti dobivenih alfa-spektara.

4.1.2. Ispitivanje utjecaja primijenjene jakosti struje

Nakon odabira optimalnog elektrolita (0,5 mol dm^{-3} $(NH_4)_2C_2O_4$/0,3 mol dm^{-3} HCl) za elektrodepoziciju americijevih izotopa na katodi od nehrđajućeg čelika optimirana je primijenjena jakost struje za pripremu (semi)kvantitativnih izvora najviše kvalitete, budući da ona bitno utječe na količinu elektrodeponiranog materijala (jednadžbe 2.17 i 2.18). Jakost struje tijekom eksperimenata varirana je u rasponu od 300 mA do 900 mA, dok su svi ostali parametri držani konstantnima prema podacima u tablici 4.4. Jakosti struje manje od 300 mA nisu ispitivane jer ispod te vrijednosti ne dolazi do taloženja americija. Korištena ćelija u ovom radu nema sustav za miješanje otopine tako da vjerojatno pri niskim strujama nema dovoljnog razvoja topline u otopini, ali ni značajnijeg razvoja plinovitih produkata, za induciranje prirodne konvekcije otopine pa ne dolazi do postizanja uvjeta za taloženje hidroksida (potpoglavlje 2.3.1.1). Niske jakosti struje za elektrodepoziciju se mogu primjenjivati samo ukoliko se koristi sustav koji omogućava snažno miješanje otopine, kao na primjer ćelija s rotirajućom disk elektrodom.[89] Jakosti struje više od 900 mA nisu ispitivane jer utječu na pregrijavanje otopine te veliku mogućnost prskanja (korištena ćelija nema sustav hlađenja), mogućnost gubitka volumena elektrolita i posljedično značajne promjene pH ili mogućnost pojave značajnijih fluktuacija u propuštanoj struji tijekom vremena.

Tablica 4.4. Postavljeni parametri elektrolize tijekom provođenja eksperimenata za ispitivanje utjecaja jakosti struje na elektrodepoziciju ^{241}Am i ^{243}Am na katodi od nehrđajućeg čelika

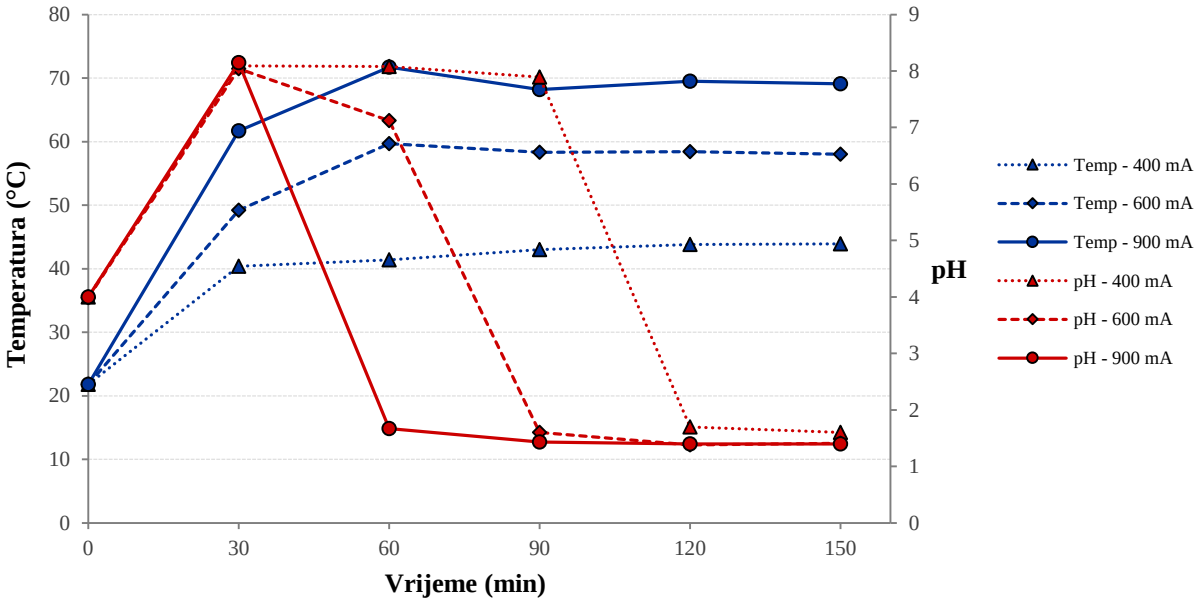
Parametar	**Vrijednost**
Elektrolit	AO-Cl-1
Vrijeme trajanja elektrodepozicije, t / min	120
Udaljenost anoda-katoda, l / mm	10
Volumen elektrolita, V / cm^3	10
Temperatura tretiranja pripremljenog izvora, T / °C	500



Slika 4.10. Prikaz ovisnosti iskorištenja elektrodepozicije ^{241}Am i ^{243}Am (uz standardne proširene mjerne nesigurnosti, k = 2) na katodi od nehrđajućeg čelika o primijenjenoj jakosti struje, uz odgovarajuće širine pikova (FWHM) u alfa-spektrima za elektrolit sastava AO-Cl-1

Iz grafičkog prikaza dobivenih rezultata prikazanih na slici 4.10 vidljivo je da je pri vrlo niskoj struji (300 mA) izlučivanje americija na katodi gotovo zanemarivo te iznosi svega 2 %. Blagi porast u količini izlučene aktivnosti, (19 ± 2) %, dobiven je uz struje jakosti 400 mA, a nagli skok uz struje jakosti 500 mA, pri čemu se čak (87 ± 6) % americija izlučuje na katodi. Propuštanjem viših struja, u rasponu od 600 mA do 800 mA, izlučivanje je kvantitativno (unutar eksperimentalne pogreške). Ponovni pad iskorištenja u danim uvjetima primijećen je propuštanjem struje jakosti 900 mA. Ovaj negativni utjecaj daljnjim porastom struje može se pripisati predugom vremenu trajanja elektrodepozicije za dane uvjete, pri čemu dolazi do značajnijeg otapanja već istaloženih hidroksida i gubitka izlučene aktivnosti s površine katode. Zapaženo niže iskorištenje može se pripisati i periodičnim fluktuacijama struje u danom vremenu tijekom provođenja eksperimenata (što je nerijetko i bio slučaj), čime dolazi do naglih promjena uvjeta tijekom procesa taloženja. Korištenjem AO-Cl-1 elektrolita dolazi do dosta jakog zagrijavanja otopine pri elektrolizi uz više vrijednosti struja (800–900 mA), što je prikazano na slici 4.11. Propuštanjem jakosti struje od 600 mA temperatura sustava već nakon 30 min dostiže 55 °C, raste do 65 °C nakon 60 min te ostaje konstantnom do kraja procesa. Dodatno vidljivo stvaranje većih mjehurića plina svakako negativno utječe na sustav koji mora biti homogen u cijelom svojem volumenu tijekom cijelog procesa za postizanje željenog

rezultata. Zato bi se u slučaju propuštanja viših struja za poboljšanje kvalitete izvora, uz sustav za miješanje otopine, trebao koristiti i sustav za hlađenje ćelije.

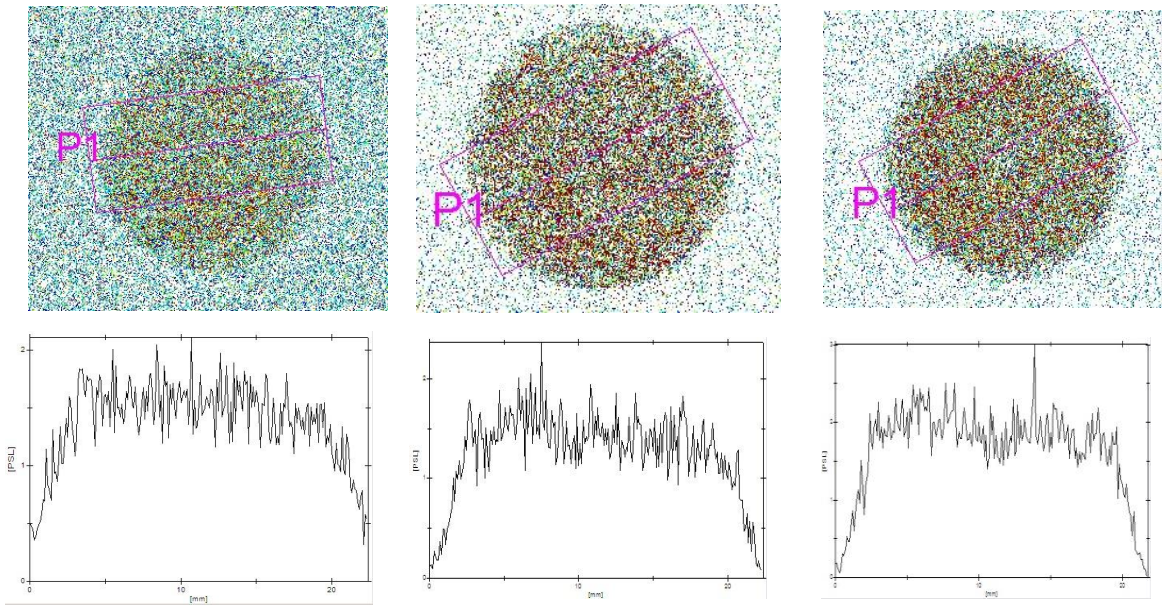


Slika 4.11. Prikaz ovisnosti temperature i pH otopine elektrolita sastava AO-Cl-1 tijekom elektrodepozicije americijevih izotopa na katodi od nehrđajućeg čelika u ovisnosti o primijenjenoj jakosti struje

Utjecaj primijenjene jakosti struje na širine pikova u spektrima pripremljenih alfa-izvora ukazuje na smanjenje njihove kvalitete porastom jakosti struje. Spektri najbolje razlučivosti dobiveni su pripremom izvora uz struje jakosti 500 mA i 600 mA (u vremenu od 2 h, tablica 4.4) te su dobivene širine na polovicama visina pikova ^{241}Am i ^{243}Am iznosile 22 keV, odnosno 23 keV (slika 4.10). Širine pikova značajnije rastu za izvore pripremljene pri višim jakostima struja, od 700 mA do 900 mA, i to gotovo za 10 keV u pojedinim slučajevima. Opažen negativni utjecaj je očekivan budući da je vrijeme vrlo bitan parametar pri elektrodepoziciji aktinoida. Kako je porastom struje moguće (semi)kvantitativno izlučiti aktinoide u kraćem vremenu tako je i realno očekivati da će vrijeme od 2 h biti predugo za pripremu izvora propuštanjem viših struja budući da i ono utječe na kvalitetu deponiranog sloja.[100] To se prije svega odnosi na efekt taloženja platine na površini katode uslijed otapanja anode, što dodatno povećava debljinu izvora[63,91], te na efekt otapanja već istaloženog sloja hidroksida i ponovnog taloženja s vremenom, što lako može dovesti do većeg nakupljanja aktivnosti na pojedinim dijelovima površine izvora. Osim toga, ranije spomenuto pojačano nastajanje plinovitih produkata te razvoj viših temperatura pri višim strujama, osim na

iskorištenje, imaju utjecaj i na proces taloženja, a time i samu kvalitetu spektara, odnosno povećavanje efekta samoapsorpcije zračenja u samom izvoru.

Nešto lošije razlučivosti dobivene pri nižim jakostima struja, s nešto većim uočenim razlikama za dva izotopa (21/25 keV pri 300 mA, odnosno 24/30 keV pri 400 mA za ^{241}Am/^{243}Am), gdje su iskorištenja bila vrlo niska, mogu se pripisati uvjetima koji su za danu jakost struje, vrstu elektrolita te koncentraciju vodikovih iona (pH otopine) bili blizu graničnih. Optimalni uvjeti za taloženje hidroksida (pH ispod 2) postižu se već nakon 30 min uz struje od 900 mA (slika 4.11), dok je pH otopine pri struji od 400 mA optimalan tek nakon 120 min (slika 4.11) i zato su iskorištenja i nakon 2 h u tim uvjetima bila vrlo niska (slika 4.10). Isto tako zbog vrlo niskih izlučenih aktivnosti pri 400 mA, u snimljenim spektrima nije bilo dovoljno zabilježenih događaja u danom vremenu mjerenja (24 h) za pouzdanu interpretaciju rezultata.



(a) (b) (c)

Slika 4.12. Autoradiogrami (gore) i poprečni presjeci raspodjele aktivnosti (dolje) alfa-izvora na katodama od nehrđajućeg čelika, dobivenih elektrodepozicijom ^{241}Am i ^{243}Am iz otopina elektrolita sastava AO-Cl-1, pri jakostima struja (a) 400 mA, (b) 500 mA i (c) 700 mA

Autoradiogrami pripremljenih izvora ukazuju na homogeni sloj americija dobiven pri svim ispitivanim jakostima struje, što je za izvore pripremljene pri 400 mA, 500 mA i 700 mA prikazano na slici 4.12. Pritom se na slici 4.12 (a) jasno vidi slab kontrast u aktivnostima podloge i katode na kojoj su elektrodeponirani americijevi izotopi u odnosu na sliku 4.12 (b), kao dodatna potvrda niskog iskorištenja elektrodepozicije pri nižoj jakosti struje.

Za ispitivani AO-Cl-1 elektrolit i dane uvjete elektrodepozicije (tablica 4.4) pokazalo se da primijenjena jakost struje utječe i na količinu izlučenog radioanalita na katodi, i na kvalitetu pripremljenog izvora pa je kao optimalna vrijednost za (semi)kvantitativno izlučivanje americijevih izotopa, uz alfa-spektre najviše razlučivosti određena jakost struje:

- I = 600 mA.

Izbor jakosti struje za pripremu izvora ovisit će o analitu (ili analitima) koje treba odrediti u uzorku te vremenu u kojem se izvor želi pripremiti. Moguće je koristiti više jakosti struje za bržu pripremu izvora (≥ 700 mA) ukoliko je nešto lošija kvaliteta tako pripremljenog izvora (širi pikovi) prihvatljiv kriterij, a u slučaju kad je najviša moguća razlučivost primarni kriterij tada je potrebno koristiti niže struje, u rasponu (500–600) mA.

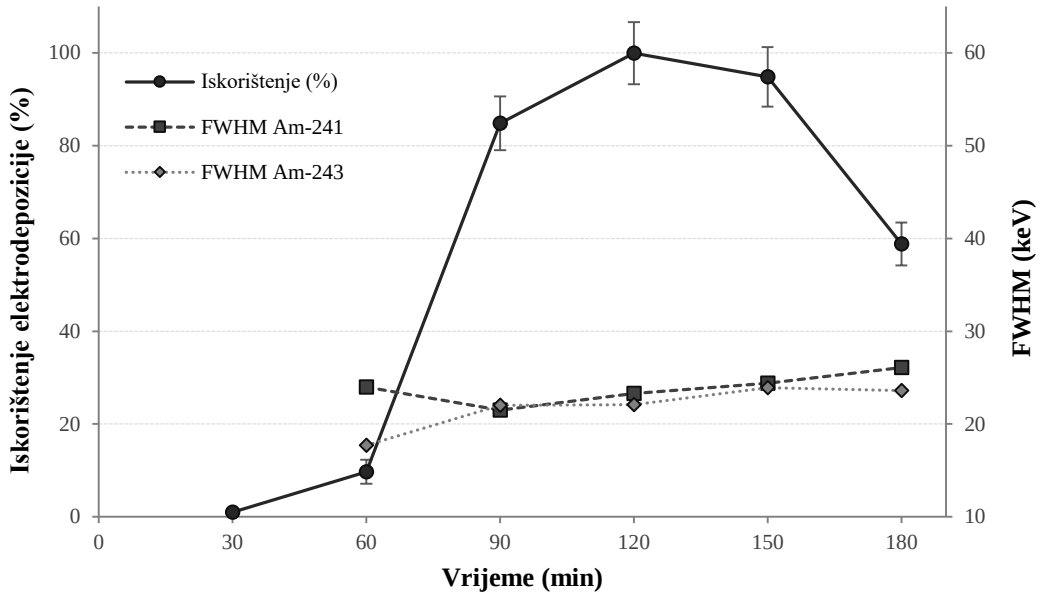
4.1.3. Ispitivanje utjecaja vremena trajanja elektrodepozicije

Ispitan je utjecaj vremena trajanja elektrolize na količinu elektrodeponiranih americijevih izotopa iz otopine elektrolita sastava 0,5 mol dm^{-3} $(NH_4)_2C_2O_4$/0,3 mol dm^{-3} HCl te na kvalitetu dobivenih alfa-spektara jer sam proces izlučivanja aktinoida na katodi nije trenutačan već progresivan proces. Vrijeme trajanja elektrolize tijekom eksperimenata varirano je u rasponu od 30 min do 180 min, dok su svi ostali parametri držani konstantnima prema tablici 4.5. Odabrana jakost struje za provedbu eksperimenata iznosila je 600 mA jer je dovoljno visoka za zadovoljavajuće izlučivanje americija na površini katode pri kraćim vremenima trajanja elektrolize (90 min), a ujedno i dovoljno niska da se izbjegne pregrijavanje otopine tijekom duljih vremena trajanja elektrolize ($\geq$ 120 min). Dobiveni rezultati ovisnosti iskorištenja elektrodepozicije te širine pikova u alfa-spektrima americijevih izotopa o vremenu elektrolize prikazani su na slici 4.13.

Tablica 4.5. Postavljeni parametri elektrolize tijekom provođenja eksperimenata za ispitivanje utjecaja vremena trajanja elektrolize na elektrodepoziciju ^{241}Am i ^{243}Am

Parametar	**Vrijednost**
Elektrolit	AO-Cl-1
Jakost struje, I / mA	600
Udaljenost anoda-katoda, l / mm	10
Volumen elektrolita, V / cm^3	10
Temperatura tretiranja pripremljenog izvora, T / °C	500

Iz grafičkog prikaza na slici 4.13 vidljivo je da je za (semi)kvantitativnu elektrodepoziciju americijevih izotopa iz otopine elektrolita sastava 0,5 mol dm^{-3} $(NH_4)_2C_2O_4$/0,3 mol dm^{-3} HCl u danim uvjetima (tablica 4.5) potrebno 120 min. Dodatnim produljenjem vremena na 150 min dolazi do blagog pada iskorištenja. Ovaj efekt još je izraženiji nakon 180 min jer se ukupna izlučena aktivnost smanjuje na svega (59 ± 5) %. Dakle produljenjem vremena ne osigurava se potpuno taloženje analita iz otopine, već je naprotiv, moguće značajnije smanjenje aktivnosti izvora.



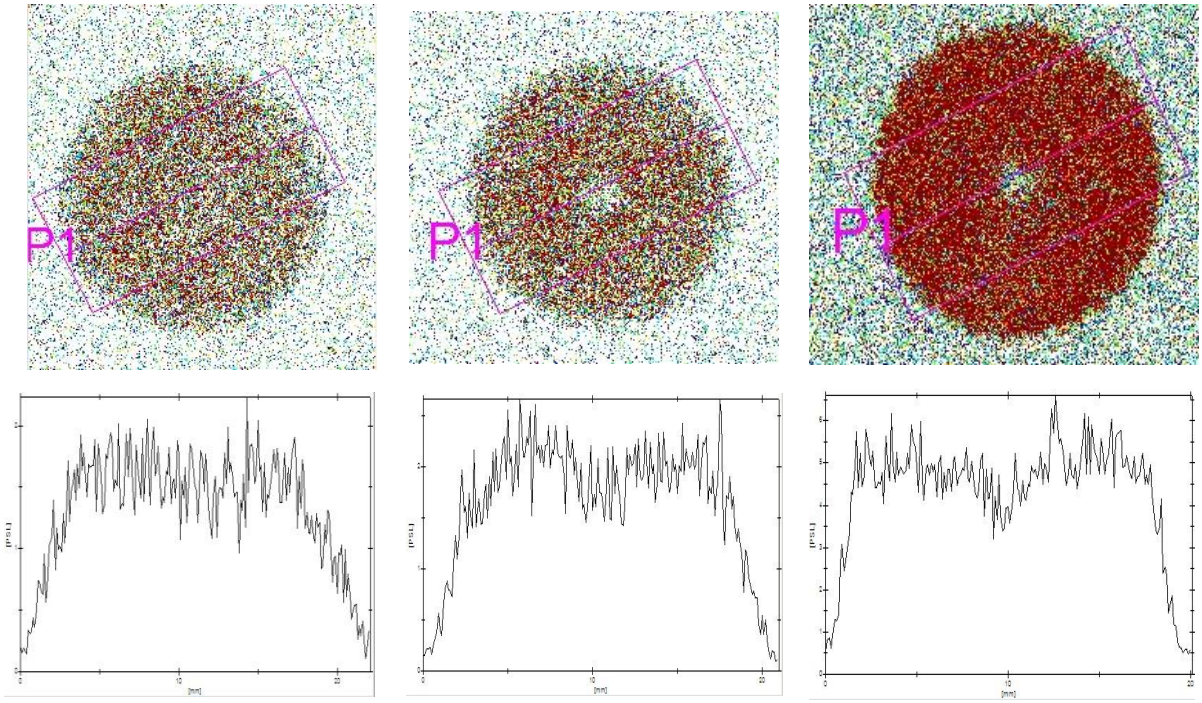
Slika 4.13. Prikaz ovisnosti iskorištenja elektrodepozicije ^{241}Am i ^{243}Am (uz standardne proširene mjerne nesigurnosti, k = 2) na katodi od nehrđajućeg čelika o vremenu trajanja elektrolize, uz odgovarajuće širine pikova (FWHM) u alfa-spektrima za elektrolit sastava AO-Cl-1

Kao i u slučaju variranja jakosti struje, i vrijeme trajanja elektrolize pokazuje nagli skok u aktivnosti izlučenog americija. Tako se u prvih 60 min izlučuje tek (10 ± 3) % aktivnosti, što nakon 90 min raste do visokih (85 ± 6) %, i pokazatelj je vremena potrebnog da se postignu svi uvjeti potrebni za taloženje (primjerice za prirodno miješanje otopine). Kao što je spomenuto u literaturnom dijelu, bitan utjecaj na tijek elektrodepozicije ima i pH otopine, koji se može (ali i ne mora) mijenjati tijekom elektrolize. Na grafičkom prikazu promjene pH otopine elektrolita s vremenom (slika 4.11) vidljivo je da na početku elektrolize pH otopine naglo raste s početne vrijednosti 4,0 na 8,0 (nakon 30 min) te blago pada sve do trajanja elektrolize 60 min (pH = 7,1), gdje se tek 10 % aktivnosti izlučuje na katodi (slika 4.13). Ovi uvjeti nepovoljni su za taloženje (jednadžba 2.19). Tek nakon 90 min pH otopine pada na optimalnih 1,4, pri čemu dolazi do značajnog izlučivanja aktivnosti, a daljnjim tijekom elektrolize pH otopine ostaje konstantan. Uzroci ovakvim promjenama mogu se objasniti naglim oslobađanjem elementarnog vodika na katodi na početku elektrolize uslijed trošenja vodikovih iona jake disocirane kiseline (HCl), što za posljedicu ima stvaranje „debelog“, dakle nepropusnog hidroksidnog sloja uz njezinu površinu (jednadžba 2.16). Kako elektroliza napreduje tako se „potrošeni“ vodikovi ioni nadomještaju iz otopine amonijevog oksalata i pH otopine ponovno

pada. Tada se stabilizira i debljina nastalog hidroksidnog sloja (smanjuje se) uz površinu katode te se stvaraju uvjeti za taloženje.

Gledajući širine pikova u alfa-spektrima (slika 4.13) vidljiv je trend blagog širenja s vremenom trajanja elektrodepozicije u danim uvjetima, ali te se vrijednosti kreću u relativno uskom rasponu (od 22 keV do 26 keV za oba americijeva izotopa) u intervalu od 90 min do 180 min. Ovakav blago negativan utjecaj očekivan je s obzirom da je jakost struje tijekom eksperimenata držana dovoljno niskom (600 mA). Također, negativan efekt s vremenom je razumljiv imajući u vidu da se sve više iona iz otopine (kako izotopa americija, tako i otopljene platine koja u otopinu dospijeva otapanjem anode)[63,91] izlučuje na katodi duljim trajanjem elektrolize, čime se debljina taloga povećava, a time u konačnici i apsorpcija zračenja unutar samog izvora. Dodatan razlog širenju pikova je i proces otapanja precipitata (a jednim dijelom i ponovnog taloženja) pa tako sloj na pojedinim dijelovima lako može biti deblji ili tanji čime se mijenjaju svojstva izvora te povećava efekt samoapsorpcije zračenja na pojedinim dijelovima. Snimanjem autoradiograma se nažalost ne može dokazati je li sloj na pojedinim dijelovima tanji ili deblji, ili jesu li veličine čestica različite. Površinska analiza, pogotovo debljine sloja na pojedinim dijelovima pločice bi svakako dala više informacija. U slučaju kraćeg vremena trajanja elektrolize (60 min), pri čemu je aktivnost izlučenog americija iznosila svega 10 %, ponovno se uočava neuobičajena razlika u širini pikova (FWHM) ^{241}Am i ^{243}Am (24 keV i 18 keV). Kao što je u prethodnom potpoglavlju naglašeno, riječ je vrlo vjerojatno samo o preniskoj aktivnosti u pripremljenom izvoru te posljedično i nedovoljnom broju zabilježenih događaja za dano mjerenje za pouzdanu interpretaciju dobivenih podatka. Također treba naglasiti da je riječ o procesu koji nije trenutačan već progresivno napreduje s vremenom pa je i moguće očekivati da će kraća vremena rezultirati lošijim rezultatima, odnosno izvorima neuobičajenih karakteristika.

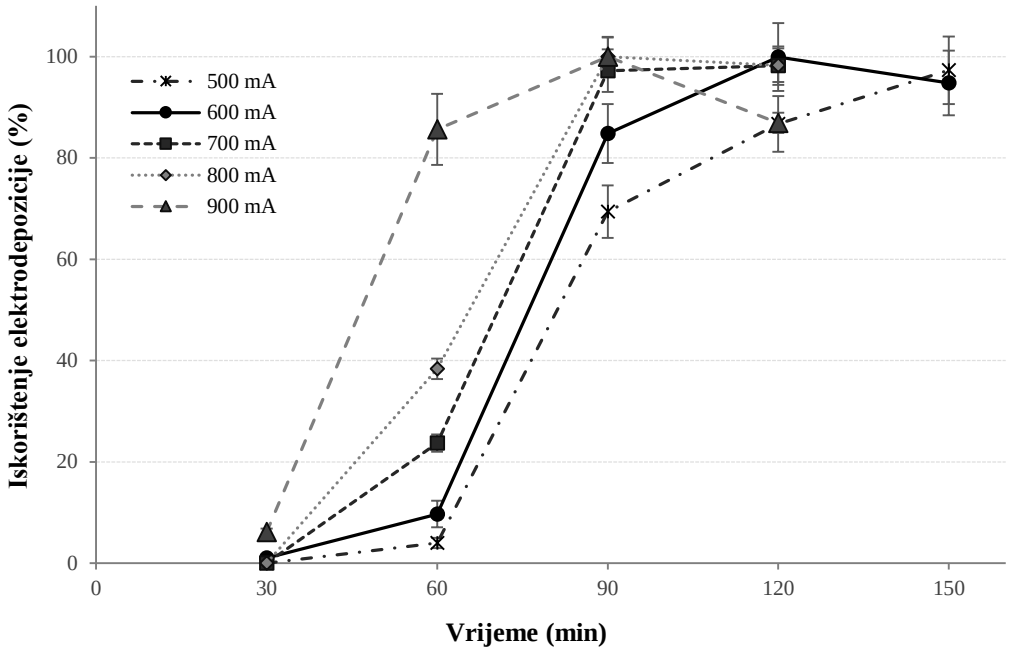
Snimljeni autoradiogrami izvora pripremljenih uz različito vrijeme trajanja elektrodepozicije ukazuju na jednoliko izlučivanje americija na površini katode kako elektroliza napreduje, što je prikazano na slici 4.14, s time da se homogenost izvora blago povećava kako elektroliza napreduje i kako se sve više aktivnosti izlučuje na katodi, što je dodatna potvrda ranije diskutiranih pretpostavki.



(a) (b) (c)

Slika 4.14 Autoradiogrami (gore) i poprečni presjeci raspodjele aktivnosti (dolje) alfa-izvora na katodama od nehrđajućeg čelika, dobivenih elektrodepozicijom ^{241}Am i ^{243}Am iz otopina elektrolita sastava AO-Cl-1 pri vremenima trajanja elektrolize (a) 90 min, (b) 150 min i (c) 180 min

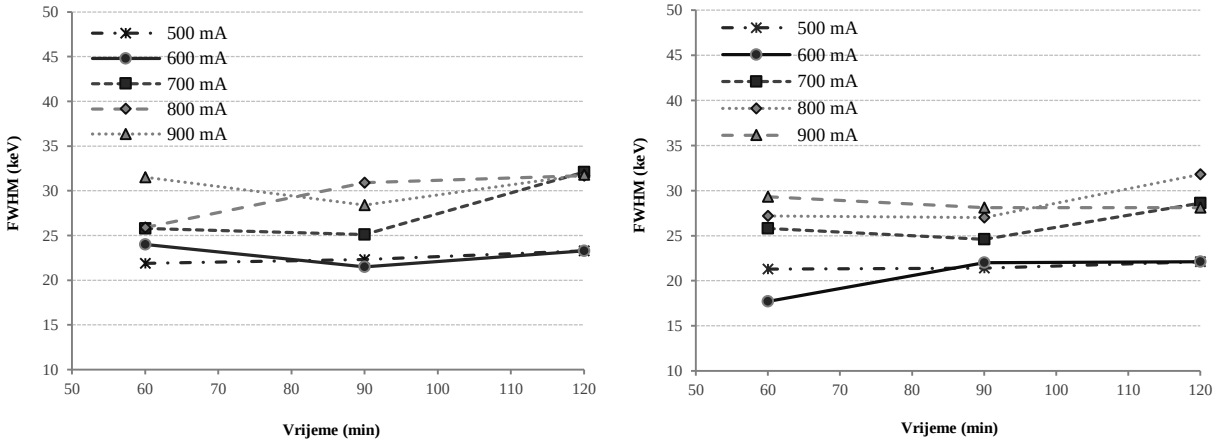
Budući da je vrijeme od 120 min predugo ukoliko se žele pripremati izvori pri višim jakostima struja u danom elektrolitu (slika 4.10) ispitana je i ovisnost iskorištenja/kvalitete alfa-spektara o vremenu za jakosti struja u rasponu (700–900) mA, zbog mogućnosti skraćivanja samog postupka, što je prikazano na slikama 4.15 i 4.16. Pritom je ispitana ovisnost elektrodepozicije o vremenu i pri 500 mA za potvrdu i usporedbu uočenih trendova.



Slika 4.15 Prikaz ovisnosti iskorištenja elektrodepozicije ^{241}Am i ^{243}Am na katodi od nehrđajućeg čelika o vremenu trajanja elektrolize za različite jakosti struja u elektrolitu sastava AO-Cl-1

Iz grafičkog prikaza na slici 4.15 jasno je vidljivo da se povećanjem jakosti struje povećava i brzina taloženja americija. Tako je potrebno čak 150 min za (semi)kvantitativno izlučivanje pri struji od 500 mA, dok je pri višim strujama, (700–900) mA, dovoljno samo 90 min. Pritom treba naglasiti da se 86 % aktivnosti izlučuje već nakon 60 min propuštanjem struje od 900 mA, dok ranije spomenuta 2 h (120 min) pri toj struji ponovno ukazuju na značajniji gubitak aktivnosti.

Uspoređuje li se utjecaj vremena na širinu pikova u alfa-spektrima za različite jakosti struja ponovno se uočava trend njihova rasta s vremenom, ali i porastom jakosti struje (slika 4.16), pri čemu su na nižim strujama (500 mA i 600 mA) te razlike neznatne, a utjecaj je ponovno jače izražen porastom jakosti struje nego vremenom trajanja elektrolize.



Slika 4.16 Prikaz ovisnosti razlučivosti alfa-spektara (a) ^{241}Am i (b) ^{243}Am o vremenu trajanja elektrodepozicije pri različitim jakostima struja

Ukoliko se korištenjem elektrolita sastava 0,5 mol dm^{-3} $(NH_4)_2C_2O_4$/0,3 mol dm^{-3} HCl želi skratiti postupak pripreme izvora tada je već pri jakosti struje od 700 mA moguće pripremiti (semi)kvantitativne izvore unutar 90 min bez značajnijeg utjecaja na kvalitetu izvora. Tako pripremljeni izvori će, međutim, biti lošiji nego oni dobiveni upotrebom nižih struja, posebno ako se pripremaju pri 900 mA, za što je dovoljno samo 60 min.

Stoga je kao optimalno vrijeme trajanja elektrolize za elektrodepoziciju americija na katodi od nehrđajućeg čelika, iz otopine elektrolita sastava 0,5 mol dm^{-3} $(NH_4)_2C_2O_4$/0,3 mol dm^{-3} HCl, za optimalnu jakost struje od 600 mA određeno:

- t = 120 min.

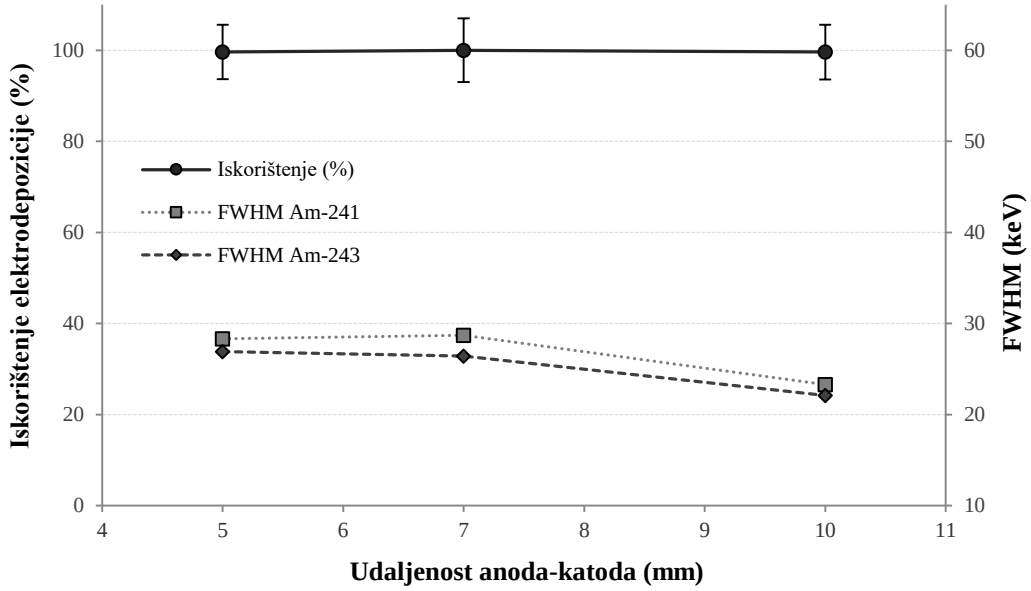
4.1.4. Ispitivanje utjecaja udaljenosti anoda-katoda

Na kvalitetu izvora utječe i udaljenost dviju elektroda u ćeliji što je također ispitano za pripremu izvora u elektrolitu sastava 0,5 mol dm^{-3} $(NH_4)_2C_2O_4$/0,3 mol dm^{-3} HCl. Naime pri premalim udaljenostima dviju elektroda lako može doći do zacrnjenja površine katode što narušava kvalitetu pripremljenog izvora, dok prevelike udaljenosti pak mogu lako dovesti do smanjenja napona tijekom elektrolize ukoliko se propušta nedovoljno visoka jakost struje, što bi se moralo dodatno regulirati. Budući da je riječ o procesu koji traje najmanje 60 min (ovisno o početno postavljenim uvjetima) to nije nimalo praktično. Ovdje su ispitane udaljenosti anode i katode u rasponu (5–10) mm, dok su svi ostali parametri elektrodepozicije držani konstantnima prema tablici 4.6. Udaljenosti manje od 5 mm, kao i one veće od 10 mm, nisu ispitivane jer je poznato

da premale, odnosno prevelike udaljenosti negativno utječu na pripremu izvora elektrodepozicijom[86], a spomenuti raspon odgovara razumnim udaljenostima koje se mogu podesiti u korištenoj ćeliji ukupnog volumena 25 cm^3.

Tablica 4.6. Postavljeni parametri tijekom provođenja eksperimenata za ispitivanje utjecaja udaljenosti anoda-katoda na elektrodepoziciju ^{241}Am i ^{243}Am na katodi od nehrđajućeg čelika

Parametar	**Vrijednost**
Elektrolit	AO-Cl-1
Jakost struje, I / mA	600
Vrijeme trajanja elektrolize, t / min	120
Volumen elektrolita, V / cm^3	10
Temperatura tretiranja pripremljenog izvora, T / °C	500

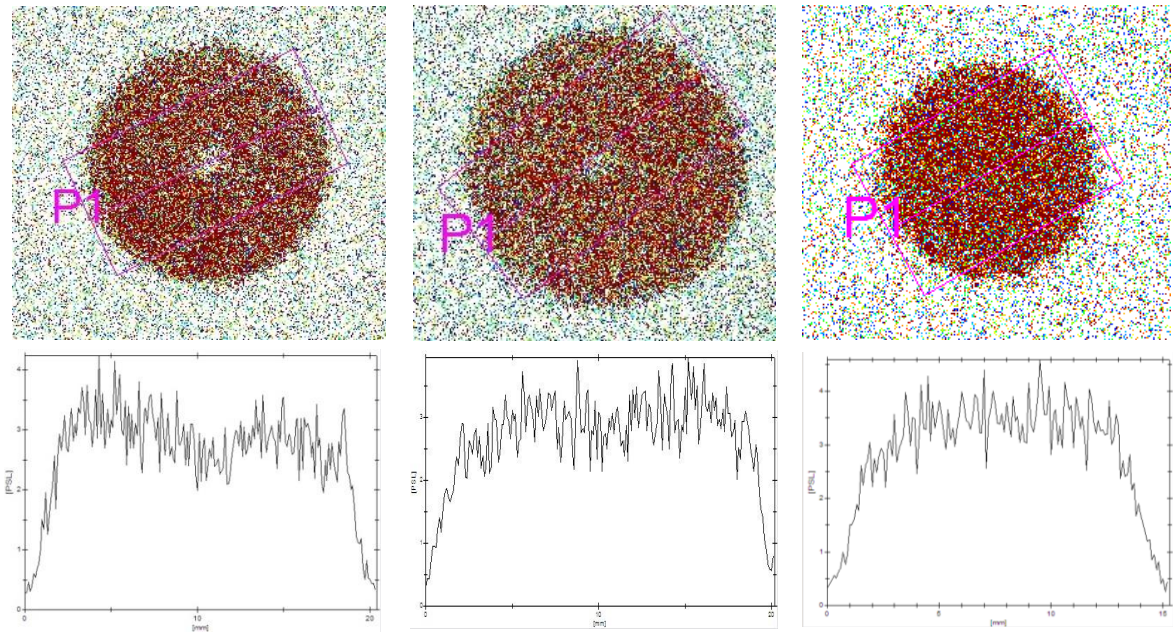


Slika 4.17. Prikaz ovisnosti iskorištenja elektrodepozicije ^{241}Am i ^{243}Am (uz standardne proširene mjerne nesigurnosti, k = 2) na katodi od nehrđajućeg čelika o udaljenosti anoda-katoda, uz odgovarajuće širine pikova (FWHM) u alfa-spektrima za elektrolit sastava AO-Cl-1

Dobiveni rezultati grafički su prikazani na slici 4.17 i vidljivo je da udaljenosti anoda-katoda u rasponu (5–10) mm ne utječu na iskorištenje elektrodepozicije americijevih izotopa (taloženje je na svim udaljenostima (semi)kvantitativno), ali znatno utječu na širine pikova u alfa-spektrima (FWHM). Najbolja razlučivost postignuta je ukoliko je udaljenost anoda-katoda 10 mm, i iznosi vrlo niskih 22 keV i 23 keV za ^{243}Am i ^{241}Am. Širine pikova za izvore

pripremljene na udaljenostima 5 mm i 7 mm su nešto veće i međusobno gotovo jednake, ali ipak zadovoljavajuće (od 26 keV do 29 keV za oba americijeva izotopa).

Autoradiogrami pripremljenih izvora na različitim udaljenostima anoda-katoda također ne upućuju na bitniju promjenu homogenosti izlučene aktivnosti, što je prikazano na slici 4.18. Međutim, ipak su vidljive vrlo blage nehomogenosti za izvor pripremljen na udaljenosti anoda-katoda 5 mm, što je prikazano na slici 4.18 (a), u odnosu na izvore pripremljene na većim udaljenostima dviju elektroda (slika 4.18 (b) i (c)). Međusobna udaljenost anode i katode, dakle, utječe na kvalitetu elektrodepozicije americija u danom elektrolitu u vidu spektralne razlučivosti pri čemu se efekt samoapsorpcije emitiranog zračenja u izvoru smanjuje (niži FWHM) kako se udaljenost dviju elektroda povećava, dok je sama homogenost izvora vrlo visoka za sve ispitivane udaljenosti.



(a) (b) (c)

Slika 4.18. Autoradiogrami (gore) i poprečni presjeci raspodjele aktivnosti (dolje) alfa-izvora na katodama od nehrđajućeg čelika, dobivenih elektrodepozicijom ^{241}Am i ^{243}Am iz otopine elektrolita sastava AO-Cl-1, za udaljenosti elektroda (a) 5 mm, (b) 7 mm i (c) 10 mm

Moguće je zaključiti da optimalna udaljenost dviju elektroda za pripremu izvora americija elektrodepozicijom iz otopine elektrolita sastava 0,5 mol dm^{-3} $(NH_4)_2C_2O_4$/0,3 mol dm^{-3} HCl u danim uvjetima (tablica 4.6) iznosi:

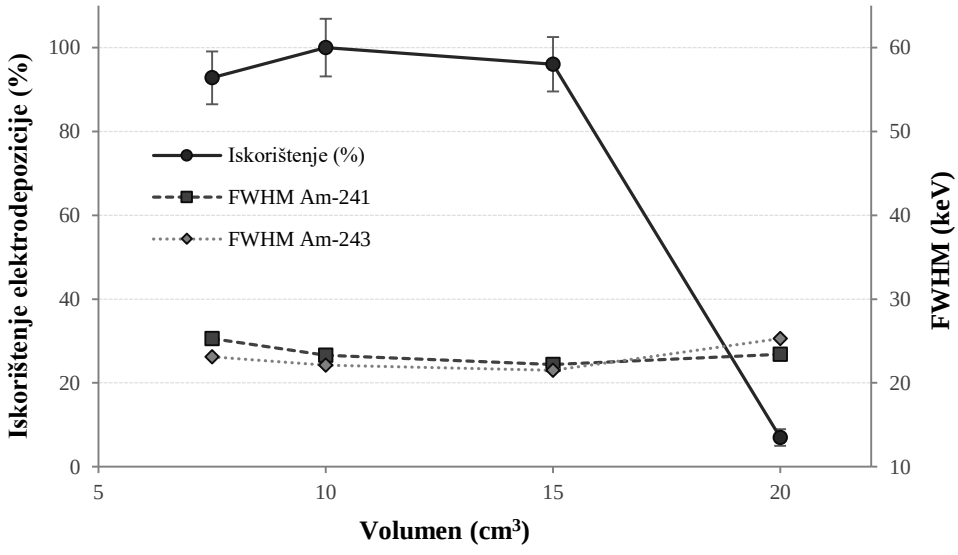
- l = 10 mm.

4.1.5. Ispitivanje utjecaja volumena elektrolita

Ispitan je moguć utjecaj volumena elektrolita na iskorištenje i kvalitetu pripreme izvora iz otopine elektrolita sastava 0,5 mol dm^{-3} $(NH_4)_2C_2O_4$/0,3 mol dm^{-3} HCl, posebno ukoliko se radi o većim volumenima limitiranim kapacitetom ćelije. Ispitivani volumen variran je u rasponu od 7,5 cm^3 do 20 cm^3, dok su svi ostali parametri držani konstantnima prema tablici 4.7. Volumen elektrolita manji od 7,5 cm^3 nije ispitivan jer je za danu ćeliju i uvjete elektrodepozicije premalen i nepraktičan (postoji mogućnost da isparavanjem otopine anoda više ne bude uronjena u otopinu). Volumen veći od 20 cm^3 također nije ispitivan zbog ograničavajućeg maksimalnog volumena elektrolitske ćelije (25 cm^3).

Tablica 4.7. Postavljeni parametri tijekom provođenja eksperimenata za ispitivanje utjecaja volumena elektrolita na elektrodepoziciju ^{241}Am i ^{243}Am na katodi od nehrđajućeg čelika

Parametar	**Vrijednost**
Elektrolit	AO-Cl-1
Jakost struje, *I* / mA	600
Vrijeme trajanja elektrolize, *t* / min	120
Udaljenost anoda-katoda, *l* / mm	10
Temperatura tretiranja pripremljenog izvora, *T* / °C	500



Slika 4.19. Prikaz ovisnosti iskorištenja elektrodepozicije ^{241}Am i ^{243}Am (uz standardne proširene mjerne nesigurnosti, k = 2) na katodi od nehrđajućeg čelika o volumenu elektrolita sastava AO-Cl-1, uz odgovarajuće širine pikova (FWHM) u alfa-spektrima

Rezultati ispitivanja ovisnosti iskorištenja elektrodepozicije americija o volumenu elektrolita prikazani su na slici 4.19 iz koje je vidljivo da je za (semi)kvantitativno izlučivanje americija potreban volumen elektrolita 10 cm^3. Međutim, volumeni elektrolita od 7,5 cm^3 i 15 cm^3 također daju vrlo visoka iskorištenja u danim uvjetima koja se kreću u rasponu od (93 ± 6) % do (96 ± 7) %. S druge pak strane, elektrodepozicijom u 20 cm^3 volumena iskorištenje naglo pada i to na svega (7 ± 2) %.

Dobivene širine pikova u alfa-spektrima su za volumene do 15 cm^3 vrlo zadovoljavajuće te iznose 22 keV i 23 keV za volumene 10 cm^3 i 15 cm^3, te neznatno više (23 keV i 25 keV za ^{243}Am i ^{241}Am) u manjem volumenu (od 7,5 cm^3).

Iako se povećanjem volumena elektrolita smanjuje efekt samoapsorpcije zračenja u pripremljenom izvoru, širina pikova u alfa-spektrima ^{241}Am i ^{243}Am je za sve ispitane slučajeve (osim za volumen od 20 cm^3) zadovoljavajuća. Pritom se volumeni od 10 cm^3 i 15 cm^3 mogu koristiti ukoliko se primjenjuju više jakosti struje za skraćivanje vremena trajanja elektrodepozicije (≥ 700 mA), pri čemu je mogućnost gubitka volumena uslijed jačeg zagrijavanja otopine veća. Korištenjem manjih volumena (7,5 cm^3) također se mogu pripremiti zadovoljavajući izvori, ali iz navedenih razloga to u pravilu nije praksa. Zbog svega navedenog, kao optimalan volumen odabran je:

- V = 10 cm^3.

4.2. Optimiranje uvjeta elektrodepozicije na bakrenoj katodi

Ispitivanje pripreme alfa-izvora na bakrenoj katodi jednim dijelom je reducirano u odnosu na ispitivanja provedena na katodi od nehrđajućeg čelika, a odnosi se na ispitivanje utjecaja udaljenosti dviju elektroda te volumen elektrolita, budući da materijal katode u tim slučajevima nema bitnu ulogu. Zato su volumen elektrolita i udaljenost dviju elektroda za sva daljnja ispitivanja na bakrenoj katodi podešeni prema prethodno optimiranim uvjetima dobivenim za katodu od nehrđajućeg čelika.

4.2.1. Ispitivanje utjecaja sastava elektrolita

Za određivanje optimalnog elektrolita za pripremu alfa-izvora na bakrenoj katodi eksperimenti su rađeni na manjem broju prethodno ispitivanih elektrolita (od potpoglavlja 4.1.1.1 do 4.1.1.4), prikazanim u tablicama 4.8 i 4.9, s time da se reduciranje eksperimenata odnosilo na njihove koncentracije, a ne sastav. Odabrane su one koncentracije ispitivanih smjesa koje su davale najkvalitetnije spektre alfa-zračenja (najvišu razlučivost) te zadovoljavajuća iskorištenja. Pritom su svi parametri elektrodepozicije tijekom provođenja eksperimenata držani konstantnima prema tablici 4.10.

Tablica 4.8. Sastav i koncentracije ispitivanih elektrolita za elektrodepoziciju na bakrenoj katodi (pH = 1,7)

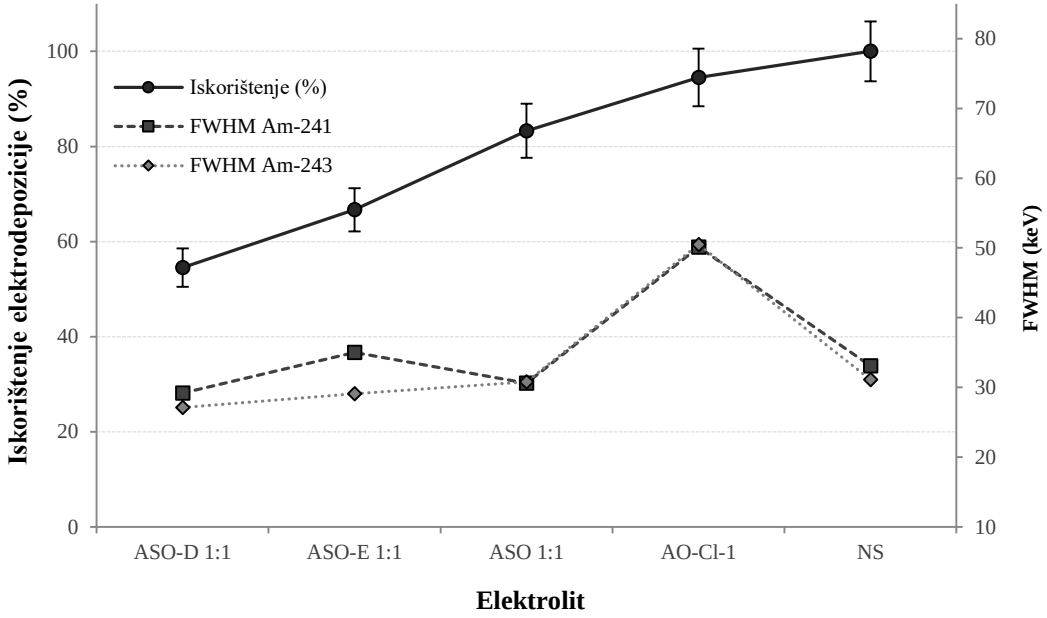
Oznaka elektrolita	***c* / mol dm^{-3}**				
	$(NH_4)_2SO_4$	**$(NH_3OH)_2SO_4$**	**$(NH_4)_2C_2O_4$**	**DTPA**	**EDTA**
ASO 1:1	0,2	0,05	0,1	–	–
ASO-D 1:1	0,2	0,05	0,1	0,0025	–
ASO-E 1:1	0,2	0,05	0,1	–	0,0025

Tablica 4.9. Sastav i koncentracije ispitivanih elektrolita za elektrodepoziciju na bakrenoj katodi

Oznaka elektrolita	***c* / mol dm^{-3}**			**podešavanje pH**
	$(NH_4)_2C_2O_4$	**HCl**	**Na_2SO_4**	
AO-Cl-1	0,5	0,3	–	–
NS	–	–	0,3	2,0

Tablica 4.10. Postavljeni parametri tijekom provođenja eksperimenata za ispitivanje utjecaja sastava elektrolita na elektrodepoziciju ^{241}Am i ^{243}Am na bakrenoj katodi

Parametar	Vrijednost
Jakost struje, I / mA	600
Vrijeme trajanja elektrolize, t / min	120
Udaljenost anoda-katoda, l / mm	10
Volumen elektrolita, V / cm^3	10
Temperatura tretiranja pripremljenog izvora, T / °C	500

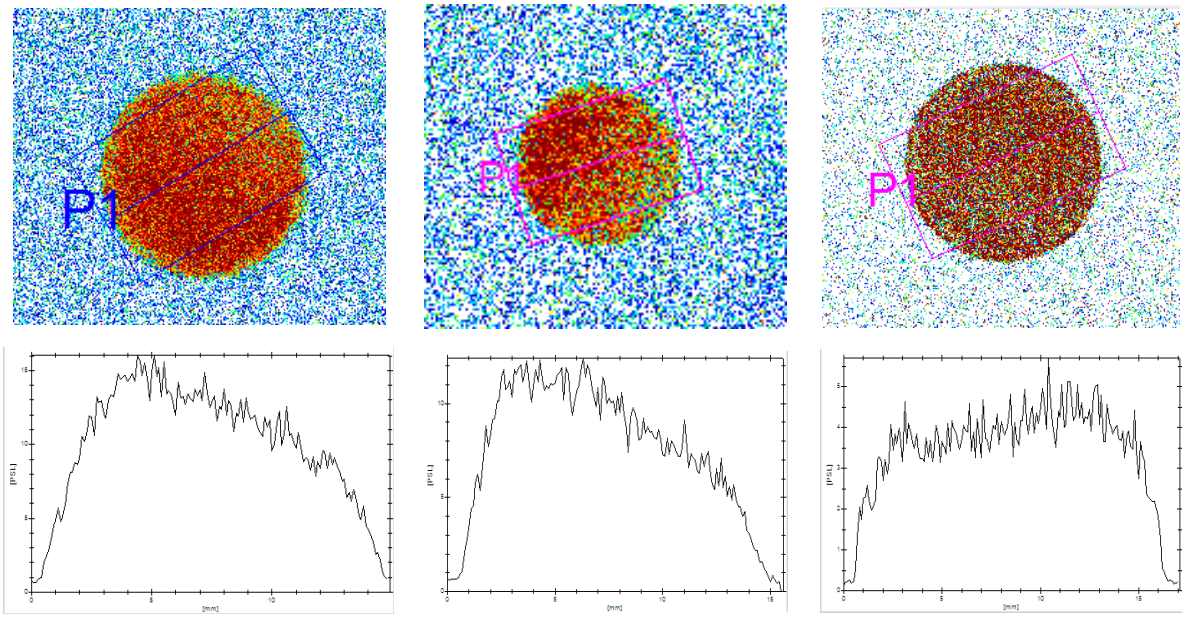


Slika 4.20. Prikaz ovisnosti iskorištenja elektrodepozicije ^{241}Am i ^{243}Am (uz standardne proširene mjerne nesigurnosti, k = 2) na bakrenoj katodi o vrsti elektrolita, uz odgovarajuće širine pikova (FWHM) u alfa-spektrima

Iz grafičkog prikaza na slici 4.20 vidljivo je da su najviša iskorištenja elektrodepozicije americijevih izotopa na bakrenoj katodi dobivena korištenjem elektrolita sastava AO-Cl-1 te NS, kao što je bio slučaj i za katodu od nehrđajućeg čelika (slika 4.8). Iskorištenje elektrodepozicije korištenjem elektrolita ASO 1:1 nešto je niže u odnosu na rezultate dobivene za katodu od nehrđajućeg čelika (slika 4.2), ali je zadovoljavajuće visoko, (83 ± 5) %, u danim uvjetima. Ponovno je uočen trend značajnije inhibicije izlučivanja americija ukoliko su u otopini elektrolita prisutna kompleksirajuća sredstva, pri čemu je negativan učinak također jače izražen za dodatak DTPA ((55 ± 4) %) u odnosu na EDTA ((67 ± 5) %), što je i očekivano s obzirom na prethodno objašnjene rezultate.

Najkvalitetniji izvori, s najužim pikovima u alfa-spektrima (slika 4.20) dobiveni su korištenjem elektrolita sastava ASO-D 1:1 te iznose 27 keV i 29 keV za ^{243}Am i ^{241}Am. Blago širenje uočeno je za ASO elektrolit bez prisustva kompleksirajućih sredstava (31 keV za oba americijeva izotopa) te uz dodatak EDTA (29 keV i 35 keV za ^{243}Am i ^{241}Am). Usporedive širine pikova dobivene su i korištenjem 0,3 mol dm^{-3} Na_2SO_4 kao elektrolita (31 keV i 33 keV za ^{243}Am i ^{241}Am). Treba naglasiti da su općenito korištenjem bakrene katode dobiveni nešto lošiji spektri (manje razlučivosti) u usporedbi sa spektrima izvora pripremljenih upotrebom istih elektrolita na katodi od nehrđajućeg čelika.

Analizom autoradiograma pripremljenih izvora po prvi puta se uočavaju značajnije nepravilnosti u raspodjeli aktivnosti na površini (slika 4.21 (a) i (b)), i to u slučaju korištenja ASO elektrolita sa ili bez dodatka kompleksirajućih sredstava. U natrijevom sulfatu, za koji su iskorištenja i kvaliteta samih spektara bili najviši, i homogenost izvora je vrlo visoka (slika 4.21 (c)).

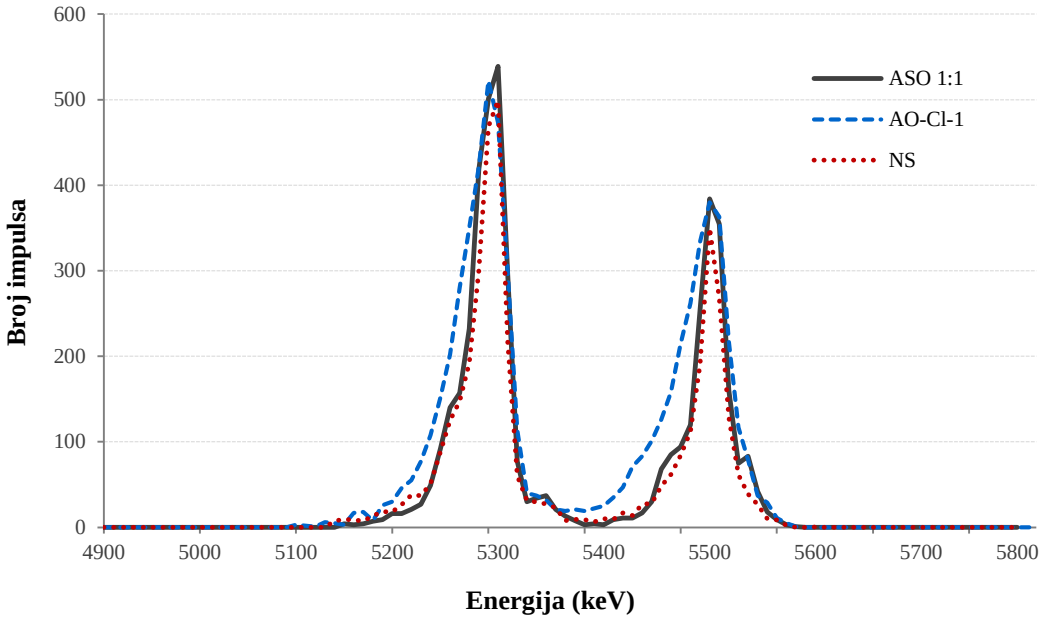


(a) (b) (c)

Slika 4.21. Autoradiogrami (gore) i poprečni presjeci raspodjele aktivnosti (dolje) alfa-izvora na bakrenim katodama, dobivenih elektrodepozicijom ^{241}Am i ^{243}Am iz otopina elektrolita sastava (a) ASO 1:1, (b) ASO-D 1:1 i (c) NS

Najslabije razlučeni alfa-spektri dobiveni su elektrodepozicijom u elektrolitu sastava AO-Cl-1 (FWHM je iznosio 50 keV za oba americijeva izotopa, slika 4.20). Ovaj negativan utjecaj kloridnog elektrolita na kvalitetu pripremljenih izvora može se pripisati razvoju plinovitog

klora tijekom elektrolize koji kemijski reagira s bakrenom površinom, nagriza ju (pri čemu izvor vidljivo potamni) i time narušava strukturu depozita te u konačnici povećava efekt samoapsorpcije emitiranog zračenja. Uvidom u spektre prikazane na slici 4.22, vidljivo je da širenjem pikova dolazi do djelomičnog preklapanja niže-energijskog dijela pika ^{241}Am s više-energijskim dijelom pika ^{243}Am, što se optimiranjem ove metode želi potpuno eliminirati.



Slika 4.22. Prikaz alfa-spektara izvora ^{241}Am i ^{243}Am pripremljenih elektrodepozicijom na bakrenoj katodi iz otopina elektrolita sastava ASO 1:1, AO-Cl-1 i NS

Navedeno preklapanje dviju energija u spektru, iako na prvi pogled ne djeluje kao interferencija koja bi mogla bitnije utjecati na rezultat (tj. pouzdano određivanje aktivnosti u uzorku) ipak treba promatrati kao moguću smetnju jer je riječ o spektrima dobivenim na modelnom uzorku bez prisustva bilo kakvih nečistoća u otopini koje su neizbježno prisutne u rutinskim analizama.

Na temelju svega navedenog moguće je zaključiti da je prilikom pripreme izvora elektrodepozicijom na bakrenoj katodi potrebno pažljivo odabrati sastav elektrolita jer lako može doći do neželjenih kemijskih reakcija s njezinom površinom, ali i do većih nepravilnosti u homogenosti izlučenog taloga. Zato je kao optimalan za pripremu izvora na bakrenoj katodi odabran elektrolit sastava:

- $c(Na_2SO_4)$ = 0,3 mol dm^{-3} pri pH = 2,0

budući da omogućuje (semi)kvantitativno i homogeno izlučivanje aktivnosti pri danim uvjetima uz dobivene spektre visoke razlučivosti. Također, moguće je koristiti i smjesu elektrolita sastava $(NH_4)_2SO_4/(NH_3OH)_2SO_4/(NH_4)_2C_2O_4$ sa ili bez dodatka kompleksirajućih sredstava,

budući da tako pripremljeni izvori daju bolju razlučivost u odnosu na otopinu natrijevog sulfata, ali tada je potrebno produljiti vrijeme trajanja elektrolize (ili povisiti primijenjenu jakost struje) za (semi)kvantitativno elektrodeponiranje radioanalita.

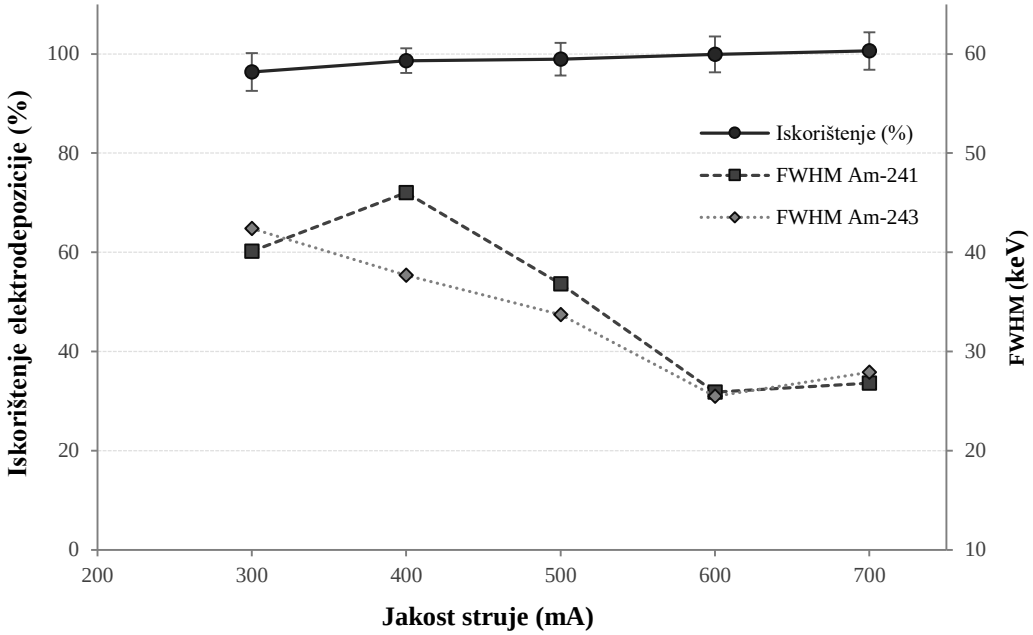
4.2.2. Ispitivanje utjecaja primijenjene jakosti struje

Nakon odabira optimalnog sastava elektrolita za elektrodepoziciju americijevih izotopa na bakrenoj katodi (0,3 mol dm^{-3} Na_2SO_4) provedeni su eksperimenti za određivanje optimalne jakosti struje. Struja je pritom varirana u nešto užem rasponu od dosad proučavanog, od 300 mA do 700 mA, dok su svi ostali parametri držani konstantnima prema tablici 4.11. Jakosti struje manje od 300 mA nisu ispitivane (unatoč činjenici da je već pri toj vrijednosti elektrodepozicija americijevih izotopa gotovo kvantitativna) kako bi se dobiveni rezultati mogli uspoređivati s onima dobivenim na katodi od nehrđajućeg čelika. Dodatan razlog je osiguravanje dovoljnog zagrijavanja otopine i razvoja plinovitih produkata tijekom elektrolize za postizanje prirodnog miješanja otopine, jer se ranije pokazalo da niže jakosti struje iz tog razloga negativno utječu na proces elektrodepozicije. Jakosti struje više od 700 mA nisu ispitivane jer je u danim uvjetima (120 min) kvantitativno izlučivanje aktivnosti dobiveno pri znatno nižim strujama.

Tablica 4.11 Postavljeni parametri elektrolize tijekom provođenja eksperimenata za ispitivanje utjecaja jakosti struje na elektrodepoziciju ^{241}Am i ^{243}Am na bakrenoj katodi

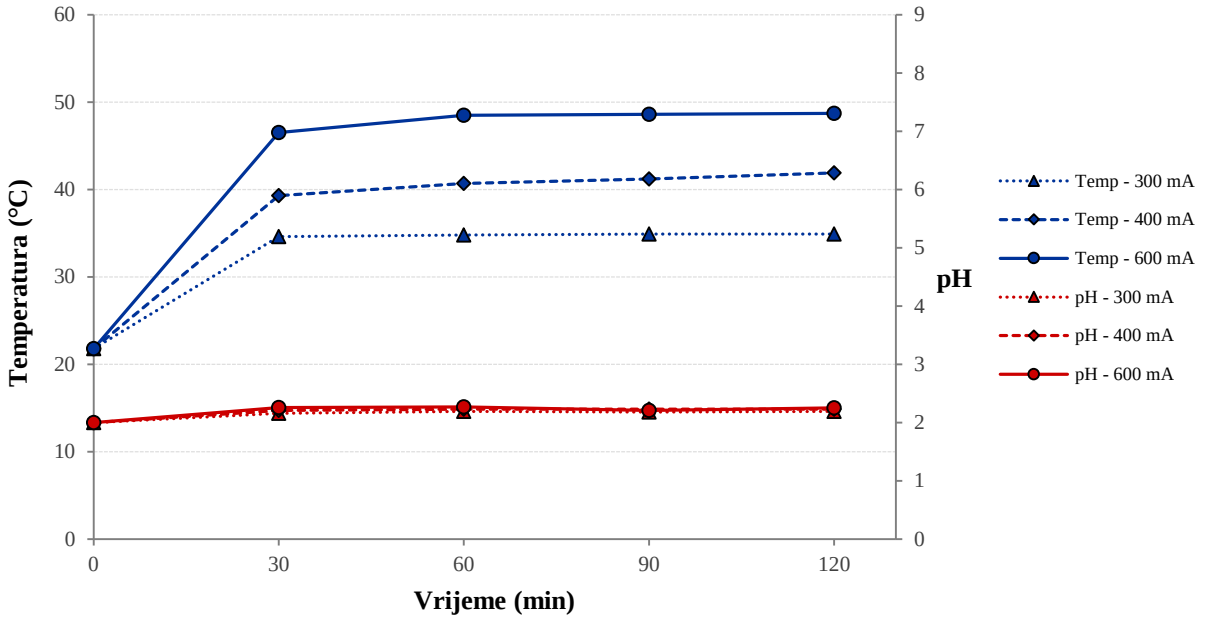
Parametar	**Vrijednost**
Elektrolit	NS
Vrijeme trajanja elektrodepozicije, t / min	120
Udaljenost anoda-katoda, l / mm	10
Volumen elektrolita, V / cm^3	10
Temperatura tretiranja pripremljenog izvora, T / °C	500

Iz grafičkog prikaza na slici 4.23 vidljivo je da pri svim ispitivanim jakostima struja dolazi do gotovo kvantitativnog deponiranja americija, čak i pri jakosti struje od 300 mA ((96 ± 4) %), što je vrlo zanimljiv i nadasve neočekivan rezultat (jer su u prethodno ispitivanom elektrolitu dobivena vrlo niska iskorištenja za jakosti struja ispod 500 mA). Ovo bi moglo upućivati da je vjerojatno i znatno kraće vrijeme elektrodepozicije potrebno za pripremu izvora u odnosu na ranije ispitivani elektrolit AO-Cl-1 (na katodi od nehrđajućeg čelika).



Slika 4.23 Prikaz ovisnosti iskorištenja elektrodepozicije ^{241}Am i ^{243}Am (uz standardne proširene mjerne nesigurnosti, k = 2) na bakrenoj katodi o primijenjenoj jakosti struje, uz odgovarajuće širine pikova (FWHM) u alfa-spektrima za NS elektrolit

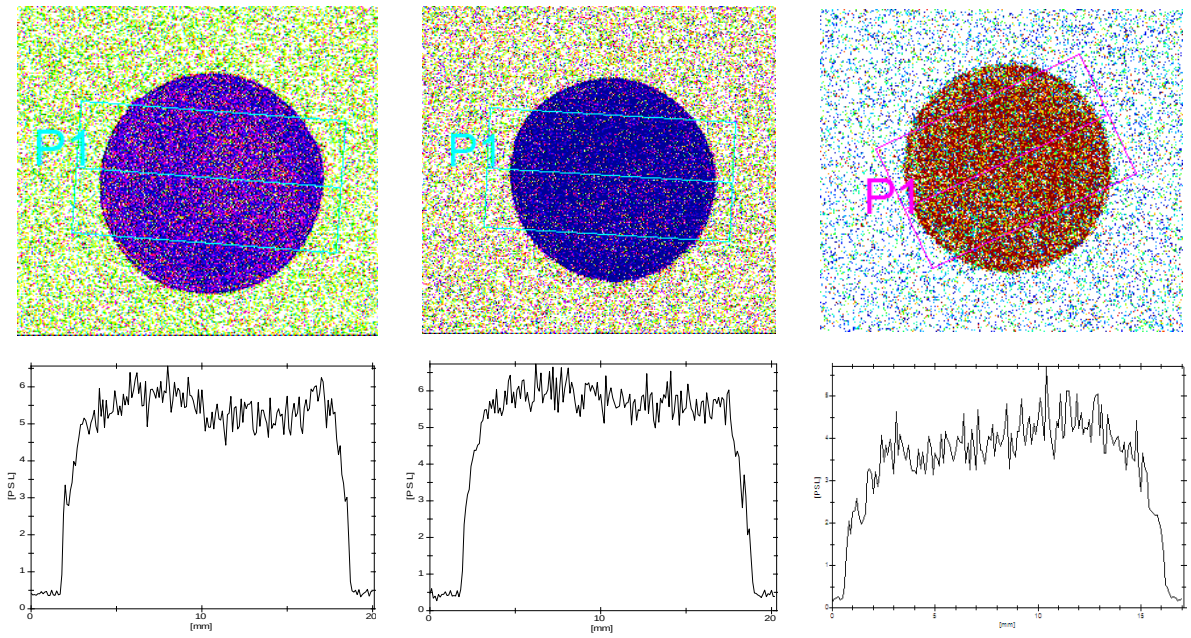
Promatranjem širina pikova dvaju izotopa (slika 4.23) vidljivo je da su najlošiji izvori pripremljeni pri nižim strujama (300–500 mA), pri čemu se njihova kvaliteta bitno poboljšava porastom jakosti struje. Najuži pikovi u spektrima dobiveni su pri struji od 600 mA, što je u skladu s rezultatima dobivenim upotrebom kloridnog elektrolita (AO-Cl-1) i katode od nehrđajućeg čelika (slika 4.10). Ovakav trend smanjenja efekta samoapsorpcije zračenja u izvoru povećanjem struje može se objasniti poboljšanjem početnih uvjeta budući da pri višim strujama dolazi do većeg razvoja topline u sustavu (slika 4.24) te intenzivnijeg razvoja plinskih produkata, a time i boljeg miješanja otopine te ravnomjernijeg taloženja depozita, što je u stacionarnim sustavima itekako važno.



Slika 4.24. Prikaz ovisnosti temperature i pH sustava tijekom elektrolize za elektrolit sastava NS pri različitim jakostima struja

Upotrebom natrijevog sulfata dolazi i do manjeg stupnja zagrijavanja otopine u odnosu na ostale ispitivane elektrolite. Propuštanjem struje od 300 mA temperatura otopine je 35 °C nakon 30 min (slika 4.24) i ostaje uglavnom nepromijenjena tijekom cijelog vremena trajanja elektrodepozicije, dok primjerice propuštanjem struje od 600 mA dostigne temperaturu ne višu od 50 °C. Pritom treba naglasiti da pH otopine pri svim jakostima struja ostaje nepromijenjen u odnosu na početno podešenu vrijednost. Ovdje jasno dolazi do izražaja da neravnomjerno miješanje otopine itekako može utjecati na kvalitetu izvora unatoč potpunom izlučivanju aktivnosti iz otopine. Nadalje, daljnjim porastom struje ponovno dolazi do blagog širenja pikova u alfa-spektrima (slika 4.23), ali u manjoj mjeri, što je opet usporedivo s trendovima uočenima za kloridni elektrolit (AO-Cl-1).

Uvidom u autoradiograme pripremljenih izvora pri nižim strujama (slika 4.25) uočeno je da dolazi do ravnomjernog taloženja americija te da sama homogenost ne uzrokuje slabije razlučene spektre, već je vrlo vjerojatan utjecaj morfologije nastalog taloga.



(a) (b) (c)

Slika 4.25. Autoradiogrami (gore) i poprečni presjeci raspodjele aktivnosti (dolje) alfa-izvora na bakrenim katodama, dobivenih elektrodepozicijom ^{241}Am i ^{243}Am iz otopine elektrolita sastava NS pri jakostima struja (a) 300 mA, (b) 400 mA i (c) 600 mA

Na temelju prikazanih i objašnjenih rezultata, kao optimalna jakost struje za pripremu izvora na bakrenoj katodi iz otopine elektrolita sastava 0,3 mol dm^{-3} Na_2SO_4 (pH = 2,0), unatoč visokim iskorištenjima i homogenosti nastalog taloga i pri nižim strujama, odabrana je:

- I = 600 mA

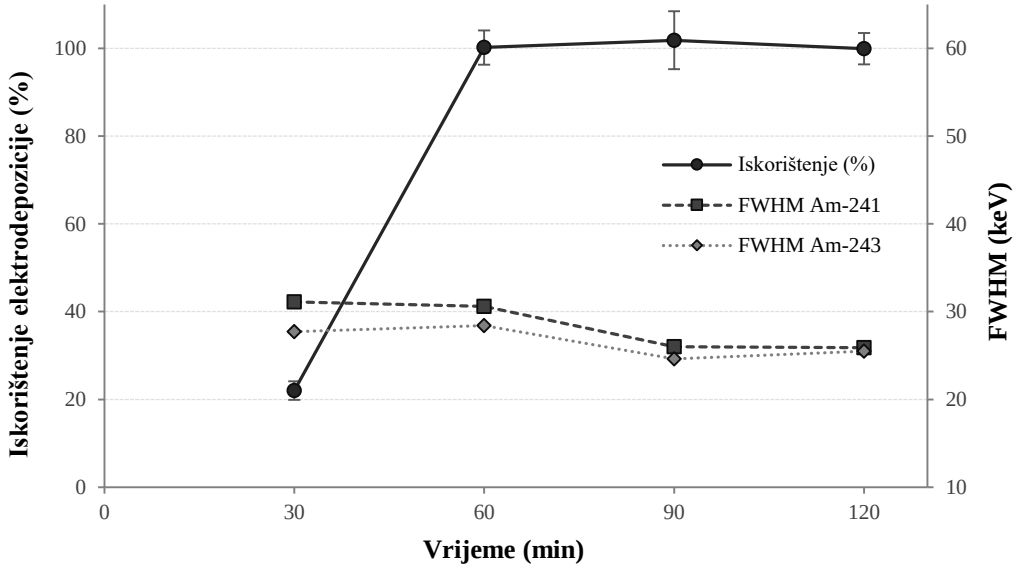
jer se pri toj struji osigurava najviša kvaliteta pripremljenih izvora za dani sustav.

4.2.3. Ispitivanje utjecaja vremena trajanja elektrodepozicije

Ispitan je utjecaj vremena trajanja elektrolize na količinu elektrodeponiranih americijevih izotopa iz otopine sastava 0,3 mol dm^{-3} Na_2SO_4 te na kvalitetu dobivenih alfa-spektara. Budući da se pokazalo da su vjerojatno kraća vremena potrebna za (semi)kvantitativno izlučivanje u danom elektrolitu, ispitivano vrijeme trajanja elektrolize varirano je u nešto užem rasponu u odnosu na eksperimente provedene na katodi od nehrđajućeg čelika, od 30 min do 120 min. Svi ostali parametri tijekom provođenja eksperimenata su držani konstantnima prema tablici 4.12. Odabrana jakost struje iznosila je kao i dosad, 600 mA, kako bi svi rezultati bili usporedivi tijekom njihove obrade i interpretacije.

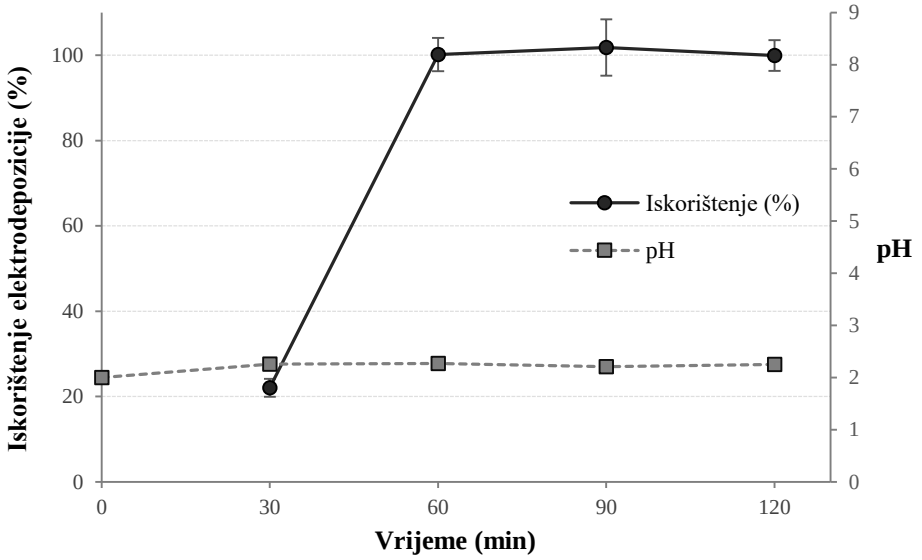
Tablica 4.12. Postavljeni parametri elektrolize tijekom provođenja eksperimenata za ispitivanje utjecaja vremena trajanja elektrolize na elektrodepoziciju ^{241}Am i ^{243}Am na bakrenoj katodi

Parametar	**Vrijednost**
Elektrolit	NS
Jakost struje, *I* / mA	600
Udaljenost anoda-katoda, *l* / mm	10
Volumen elektrolita, *V* / cm^3	10
Temperatura tretiranja pripremljenog izvora, *T* / °C	500



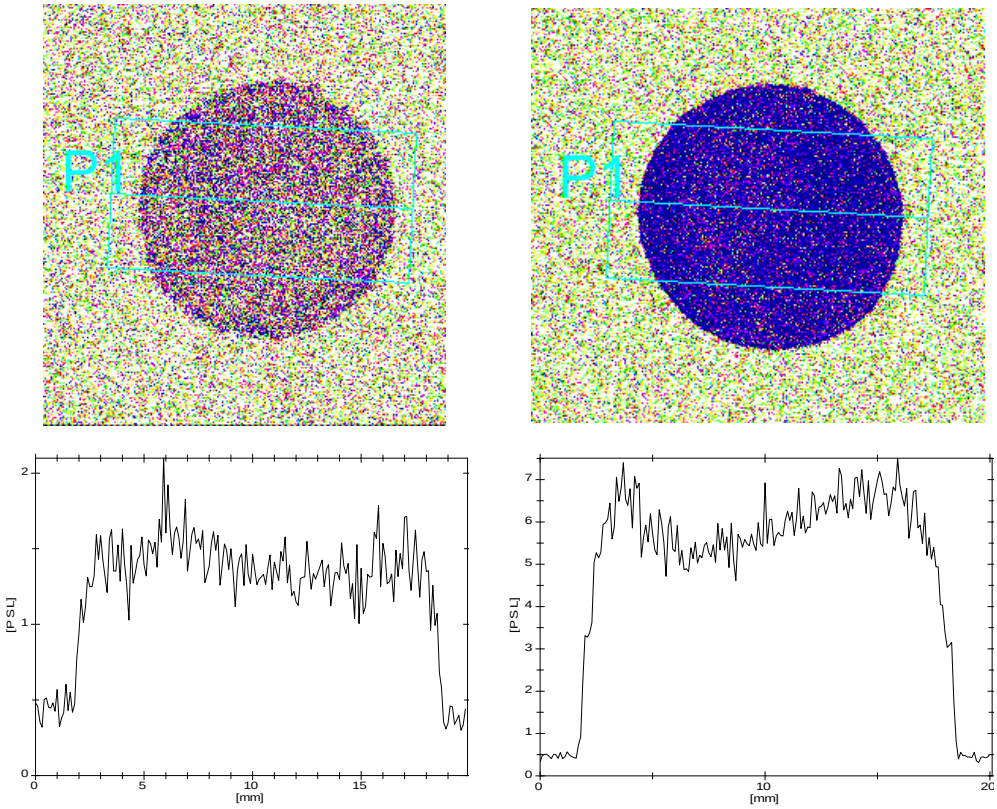
Slika 4.26. Prikaz ovisnosti iskorištenja elektrodepozicije ^{241}Am i ^{243}Am (uz standardne proširene mjerne nesigurnosti, k = 2) na bakrenoj katodi o vremenu trajanja elektrolize, uz odgovarajuće širine pikova (FWHM) u alfa-spektrima za NS elektrolit

Iz grafičkog prikaza na slici 4.26 vidljivo je da pripremom izvora u elektrolitu sastava 0,3 mol dm^{-3} Na_2SO_4 na bakrenoj katodi dolazi do (semi)kvantitativnog izlučivanja americija iz otopine već nakon 60 min u danim uvjetima, što je s obzirom na rezultate prikazane u prethodnom potpoglavlju i očekivano. Promatranjem promjene pH otopine s vremenom (slika 4.27), koja je inicijalno podešena na pH 2 (tablica 4.9), vidljivo je da tijekom cijelog vremena trajanja elektrolize ne dolazi do značajne promjene. Ovi konstantni uvjeti tijekom cijelog vremena dodatno objašnjavaju tako visoka iskorištenja pri nižim vremenima (ali i nižim jakostima struja). No, vrijeme od 30 min ipak je prekratko za izlučivanje aktivnosti u većoj mjeri (iskorištenje je (22 ± 2) %) jer u ovom statičnom sustavu nisu postignuti svi uvjeti za značajnije taloženje. U vremenu trajanja elektrolize nakon što je došlo do kvantitativnog izlučivanja izotopa americija na katodi ne dolazi do gubitka aktivnosti u pripremljenom izvoru, što je bilo moguće očekivati s obzirom na rezultate dobivene korištenjem elektrolita sastava AO-Cl-1 na katodi od nehrđajućeg čelika (slika 4.13). Dobiveni rezultati su usporedivi s onima dobivenim za 120 min pri višoj struji (700 mA, slika 4.23), što dodatno upućuje na činjenicu da, u ovoj vrsti elektrolita, ne dolazi do otapanja taloga s površine katode.



Slika 4.27. Prikaz ovisnosti iskorištenja elektrodepozicije ^{241}Am i ^{243}Am (uz standardne proširene mjerne nesigurnosti, k = 2) na bakrenoj katodi te promjene pH otopine elektrolita o vremenu trajanja elektrolize za NS elektrolit pri 600 mA

Uvidom u kvalitetu pripremljenih izvora (slika 4.26) vidljivo je da su spektri najviše razlučivosti dobiveni elektrodepozicijom trajanja 90 min i 120 min. Pri kraćim vremenima (30 min i 60 min), kao i u slučaju nižih jakosti struja (slika 4.23), dolazi do širenja pikova dvaju izotopa, ali unatoč tome homogenost pripremljenih izvora je visoka (slika 4.28), što je usporedivo s rezultatima dobivenima za kloridni elektrolit (AO-Cl-1) u kombinaciji s katodom od nehrđajućeg čelika (slike 4.10, 4.13 i 4.14).



(a) (b)

Slika 4.28. Autoradiogrami (gore) i poprečni presjeci raspodjele aktivnosti (dolje) alfa-izvora na bakrenim katodama, dobivenih elektrodepozicijom ^{241}Am i ^{243}Am iz otopine elektrolita sastava NS pri vremenima trajanja elektrolize (a) 30 min i (b) 60 min

4.3. Optimiranje uvjeta elektrodepozicije na srebrnoj katodi

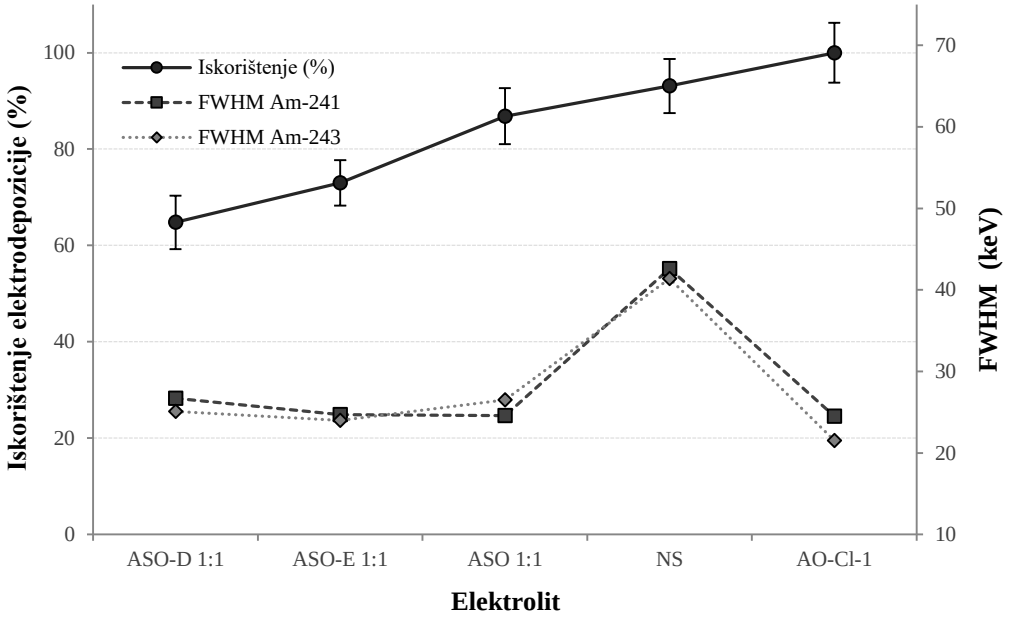
4.3.1. Ispitivanje utjecaja sastava elektrolita

Ispitivanje utjecaja sastava elektrolita na pripremu izvora americijevih izotopa elektrodepozicijom na srebrnoj katodi rađeno je na istom principu kao i za bakrenu katodu, dakle korištenjem elektrolita već optimiranih koncentracija pojedinih komponenata (potpoglavlje 4.1.1), kao što je prikazano u tablicama 4.8 i 4.9. Svi početni uvjeti tijekom eksperimenata držani su konstantnima prema tablici 4.13.

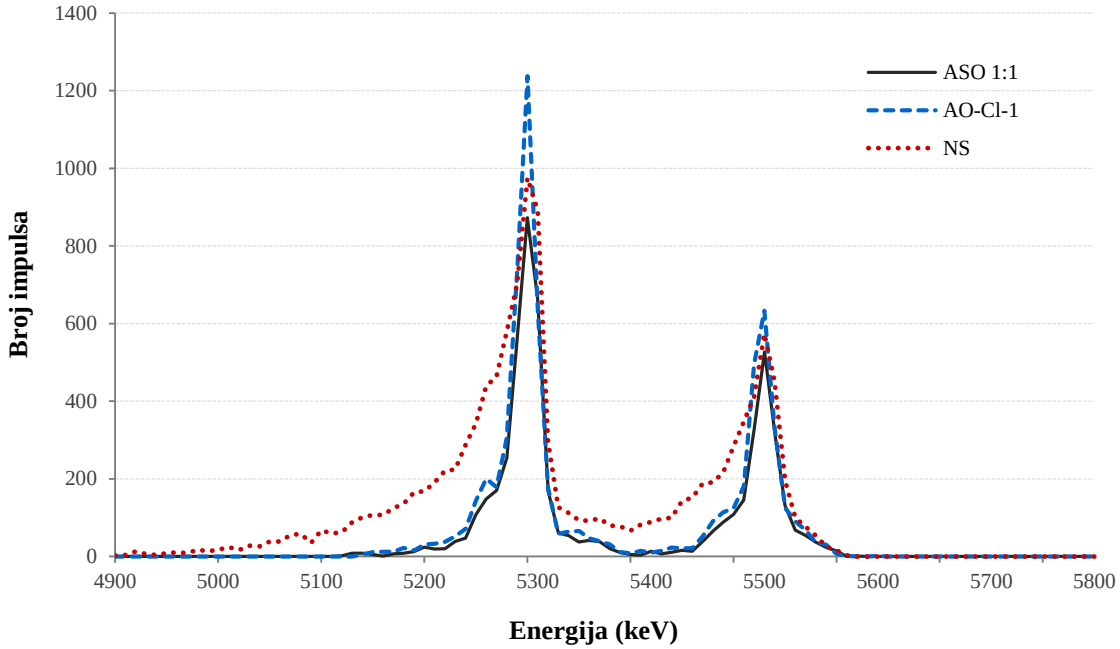
Tablica 4.13. Postavljeni parametri tijekom provođenja eksperimenata za ispitivanje utjecaja sastava elektrolita na elektrodepoziciju ^{241}Am i ^{243}Am na srebrnoj katodi

Parametar	Vrijednost
Jakost struje, I / mA	600
Vrijeme trajanja elektrolize, t / min	120
Udaljenost anoda-katoda, l / mm	10
Volumen elektrolita, V / cm^3	10
Temperatura tretiranja pripremljenog izvora, T / °C	500

Iz grafičkog prikaza na slici 4.29 vidljivo je da su pripremom izvora americija na srebrnoj katodi dobivena najviša iskorištenja korištenjem elektrolita sastava NS ((93 ± 6) %) te AO-Cl-1 ((100 ± 6) %). Nešto niže iskorištenje dobiveno je korištenjem elektrolita sastava ASO 1:1 (bez dodatka kompleksirajućih sredstava), pri čemu je iznosilo (87 ± 5) %, što je usporedivo s rezultatima dobivenim upotrebom bakrene katode (slika 4.20). Kao i u svim prethodnim slučajevima, ponovno je izražen negativan utjecaj dodatka kompleksirajućih sredstava u danu smjesu elektrolita (ASO 1:1) na iskorištenje elektrodepozicije. Tako je iskorištenje dodatkom 2,5 mmol dm^{-3} EDTA iznosilo (73 ± 5) %, a dodatkom 2,5 mmol dm^{-3} DTPA (65 ± 6) %, što je vrlo slično rezultatima dobivenim za bakrenu katodu.

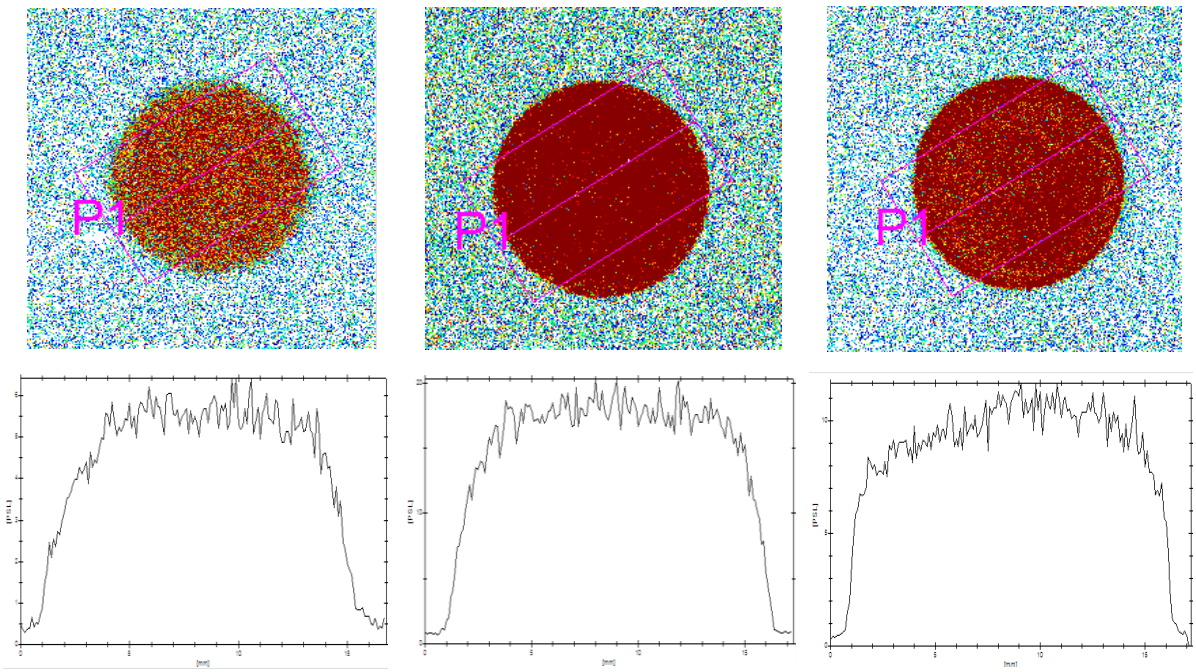


Slika 4.29. Prikaz ovisnosti iskorištenja elektrodepozicije ^{241}Am i ^{243}Am (uz standardne proširene mjerne nesigurnosti, k = 2) na srebrnoj katodi o vrsti elektrolita, uz odgovarajuće širine pikova (FWHM) u alfa-spektrima



Slika 4.30. Prikaz alfa-spektara izvora ^{241}Am i ^{243}Am pripremljenih elektrodepozicijom na srebrnoj katodi iz otopina elektrolita sastava ASO 1:1, AO-Cl-1 i NS

Analizirajući razlučivosti spektara pripremljenih izvora (slika 4.29) uočeno je da su vrlo uski pikovi dobiveni korištenjem svih vrsta elektrolita, osim 0,3 mol dm^{-3} Na_2SO_4, te da se kreću u uskom rasponu, od 22 keV do 27 keV za ^{243}Am, odnosno od 25 keV do 28 keV za ^{241}Am. Vrijednosti za otopinu natrijevog sulfata iznosile su 41 keV i 43 keV za ^{243}Am i ^{241}Am. Međutim, unatoč činjenici da je razlučivost dobivena korištenjem sulfatnog elektrolita bolja u odnosu na spektre dobivene na bakrenoj katodi u kombinaciji s kloridnim elektrolitom (50 keV), uvidom u sam spektar uočava se značajnije preklapanje niže-energijskog dijela pika ^{241}Am s više-energijskim dijelom pika ^{243}Am (slika 4.30). Nadalje, analizom autoradiograma pripremljenih izvora u sve tri ispitivane vrste elektrolita (slika 4.31) vidljivo je da vrsta elektrolita u kombinaciji s katodom nema bitnijeg utjecaja na homogenost taloženja, čak ni u slučaju korištenja natrijevog sulfata, u kojem su dobiveni najslabije razlučeni spektri. Pritom treba naglasiti da dodatkom kompleksirajućih sredstava u ASO elektrolit ponovno dolazi do jače izraženih nepravilnosti u raspodjeli aktivnosti duž površine izvora, kao što je uočeno na bakrenoj katodi (slika 4.21 (a) i (b)).



(a) (b) (c)

Slika 4.31. Autoradiogrami (gore) i poprečni presjeci raspodjele aktivnosti (dolje) alfa-izvora na srebrnim katodama, dobivenih elektrodepozicijom ^{241}Am i ^{243}Am iz otopina elektrolita sastava (a) ASO 1:1, (b) AO-Cl-1 i (c) NS

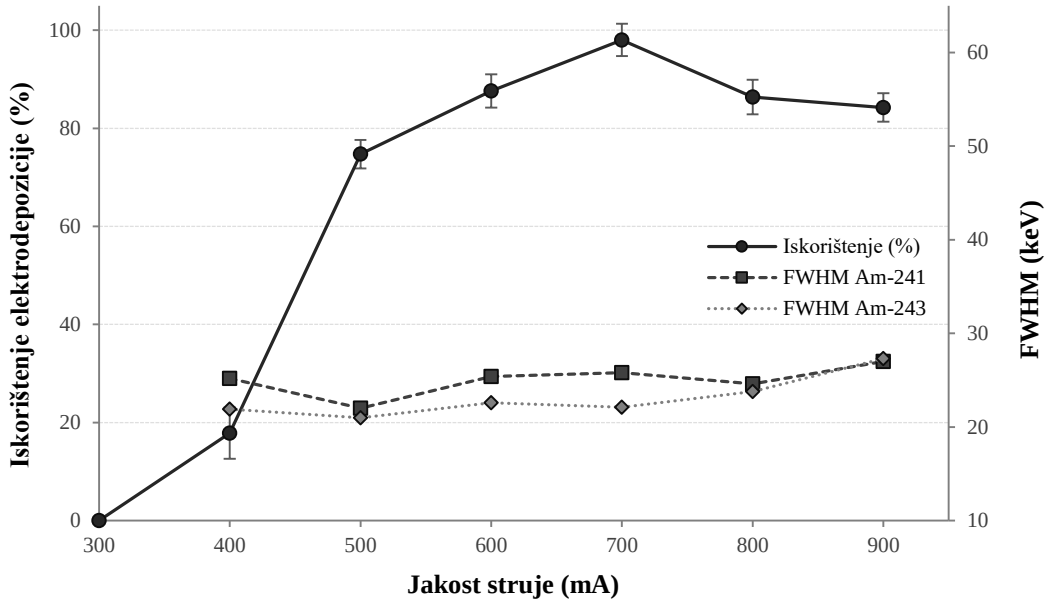
Na temelju dobivenih rezultata kao optimalan elektrolit za elektrodepoziciju americija na srebrnoj katodi odabran je:

- $c((NH_4)_2C_2O_4) = 0{,}5$ mol dm^{-3}, $c(HCl) = 0{,}3$ mol dm^{-3}

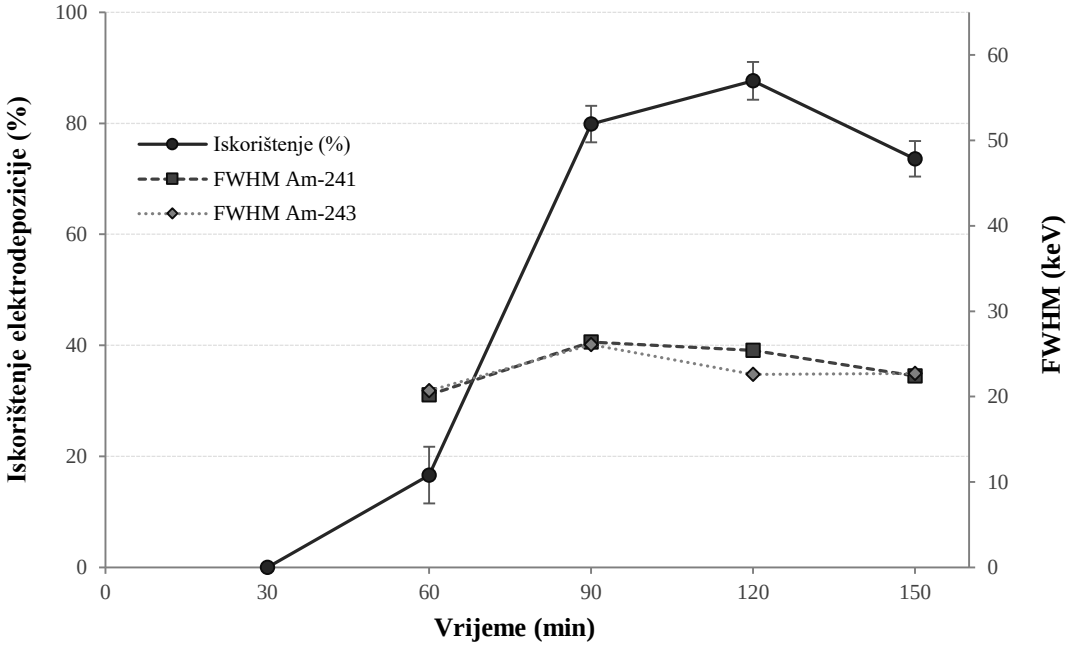
zbog kvantitativnog izlučivanja u danim uvjetima, dobre razlučivosti dobivenih spektara te vrlo homogenih izvora. Međutim, vrlo prikladnim se može smatrati i elektrolit smjese soli amonijeva sulfata i oksalata bez dodatka kompleksirajućih sredstava (oznake ASO 1:1) zbog dobivenih spektara usporedive kvalitete s kloridnim elektrolitom (AO-Cl-1) te vrlo homogenom izlučivanju aktivnosti, unatoč nešto nižim iskorištenjima u danim uvjetima. Zbog toga je taj elektrolit dodatno ispitivan na srebrnoj katodi kako bi se odredili optimalni uvjeti kvantitativnu elektrodepoziciju.

4.3.2. Ispitivanje utjecaja primijenjene jakosti struje i vremena trajanja elektrolize za elektrolit sastava $(NH_4)_2SO_4/(NH_3OH)_2SO_4/(NH_4)_2C_2O_4$

Budući da je elektrolit sastava $(NH_4)_2SO_4/(NH_3OH)_2SO_4/(NH_4)_2C_2O_4$ sa ili bez dodatka kompleksirajućih sredstava omogućio pripremu visoko-kvalitetnih alfa-izvora na srebrnoj katodi, dodatno su ispitani uvjeti primijenjene jakosti struje i vremena trajanja elektrolize kao najbitnijih parametara za kvantitativno izlučivanje americija u svrhu optimiranja procesa i za ovaj ispitivani sustav, uz pretpostavku da su optimalni uvjeti za korištenje kloridnog elektrolita identični onima dobivenim za katodu od nehrđajućeg čelika. Eksperimenti su rađeni upotrebom elektrolita bez dodatka DTPA ili EDTA (koji bitno inhibiraju proces taloženja americija; slike 4.8 i 4.29) u jednakim uvjetima kao i dosad (tablica 4.13). Jakosti struje varirane su u rasponu (400–900) mA (u vremenu trajanja elektrolize 120 min), dok je vrijeme elektrolize varirano u rasponu (30–150) min (za jakost struje 600 mA), a dobiveni rezultati prikazani su na slikama 4.32 i 4.33.



Slika 4.32. Prikaz ovisnosti iskorištenja elektrodepozicije ^{241}Am i ^{243}Am (uz standardne proširene mjerne nesigurnosti, k = 2) na srebrnoj katodi o primijenjenoj jakosti struje, uz odgovarajuće širine pikova (FWHM) u alfa-spektrima za elektrolit sastava ASO 1:1

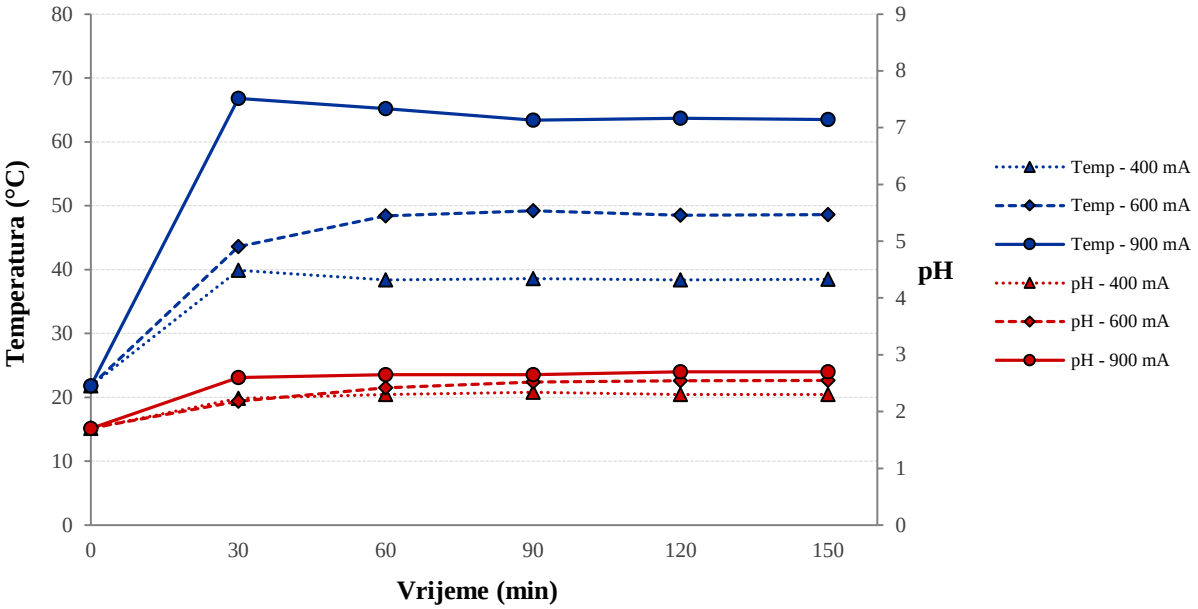


Slika 4.33. Prikaz ovisnosti iskorištenja elektrodepozicije ^{241}Am i ^{243}Am (uz standardne proširene mjerne nesigurnosti, k = 2) na srebrnoj katodi o vremenu trajanja elektrolize, uz odgovarajuće širine pikova (FWHM) u alfa-spektrima za elektrolit sastava ASO 1:1

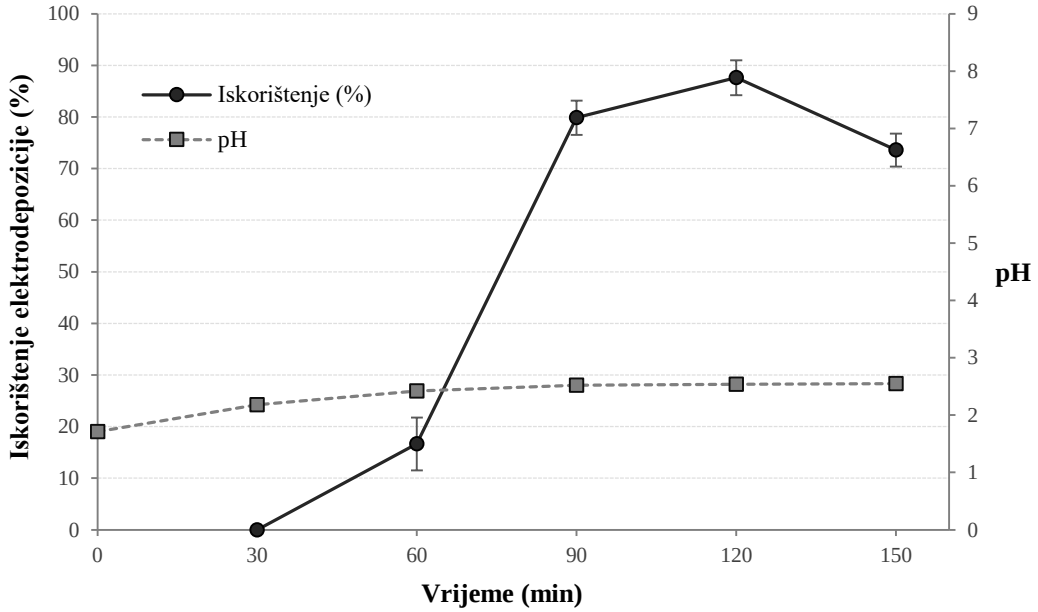
Iz grafičkog prikaza ovisnosti iskorištenja elektrodepozicije americijevih izotopa na srebrnoj katodi o primijenjenoj jakosti struje (slika 4.32) vidljivo je da do (semi)kvantitativnog izlučivanja ((98 ± 3) %) dolazi tek pri 700 mA, što je očekivano s obzirom na sve dosad uočene trendove. Kao i u slučaju korištenja kloridnog elektrolita (AO-Cl-1) (slika 4.10), uočen je trend smanjenja iskorištenja daljnjim povišenjem jakosti struje za dane uvjete elektrodepozicije (120 min) što upućuje na otapanje već istaloženog depozita s površine katode. Vrlo uski pikovi u alfa-spektrima (22 keV do 26 keV za ^{241}Am, 21 keV do 24 keV za ^{243}Am) dobiveni su za jakosti struja u rasponu (500–800) mA, pri čemu su očekivano dobivene najniže vrijednosti pri nižim strujama (500 mA). Općenito je blagi porast uočen povećanjem struje, a tek primjetnije pri struji od 900 mA (27 keV za oba izotopa). Širi pikovi pri 400 mA ponovno su više posljedica statistike mjerenja (niska aktivnost) nego same prirode tako pripremljenog alfa-izvora te se ne mogu sa sigurnošću tumačiti.

Iz grafičkog prikaza ovisnosti iskorištenja elektrodepozicije o vremenu trajanja elektrolize (slika 4.33) vidljivo je da u danim uvjetima (600 mA) ne dolazi do kvantitativnog izlučivanja americija, već da maksimum aktivnosti, (88 ± 4) %, biva izlučen u vremenu od 120 min. Daljnjim produljivanjem vremena trajanja elektrolize najvjerojatnije dolazi do efekta otapanja taloga, a ne do izlučivanja preostale aktivnosti iz otopine. Realno je očekivati da će 150 min biti dovoljno za iskorištenja blizu 100 %, međutim u tom vremenu ono pada na (74 ± 3) %. Jedan od razloga može biti i temperatura sustava (kao i količina izlučenog plina na elektrodama; jača struja znači veću produkciju mjehurića koji pospješuju prirodnu konvekciju otopine), koja je u danim uvjetima niska (slika 4.34) u usporedbi s AO-Cl-1 elektrolitom (slika 4.11). Pri spomenutih 600 mA u prvih 30 minuta elektrolize temperatura raste do 45 °C i ne prelazi 50 °C niti nakon 120 minuta, dok recimo propuštanjem struje od 900 mA raste do približno 65 °C. Širine pikova također se smanjuju s vremenom (gledano za raspon od 90 min do 120 min) kao i u slučaju korištenja otopine natrijeva sulfata (slika 4.26), ali se značajnije ne razlikuju (kreću se od 23 keV do 26 keV za oba izotopa).

Promjena pH otopine u danim uvjetima se, slično kao i u otopini natrijevog sulfata (NS), bitnije ne mijenja tijekom cijelog vremena trajanja elektrolize. Početna vrijednost, podešena na 1,7, u prvih 30 min raste do 2,2 te do kraja procesa ostaje konstantnom (raste maksimalno do vrijednosti 2,5), što je vidljivo na slici 4.35. Moguće je bilo očekivati da će povoljan pH tijekom cijelog trajanja procesa pozitivno utjecati na tijek izlučivanja aktivnosti na površini katode, međutim sastav elektrolita ima ipak važniju ulogu.



Slika 4.34. Prikaz ovisnosti temperature i pH sustava tijekom elektrolize za elektrolit sastava ASO 1:1 pri različitim jakostima struja



Slika 4.35. Prikaz ovisnosti iskorištenja elektrodepozicije ^{241}Am i ^{243}Am (uz standardne proširene mjerne nesigurnosti, k = 2) na srebrnoj katodi te promjene pH otopine o vremenu trajanja elektrolize za elektrolit sastava ASO 1:1 pri 600 mA

Kao optimalna jakost struje za pripremu alfa-izvora na srebrnoj katodi u elektrolitu sastava 0,2 mol dm^{-3} $(NH_4)_2SO_4$/0,05 mol dm^{-3} $(NH_3OH)_2SO_4$/0,1 mol dm^{-3} $(NH_4)_2C_2O_4$ (pH = 1,7) odabrana je:

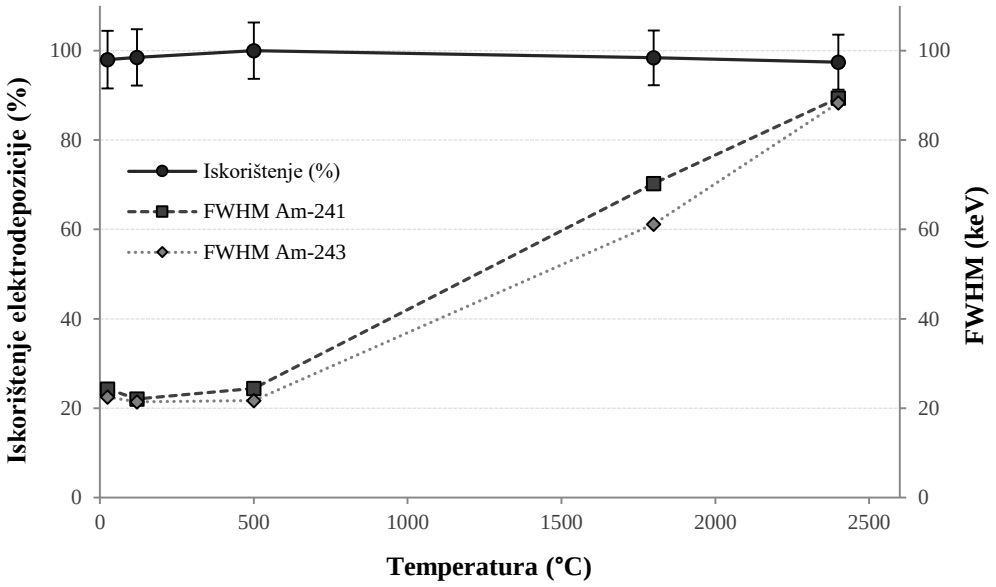
- I = 700 mA

a kao optimalno vrijeme elektrodepozicije na srebrnoj katodi u danom elektrolitu:

- t = 120 min.

4.4. Ispitivanje utjecaja toplinskog tretiranja alfa-izvora po završetku elektrodepozicije

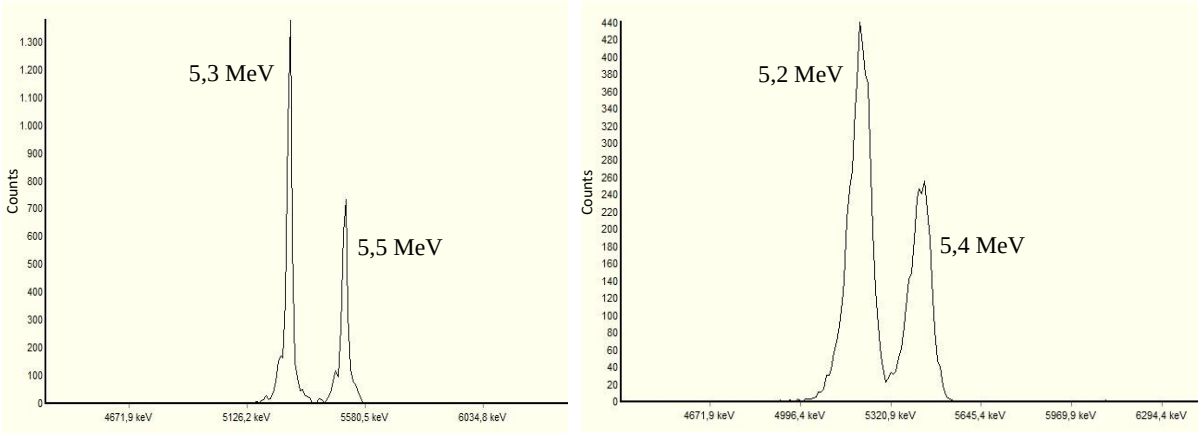
Nakon svake pripreme izvora elektrodepozicijom potrebno je ukloniti hlapljive komponente s površine izvora zaostale nakon elektrolize kako bi se spriječila kontaminacija detektora, i dodatno fiksirati istaloženi sloj radioanalita te ukoliko je potrebno, prevesti istaložene oksi-hidroksi polimerne vrste u okside. Zato se u pravilu svaki izvor grije ili žari prije mjerenja. U ovom potpoglavlju prikazani su rezultati različitog tretiranja pripremljenih izvora po završetku elektrodepozicije. Pripremljeni izvori sušeni su na zraku, pod IR-lampom (~ 120 °C), na grijaćoj ploči pri 500 °C, te žareni u plamenu smjese plinova propan-butan (~ 1800 °C) i acetilen-zrak (~ 2400 °C). Izvori su pripremljeni na sve tri vrste katoda (nehrđajući čelik, bakar i srebro) upotrebom elektrolita koji su se pokazali kao optimalni za pojedinu vrstu katode (tablica 4.14), a dobiveni rezultati na primjeru katode od nehrđajućeg čelika prikazani su na slici 4.36.



Slika 4.36. Prikaz ovisnosti iskorištenja elektrodepozicije ^{241}Am i ^{243}Am (uz standardne proširene mjerne nesigurnosti, k = 2) na katodi od nehrđajućeg čelika, uz odgovarajuće širine pikova (FWHM) u alfa-spektrima, o temperaturi tretiranja izvora pripremljenog u elektrolitu sastava AO-Cl-1

Iz grafičkog prikaza (slika 4.36) vidljivo je da su najuži pikovi u alfa-spektrima dobiveni grijanjem izvora na temperaturama do 500 °C. Pritom su u rasponu temperatura (25–500) °C FWHM ujednačeni i kreću se od 21 keV do 24 keV za oba americijeva izotopa. Žarenje izvora na temperaturama oko 2000 °C dovodi do značajnog narušavanja kvalitete izvora, što se jasno

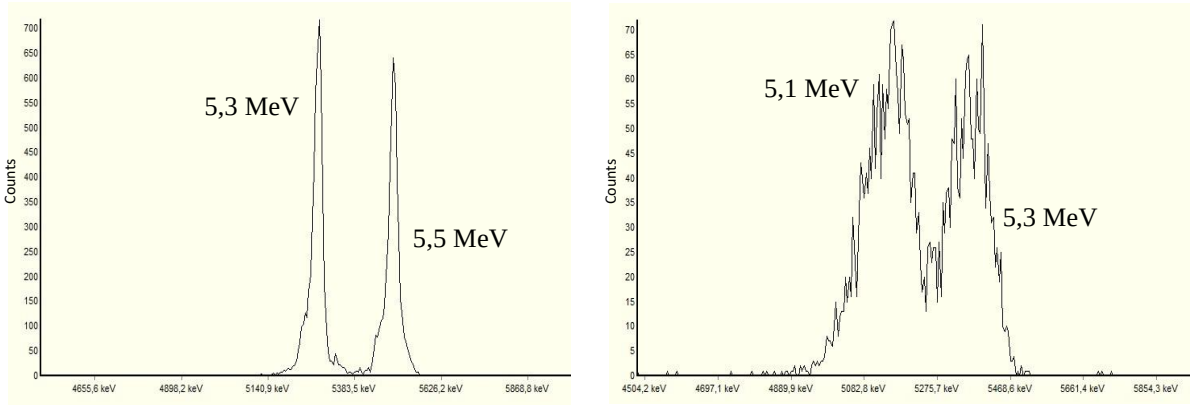
vidi naglim širenjem pikova (FWHM) ^{243}Am/^{241}Am do (61–70) keV ukoliko je izvor tretiran u plamenu smjese propan-butan (~ 1800 °C), odnosno do vrlo visokih (89–90) keV za izvore žarene u plamenu acetilen-zrak (~ 2400 °C). Drastično narušavanje kvalitete dobivenih spektara povišenjem temperature sušenja/žarenja upućuje na migraciju atoma u dublje pore podloge izvora čime se efekt samoapsorpcije zračenja prije dolaska do površine detektora naglo povećava[98]. Pritom treba naglasiti da osim širenja pikova, i njihovog međusobnog preklapanja, dolazi i do vidljivog pomaka energija u alfa-spektru prema nižim vrijednostima, također zbog ranije spomenutog izraženijeg efekta samoapsorpcije (prikazano na slici 4.37), što može biti dodatni problem u slučajevima kada je potrebno jasno razlučiti relativno bliske energije. Tako je pik za ^{241}Am u izvoru tretiranom u plamenu smjese plinova acetilen-zrak u odnosu na izvor tretiran na grijaćoj ploči pomaknut s 5,5 MeV na 5,4 MeV, a pik ^{243}Am s 5,3 MeV na 5,2 MeV.



(a) (b)

Slika 4.37. Prikaz alfa-spektara izvora ^{241}Am i ^{243}Am pripremljenih elektrodepozicijom u otopini elektrolita sastava AO-Cl-1, tretiranih po završetku elektrodepozicije na temperaturi (a) 500 °C i (b) ~ 2400 °C

Žarenjem bakrenih pločica pri jednakim uvjetima dobiveni su izrazito loši spektri, sa širinama pikova preko 120 keV, što nikako nije prihvatljivo u alfa-spektrometriji. Između ostalog, dolazi do gotovo potpunog preklapanja pikova dvaju americijevih izotopa, kao i velikog pomaka prema nižim energijama (slika 4.38).



(a) (b)

Slika 4.38. Prikaz alfa-spektara izvora ^{241}Am i ^{243}Am pripremljenih elektrodepozicijom na bakrenoj katodi, tretiranih po završetku elektrodepozicije na temperaturi (a) 500 °C i (b) ~ 1800 °C

Sušenje izvora pri nižim temperaturama (pri sobnoj temperaturi ili pod IR-lampom) se ne preporuča zbog mogućnosti zaostajanja manje hlapljivih komponenti na površini katode koje mogu kontaminirati površinu poluvodičkog detektora. Dodatno se mora spriječiti i moguća kontaminacija detektora tzv. *recoil* produktima radioaktivnog raspada, što se tretiranjem izvora na višim temperaturama svodi na najmanju moguću mjeru jer se time radioaktivna tvar jače fiksira na površini uslijed migracije atoma u dublje pore katode. Zato je kao optimalan način tretiranja izvora u svrhu otklanjanja mogućnosti kontaminacije detektora tijekom mjerenja odabrano sušenje izvora na grijaćoj ploči pri temperaturi:

- T = 500 °C.

4.5. Optimirani uvjeti elektrodepozicije alfa-izvora

Parametri za kvantitativnu elektrodepoziciju aktinoida uz najvišu kvalitetu pripremljenih alfa-izvora prikazani su u tablici 4.14 za odabrane materijale katoda kao čvrstih podloga.

Optimalan elektrolit za pripremu alfa-izvora na katodi od nehrđajućeg čelika je otopina 0,5 mol dm^{-3} $(NH_4)_2C_2O_4$/0,3 mol dm^{-3} HCl. Pri tom je potrebno primijeniti struju jakosti 600 mA u vremenu od 120 min, uz udaljenost dviju elektroda 10 mm te volumen elektrolita 10 cm^3. Povišenjem struje na vrijednosti u rasponu od 700 mA do 900 mA potrebno je skratiti vrijeme elektrodepozicije na 90 min, dok ostale parametre nije potrebno mijenjati.

Za optimalnu pripremu alfa-izvora na srebrnoj katodi preporuča se korištenje elektrolita sastava 0,2 mol dm^{-3} $(NH_4)_2SO_4$/0,05 mol dm^{-3} $(NH_3OH)_2SO_4$/0,1 mol dm^{-3} $(NH_4)_2C_2O_4$ (pH = 1,7), uz jakost struje 700 mA, u vremenu trajanja elektrodepozicije 120 min. Potrebna udaljenost između dviju elektroda te volumen elektrolita jednaki su kao i za prethodno opisani slučaj.

Za korištenje bakrene katode optimalnim se pokazao elektrolit sastava 0,3 mol dm^{-3} Na_2SO_4 (pH = 2,0). Vrijeme pripreme izvora u ovom mediju iznosi 60 min pri jakostima struje od 600 mA do 700 mA te također na udaljenosti dviju elektroda 10 mm i volumenu elektrolita od 10 cm^3.

Pripremljene alfa-izvore na sva tri materijala katoda potrebno je zagrijati na 500 °C prije mjerenja alfa-spektrometrom.

Tablica 4.14. Optimirani uvjeti za elektrodepoziciju aktinoida

Materijal katode	Nehrđajući čelik	Srebro	Bakar
Otopina elektrolita (oznaka)	AO-Cl-1	ASO 1:1	NS
Jakost struje, *I* / mA	600/700-900	700	600-700
Vrijeme, *t* / min	120/90	120	60
Udaljenost anoda-katoda, *l* / mm	10	10	10
Volumen elektrolita, *V* / cm^3	10	10	10
Temperatura sušenja izvora, *T* / °C	500	500	500

4.6. Priprema izvora predloženom metodom elektrodepozicije u određivanju aktinoida u realnim uzorcima

Nakon određivanja optimalnih uvjeta elektrodepozicije za pripremu alfa-izvora na odabranim materijalima katoda i u odabranim vrstama elektrolita provedena su ispitivanja njihove primjenjivosti u radiometrijskim postupcima za određivanje prirodnih i umjetnih radionuklida, aktinoida – ^{234}U, ^{238}U, ^{239}Pu, ^{241}Am i ^{244}Cm. U svrhu validacije metode odabrani su prirodni uzorci iz okoliša te interkomparacijski materijali poznatih sastava i aktivnosti kao što je prikazano u tablici 3.6. Uzorci su pripremani i obrađeni prema metodama opisanim u Dodatku (Prilozi 1 i 2), a izvori su potom pripremani metodom elektrodepozicije u odabranim kombinacijama katoda-elektrolit (tablica 4.14) te uspoređeni s rezultatima dobivenima korištenjem mikro-koprecipitacije s NdF_3 kao metode pripreme izvora (Dodatak, Prilozi 1 i 2). Dobiveni rezultati prikazani su u tablicama 4.15, 4.16 i 4.17 te objašnjeni u sljedećim potpoglavljima.

4.6.1. Određivanje izotopa uranija

Izotopi uranija određivani su u prirodnim uzorcima voda (podzemna i morska) te u interkomparacijskom uzorku sedimenta (tablica 3.6). Iz dobivenih rezultata (tablica 4.15 i slika 4.39) vidljivo je da su predloženom metodom elektrodepozicije, za sve tri vrste elektrolita i materijala katoda, u svim uzorcima dobiveni zadovoljavajući rezultati. Ukupna iskorištenja radiokemijskih postupaka upućuju da je elektrodepozicija uranija na katodama najvjerojatnije (semi)kvantitativna za svaki ispitivani sustav. Dobivena (ukupna) iskorištenja se kreću u rasponu od (49 ± 7) % do (82 ± 6) %, što je usporedivo s vrijednostima dobivenim korištenjem mikro-koprecipitacije za pripremu izvora. Pritom treba naglasiti da su najniža i najviša iskorištenja dobivena u potpuno jednakim uvjetima pripreme izvora elektrodepozicijom koristeći NS/Cu sustav što upućuje na činjenicu da vrsta uzorka i/ili proces pretpripreme, izolacije i radiokemijskog odjeljivanja ima znatno veći utjecaj na konačan rezultat nego priprema izvora. Temeljem podataka iz literature da se uranij kvantitativno elektrodeponira iz otopine natrijevog sulfata[84] može se zaključiti da su sva dobivena iskorištenja u određivanju uranija zapravo karakteristika same metode odjeljivanja iz prirodnih uzoraka (način pretpripreme uzorka te odjeljivanje na UTEVA smoli).

Tablica 4.15. Koncentracije aktivnosti i masene aktivnosti izotopa uranija (^{234}U i ^{238}U) u prirodnim uzorcima i interkomparacijskom materijalu

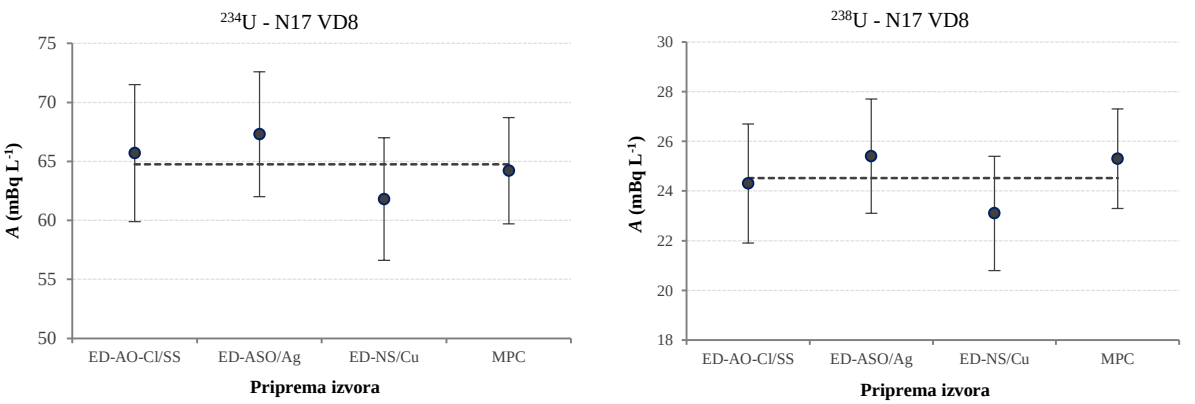
Uzorak	Način pripreme alfa-izvora	A (mBq L^{-1})*		Iskorištenje (%)*
		^{234}U [FWHM (keV)]	^{238}U [FWHM (keV)]	
N17 V8	ED[a] (AO-Cl-1/SS)	65,7 ± 5,8 [25]	24,3 ± 2,4 [23]	68 ± 5
	ED (ASO 1:1/Ag)	67,3 ± 5,3 [26]	25,4 ± 2,3 [30]	74 ± 5
	ED (NS/Cu)	61,8 ± 5,2 [41]	23,1 ± 2,3 [35]	82 ± 6
	MPC[b] (NdF_3)	64,2 ± 4,5 [54]	25,3 ± 2,0 [50]	54 ± 4
MV	ED (ASO 1:1/Ag)	54,6 ± 8,1 [25]	44,2 ± 6,7 [30]	49 ± 7
	MPC (NdF_3)	55,9 ± 5,6 [51]	50,4 ± 5,1 [59]	52 ± 5

Uzorak	Način pripreme alfa-izvora	A (Bq kg^{-1})*		Iskorištenje (%)*
IAEA-300	ED (NS/Cu)	73,0 ± 4,7 [40]	69,7 ± 4,1 [31]	57 ± 5
	MPC (NdF_3)	69,0 ± 6,8 [55]	70,0 ± 6,9 [63]	72 ± 6
	Pripisana vrijednost	69,0 ± 5,0	64,7 (61–68,7)	–

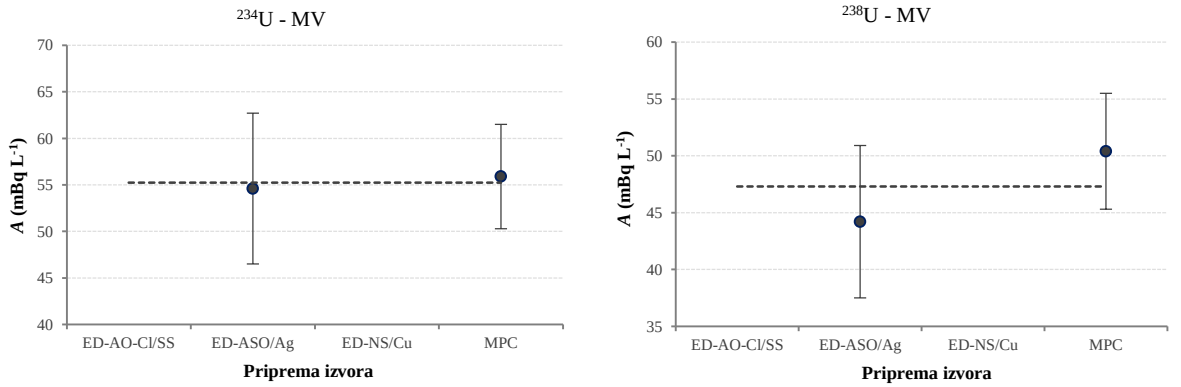
* uz standardnu proširenu mjernu nesigurnost s obuhvatnim faktorom k = 2
[a] ED – elektrodepozicija
[b] MPC – mikro-koprecipitacija

Dobivene razlučivosti snimljenih alfa-spektara (tablica 4.15) su vrlo visoke za sve izvore pripremljene elektrodepozicijom iz svih analiziranih uzoraka, pri čemu su najbolji alfa-spektri dobiveni korištenjem elektrolita ASO 1:1 (30 keV za ^{238}U i 25–26 keV za ^{234}U). Općenito, dobivene vrijednosti FWHM usporedive su s onima dobivenim tijekom optimiranja metode upotrebom modelnih uzoraka koji su sadržavali samo izotope americija. Pritom treba naglasiti da su razlike u FWHM za izvore pripremljene u različitim elektrolitima zapravo vrlo male te da su očekivano u NS elektrolitu dobiveni nešto širi pikovi (40 keV i 31 keV za ^{234}U i ^{238}U) u odnosu na preostala dva korištena elektrolita, što dodatno ukazuje da su optimirani uvjeti za svaki sustav katoda-elektrolit dobro određeni. Isto tako, alfa-spektri analiziranih uzoraka jasno upućuju na značajno poboljšanje kvalitete izvora ukoliko se za pripremu koristi elektrodepozicija, a ne mikro-koprecipitacija s NdF_3.

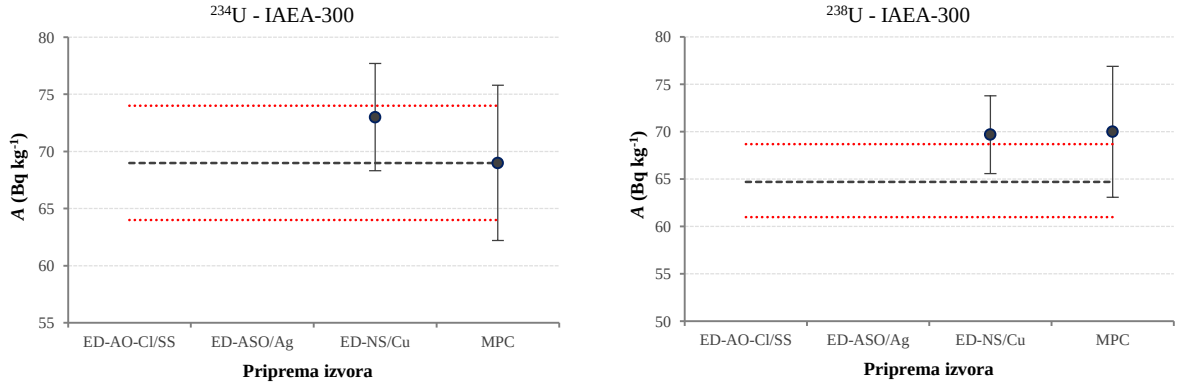
Na temelju dobivenih rezultata može se reći da je optimirana metoda elektrodepozicije prikladna za pripremu izvora u određivanju izotopa uranija metodom alfa-spektrometrije.



(a)



(b)



(c)

Slika 4.39. Koncentracije aktivnosti i masene aktivnosti ^{234}U i ^{238}U (uz standardne proširene mjerne nesigurnosti, k = 2) u različitim uzorcima (alfa-izvori pripremljeni metodom mikro-koprecipitacije i elektrodepozicije pri optimiranim uvjetima)

4.6.2. Određivanje izotopa plutonija

Izvori plutonija pripremljeni su iz uzorka vode međulaboratorijskog usporedbenog ispitivanja (interkomparacije) NPL 2015, u kojem je bio prisutan samo izotop ^{239}Pu (tablica 3.6), a dobiveni rezultati analize prikazani su u tablici 4.16 te uspoređeni na slici 4.40.

Tablica 4.16. Masene aktivnosti ^{239}Pu u interkomparacijskom uzorku

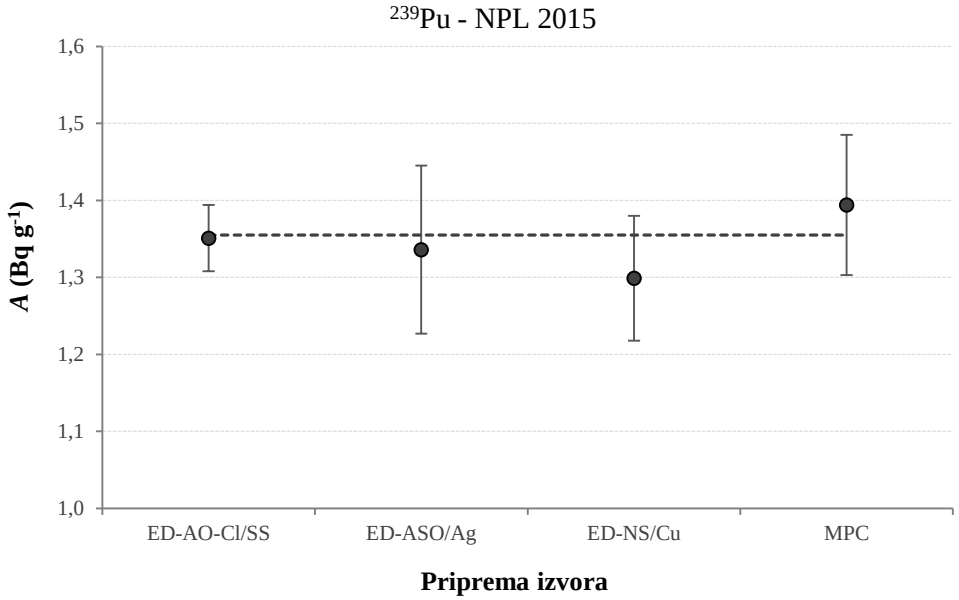
Uzorak	Način pripreme alfa-izvora	A (Bq g^{-1})*	Iskorištenje (%)*
		^{239}Pu [FWHM (keV)]	
NPL 2015	ED[a] (AO-Cl-1/SS)	1,351 ± 0,043 [29]	97 ± 3
	ED (ASO 1:1/Ag)	1,336 ± 0,109 [38]	28 ± 2
	ED (NS/Cu)	1,299 ± 0,081 [33]	85 ± 5
	MPC[b] (NdF_3)	1,394 ± 0,091 [42]	89 ± 5
	Pripisana vrijednost	1,335 ± 0,003	–

* uz standardnu proširenu mjernu nesigurnost s obuhvatnim faktorom k = 2
[a] ED – elektrodepozicija
[b] MPC – mikro-koprecipitacija

Masene aktivnosti ^{239}Pu u analiziranom uzorku, dobivene svim ispitivanim metodama pripreme izvora odgovaraju pripisanoj vrijednosti te se međusobno podudaraju. Dobivena ukupna iskorištenja radiokemijskog postupka (tablica 4.16) su za izvore pripremljene u AO-Cl/SS i NS/Cu sustavima bila vrlo visoka, od (85 ± 5) % do (97 ± 3) %, što je usporedivo s iskorištenjem dobivenim korištenjem MPC kao metode pripreme izvora. S druge pak strane, vrlo niskih (28 ± 2) % dobiveno je pripremom izvora u ASO elektrolitu (na Ag katodi), što u ovom slučaju ne može biti pripisano različitoj vrsti uzorka ili korištenoj metodi. Budući da je svaki uzorak tretiran potpuno jednako sve do koraka pripreme izvora za mjerenje te da su se iskorištenja uglavnom kretala oko 90 %, vrlo vjerojatno optimirani uvjeti za sustav ASO/Ag nisu pogodni za (semi)kvantitativnu elektrodepoziciju plutonija. Dodatno tome u prilog ide i podatak iz literature da su jakosti struja više od 900 mA potrebne za kvantitativno izlučivanje Pu iz otopine ovog elektrolita.[52,86]

Razlučivosti snimljenih alfa-spektara izvora plutonija pripremljenih elektrodepozicijom su visoka i kreću se od 29 keV za AO-Cl/SS sustav do 38 keV za ASO/Ag sustav (tablica 4.16). Pritom treba naglasiti da za razlučivost dobivenu u ASO elektrolitu, gdje je iskorištenje bilo vrlo nisko, unutar 120 min elektrolize nisu postignuti optimalni uvjeti za bitnije izlučivanje Pu, dok se ostali elementi (primarno Pt s anode) talože i pojačavaju efekt samoapsorpcije zračenja. Vrijednosti FWHM su očekivano blago iznad 30 keV za NS elektrolit.

Stoga se može reći da su predloženi optimirani uvjeti za elektrodepoziciju primjenjivi za određivanje plutonija u realnim uzorcima pri čemu su izvori pripremljeni u AO-Cl-1 i NS elektrolitima (semi)kvantitativni, dok je za korištenje ASO 1:1 elektrolita potrebna dodatna modifikacija početnih uvjeta, odnosno viša jakost struje u danom vremenu za postizanje zadovoljavajućeg iskorištenja.



Slika 4.40. Masene aktivnosti ^{239}Pu (uz standardne proširene mjerne nesigurnosti, k = 2) u NPL 2015 uzorku (alfa-izvori pripremljeni metodom mikro-koprecipitacije i elektrodepozicije pri optimiranim uvjetima)

4.6.3. Određivanje izotopa americija i kirija

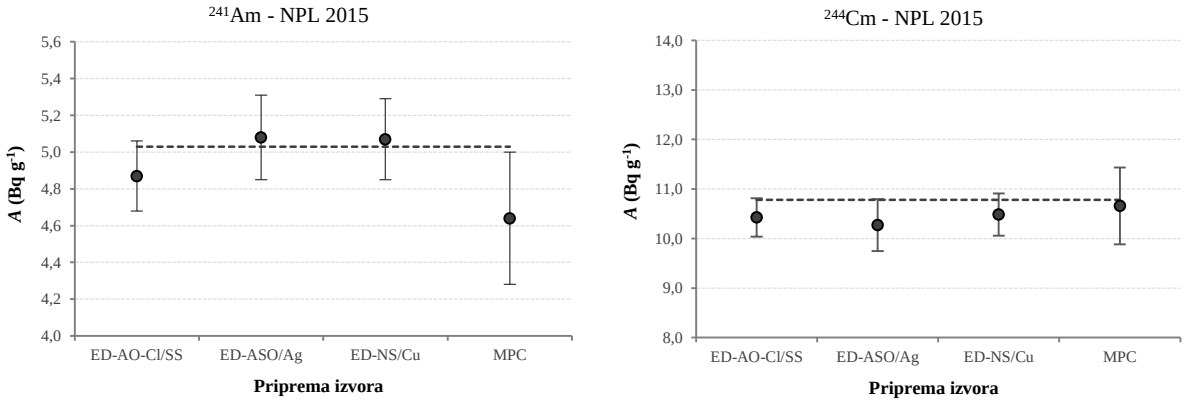
Americij i kirij su, kao i plutonij, određivani u vodenim otopinama interkomparacijskih uzoraka (tablica 3.6) te su dobiveni rezultati masenih aktivnosti za izvore pripremljene u optimiranim uvjetima elektrodepozicije prikazani u tablici 4.17 i uspoređeni na slici 4.41. Iz grafičkog prikaza (slika 4.41) vidljivo je da su pripremom izvora metodom elektrodepozicije u različitim uvjetima (elektrolitima) dobiveni međusobno usporedivi rezultati za oba elementa (radionuklida) te da odgovaraju pripisanim vrijednostima. Iskorištenja radiokemijskih postupaka su vrlo visoka i kreću se u rasponu od (87 ± 4) % do (99 ± 4) % za metodu elektrodepozicije te oko 90 % za metodu mikro-koprecipitacije. Ovi rezultati upućuju, kao i u slučaju određivanja izotopa uranija i plutonija, na činjenicu da su generalne razlike u dobivenim iskorištenjima rezultat cjelovitog radiokemijskog postupka, sa zanemarivim utjecajem (odnosno gubitkom analita) u postupku pripreme izvora. Moguće je, dakle, zaključiti da uvjeti elektrodepozicije omogućuju (semi)kvantitativno izlučivanje izotopa americija i kirija na površini katode te da je optimirana metoda u ovom radu primjenjiva za njihovo određivanje u realnim uzorcima.

Tablica 4.17. Masene aktivnosti izotopa ^{241}Am i ^{244}Cm u interkomparacijskim uzorcima

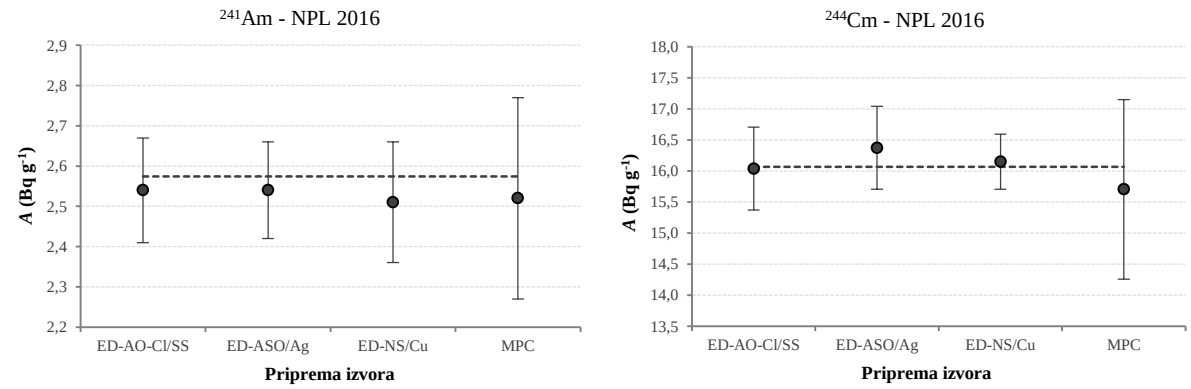
Uzorak	Način pripreme alfa-izvora	A (Bq g^{-1})*		Iskorištenje (%)*
		^{241}Am [FWHM (keV)]	^{244}Cm [FWHM (keV)]	
NPL 2016	ED[a] (AO-Cl-1/SS)	2,54 ± 0,13* [28]	14,4 ± 0,6 [27]	87 ± 4
	ED (ASO 1:1/Ag)	2,54 ± 0,12 [29]	14,7 ± 0,6 [32]	91 ± 5
	ED (NS/Cu)	2,51 ± 0,15 [35]	14,5 ± 0,4 [32]	99 ± 4
	MPC[b] (NdF_3)	2,52 ± 0,25 [47]	14,1 ± 1,3 [53]	90 ± 5
	Pripisana vrijednost	2,574 ± 0,011	16,066 ± 0,054	–
NPL 2015	ED (AO-Cl-1/SS)	4,87 ± 0,19 [24]	10,42 ± 0,39 [23]	87 ± 4
	ED (ASO 1:1/Ag)	5,08 ± 0,23 [27]	10,27 ± 0,53 [26]	89 ± 5
	ED (NS/Cu)	5,07 ± 0,22 [33]	10,48 ± 0,43 [31]	97 ± 4
	MPC (NdF_3)	4,64 ± 0,36 [41]	10,66 ± 0,78 [51]	89 ± 4
	Pripisana vrijednost	5,03 ± 0,01	10,78 ± 0,04	–

* uz standardnu proširenu mjernu nesigurnost s obuhvatnim faktorom k = 2
[a] ED – elektrodepozicija
[b] MPC – mikro-koprecipitacija

Usporedbom dobivenih spektara vidljiva je razlika u kvaliteti pripremljenih izvora danih radionuklida, ovisno o primijenjenim uvjetima pripreme izvora. Najuži pikovi u alfa-spektrima dobiveni su u AO-Cl-1 elektrolitu (26–28 keV za oba određivana radionuklida), dok su, očekivano neznatno lošiji spektri snimljeni za izvore pripremljene u otopini natrijevog sulfata (31–33 keV), što odgovara rezultatima dobivenim tijekom procesa optimiranja same metode. Širine pikova izvora pripremljenih metodom mikro-koprecipitacije kreću se u rasponu od 41 keV do 47 keV za ^{241}Am te od 51 keV do 53 keV za ^{244}Cm.



(a)



(b)

Slika 4.41. Masene aktivnosti ^{241}Am i ^{244}Cm (uz standardne proširene mjerne nesigurnosti, k = 2) u (a) NPL 2015 i (b) NPL 2016 (alfa-izvori pripremljeni metodom mikro-koprecipitacije i elektrodepozicije pri optimiranim uvjetima)

§ 5. ZAKLJUČAK

Uvjeti za pripremu alfa-izvora metodom elektrodepozicije, korištenjem različitih vrsta katoda u kombinaciji s nekoliko vrsta elektrolita, su ispitani i optimirani. Svrha optimiranja metode bila je omogućavanje (semi)kvantitativnog elektrodeponiranja izotopa americija s naglaskom na visoku kvalitetu pripremljenih izvora kako bi se osiguralo snimanje visoko-razlučivih alfa-spektara. Optimirani uvjeti na odabranim materijalima katoda su naposljetku primijenjeni u određivanju aktinoida (izotopa uranija, plutonija, americija i kirija) u različitim vrstama realnih uzoraka.

(Semi)kvantitativni izvori najviše kvalitete pripremljeni su na katodama od nehrđajućeg čelika u elektrolitu sastava 0,5 mol dm^{-3} $(NH_4)_2C_2O_4$/0,3 mol dm^{-3} HCl te na srebrnim katodama u kombinaciji s elektrolitom sastava 0,2 mol dm^{-3} $(NH_4)_2SO_4$/0,05 mol dm^{-3} $(NH_3OH)_2SO_4$/0,1 mol dm^{-3} $(NH_4)_2C_2O_4$ (pH = 1,7). Razlučivosti alfa-spektara tako pripremljenih izvora kreću se u rasponu od 21 keV do 23 keV (FWHM) za izotope ^{241}Am i ^{243}Am. Optimalna jakost struje za pripremu izvora u spomenutoj otopini amonijeva oksalata i klorovodične kiseline iznosi 600 mA, vrijeme trajanja elektrodepozicije 120 min, volumen elektrolita 10 cm^3 te udaljenost anoda-katoda 10 mm. Nešto viša jakost struje od 700 mA je potrebna za pripremu izvora iz smjese soli amonijeva sulfata i oksalata, dok su ostali uvjeti elektrodepozicije jednaki prethodno navedenima.

Optimalni alfa-izvori (uz najviša iskorištenja te spektralnu razlučivost) korištenjem bakrenih katoda su pripremljeni u otopini 0,3 mol dm^{-3} Na_2SO_4 (pH = 2,0) uz primijenjenu jakost struje 600 mA, vrijeme trajanja elektrodepozicije 60 min te volumen elektrolita također 10 cm^3 i udaljenost dviju elektroda 10 mm. Međutim, alfa-izvori pripremljeni u ovoj kombinaciji elektrolita i katode su neznatno lošije kvalitete u odnosu na izvore gdje su podloge bile nehrđajući čelik i/ili srebro, i kreću se oko 25 keV za oba americijeva izotopa.

Smanjenjem početnih koncentracija pojedinih komponenata u ispitivanim smjesama elektrolita povećava se brzina elektrodepozicije americija, ali se pritom narušava kvaliteta pripremljenih alfa-izvora (viši FWHM u alfa-spektrima). S druge pak strane, dodatak kompleksirajućih sredstava u otopinu elektrolita (za potencijalno maskiranje tragova nečistoća, posebice željeza) smanjuje brzinu elektrodepozicije. Inhibicija procesa elektrodeponiranja je izraženija ukoliko je u otopini prisutna DTPA u odnosu na EDTA. Dodatno, prisustvom ovih

agenasa nije omogućeno dobivanje izvora poboljšanih karakteristika već je u pojedinim slučajevima uočeno čak smanjenje homogenosti (na bakrenim i srebrnim katodama).

Primijenjena jakost struje tijekom elektrodepozicije bitno utječe i na brzinu elektrodeponiranja americija i na kvalitetu alfa-izvora. Povišenjem struje povećava se brzina reakcije te je potrebno kraće vrijeme za (semi)kvantitativno izlučivanje aktivnosti na površini katode, ali se isto tako povećava efekt samoapsorpcije zračenja, odnosno smanjuje se razlučivost snimljenih alfa-spektara. Udaljenost dviju elektroda te volumen elektrolita u ćeliji manje utječu na iskorištenje elektrodepozicije te na kvalitetu samih izvora.

Optimirani uvjeti pripreme alfa-izvora korištenjem različitih materijala katoda kao čvrstih podloga, u kombinaciji s odabranim vrstama elektrolita su ispitani za pripremu alfa-izvora u analizi realnih uzoraka te su se pokazali prihvatljivima za redovnu primjenu u radiokemijskim postupcima određivanja izotopa uranija, plutonija, americija i kirija metodom alfa-spektrometrije. Izvori pripremljeni korištenjem odabranih kombinacija katoda-elektrolit su vrlo visoke kvalitete za sve analizirane uzorke uz dobivena zadovoljavajuća iskorištenja cjelokupnih radiokemijskih postupaka. Dobivene spektralne razlučivosti (FWHM) se uglavnom kreću oko 30 keV, što je značajno poboljšanje u odnosu na korištenu metodu mikro-koprecipitacije (> 40 keV).

§ 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ

ADC	analogno-digitalni pretvornik (engl. *analog-digital converter*)
AMS	akceleratorska masena spektrometrija
CPU	središnja procesorska jedinica (engl. *central processor unit*)
DJD	engl. *Diffused Junction Detectors*
DMSO	dimetil sulfoksid
DTPA	dietilentriaminpentaoctena kiselina
EC	zahvat elektrona (engl. *electron capture*)
ED	elektrodepozicija
EDTA	etilendiamintetraoctena kiselina
EDX	engl. *energy-dispersive X-ray spectroscopy*
FWHM	puna širina na polovici visine pika (engl. *full width at half maximum*)
IC	unutarnja konverzija (engl. *internal conversion*)
ICP-MS	masena spektrometrija induktivno spregnutom plazmom
MHD	magnetohidrodinamička (konvekcija)
MPC	mikro-koprecipitacija
NIST	National Institute of Standards and Technology
NTA	nitrilotrioctena kiselina
PIPS	engl. *Passivated Implanted Planar Silicon (detectors)*
PMMA	polimetilmetakrilat
PVC	polivinil klorid
RDE	engl. *rotating disc electrode*
SEM	engl. *scanning electron microscopy*
SSB	engl. *Silicon Surface Barrier (detectors)*
TEA	trietanolamin
TEG	tetraetilenglikol
VYNS	polivinilklorid-polivinilacetat kopolimer

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. E. García-Toraño, Current status of alpha-particle spectrometry, *Appl. Radiat. Isot.* **64** (2006) 1273–1280.
2. R. J. Garner, *Transfer of Radioactive Materials from the Terrestrial Environment to Animals and Man*, CRC Press, Cleveland, Ohio, 1972.
3. P. Martin i G. J. Hancock, *Routine Analysis of Naturally Occurring Radionuclides in Environmental Samples by Alpha–particle Spectrometry*, Supervising Scientist Report 180, Supervising Scientist, Darwin NT, 2004, str. 15–20.
4. K. H. Lieser, *Nuclear and Radiochemistry, Fundamentals and Applications*, Second, Revised Edition, Wiley-VCH, Berlin, 2001.
5. J. S. Becker, C. Pickhard i H.-J. Dietze, Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for the trace, ultratrace and isotope analysis of long-lived radionuclides in solid samples, *Int. J. Mass Spectrom.* **202** (2000) 283–297.
6. S. F. Boulyga, J. S. Becker, J. L. Matusevitch i H.-J. Dietze, Isotope ratio measurements of spent reactor uranium in environmental samples by using inductively coupled plasma mass spectrometry, *Int. J. Mass. Spectrom*. **203** (2000) 143–154.
7. F. Quinto, R. Golser, M. Lagos, M. Plaschke, T. Schäfer, P. Steier i H. Geckeis, Accelerator mass spectrometry of actinides in ground- and seawater: An innovative method allowing for the simultaneous analysis of U, Np, Pu, Am, and Cm isotopes below ppq levels, *Anal. Chem*. **87** (2015) 5766–5773.
8. E. García-Toraño, A model shape for the analysis of alpha-particle spectra, *Nucl. Instrum. Methods A* **498** (2003) 289–291.
9. C. Roldán, J. L. Ferrero, F. Sánchez, E. Navarro i M. J. Rodríguez, Monte Carlo simulation of alpha spectra in low-geometry measurements, *Nucl. Instrum. Methods A* **338** (1994) 506–510.
10. M. T. Crespo, A review of electrodeposition methods for the preparation of alpha-radiation sources, *Appl. Radiat. Isot.* **70** (2012) 210–215.
11. L. Popov, Method for determination of uranium isotopes in environmental samples by liquid-liquid extraction with triisooctylamine/xylene in hydrochloric media and alpha spectrometry, *Appl. Radiat. Isot.* **70** (2012) 2370–2376.
12. M. Rožmarić, M. Rogić, L. Benedik i M. Štrok, Natural radionuclides in bottled drinking waters produced in Croatia and their contribution to radiation dose, *Sci. Total. Environ.* **437** (2012) 53–60.

13. G. Koulouris, B. Slowikowski, R. Pilviö, T. Bostrom i M. Bickel, Pre-concentration of actinoids from waters: a comparison of various sorbents, *Appl. Radiat. Isot.* **53** (2000) 279–287.
14. Eichrom Technologies, Inc., Analytical Procedures, *Americium, Plutonium and Uranium in Water*, ACW03, Rev. 2.1., 2005.
15. J. Eikenberg, A. Tricca, G. Vezzu, S. Bajo, M. Ruethi i H. Surbeck, Determination of ^{228}Ra, ^{226}Ra and ^{224}Ra in natural water via adsorption on MnO_2-coated discs, *J. Environ. Radioactiv.* **54** (2001) 109–131.
16. P. Blanco, F. Vera Tomé i J. C. Lozano, Sequential extraction for radionuclide fractionation in soil samples: a comparative study, *Appl. Radiat. Isot.* **61** (2004) 345–350.
17. L. C. Hao, C. Van Tao, N. Van Dong, L. Van Thong i D. M. Linh, Determination of natural uranium, thorium and radium isotopes in water and soil samples by alpha spectrometry, *Kerntechnik* **76** (2011) 285–291.
18. J. Mellado, M. Llauradó i G. Rauret, Determination of Pu, Am, U, Th and Sr in marine sediment by extraction chromatography, *Anal. Chim. Acta* **443** (2001) 81–90.
19. M. K. Schultz, W.C Burnett i K. G. W. Inn, Evaluation of a sequential extraction method for determining actinide fractionation in soils and sediments, *J. Environ. Radioactiv*. **40** (2) (1998) 155–174.
20. P. E. Warwick, I. W. Croudace i J.-S. Oh, Radiochemical determination of ^{241}Am and Pu(α) in environmental materials, *Anal. Chem*. **73** (2001) 3410–3416.
21. J. J. La Rosa, W. Burnett, S. H. Lee, I. Levy, J. Gastaud i P. P. Povinec, Separation of actinides, cesium and strontium from marine samples using extraction chromatography and sorbents, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **248** (3) (2001) 765–770.
22. A. Kilislioglu, The effect of various cations ad pH on the adsorption of U(VI) on Amberlite IR-118H resin, *Appl. Radiat. Isot.* **58** (2003) 713 – 717.
23. H. Michel, D. Levent, V. Barci, G. Barci-Funel i C. Hurel, Soil and sediment sample analysis for the sequential determination of natural and anthropogenic radionuclides, *Talanta* **74** (2008) 1527–1533.
24. C. Bouvier-Capely, J. P. Bonthonneau, E. Dadache i F. Rebière, An alternative procedure for uranium analysis in drinking water using AQUALIX columns: Application to varied French bottled waters, *Talanta* **118** (2014) 180–185.
25. D. Desideri, L. Feduzi, M. A. Meli i C. Roselli, Sequential determination of Am, Cm, Pu, Np and U by extraction chromatography, *Microchem. J*. **97** (2011) 264–268.
26. N. Spry, S. Parry i S. Jerome, The development of a sequential method for the determination of actinides and ^{90}Sr in power station effluent using extraction chromatography, *Appl. Radiat. Isot.* **53** (2000) 163–171.

27. A. E. Lally i K. M. Glover, Source preparation in alpha spectrometry, *Nucl. Instrum. Methods* **223** (1984) 259–265.
28. G. Küppers, Fast source preparation for alpha-spectrometry of uranium and transuranium isotopes, *J. Radioanal. Nucl. Chem*. **230** (1–2) (1998) 167–174.
29. G. Sibbens i T. Altzitzoglou, Preparation of radioactive sources for radionuclide metrology, *Metrologia* **44** (2007) S71–S78.
30. W. van der Eijk, W. Oldenhof i W. Zehner, Preparation of thin sources, a review, *Nucl. Instrum. Methods* **112** (1973) 343–351.
31. B. Denecke, G. Sibbens, T. Szabo, M. Hult i L. Persson, Improvements in quantitative source preparation, *Appl. Radiat. Isot.* **52** (2000) 351–355.
32. K. Štastná, V. Fiala, J. John, Preparation of samples for alpha-spectrometry by direct evaporation of extracted species, *J. Radioanal. Nucl. Chem*. **286** (2010) 735–739.
33. S. Paul, A. K. Pandey, R. V. Shah i S. K. Aggarwal, Chemically selective polymer substrate based direct isotope dilution alpha spectrometry of Pu, *Anal. Chim. Acta* **878** (2015) 54–62.
34. H. Surbeck, Alpha spectrometry sample preparation using selectively adsorbing thin films, *Appl. Radiat. Isot*. **53** (2000) 97–100.
35. H. Niu, J.-H. Chao, C. L. Tseng, L. J. Yuan i S.-C. Wu, A novel method for alpha-source preparation using recoil implantation, *Nucl. Instrum. Methods B* **196** (2002) 169–173.
36. P. A. L. Da Cruz, L. Tauhata i R. N. Alves, Mixed alpha sources preparation by electrodeposition, *Appl. Radiat. Isot.* **49** (9–11) (1998) 1273–1275.
37. S. T. Liu, Y. Ban, S. Sumiya, J. Ishida i M. Iwai, Simultaneous electrodeposition of actinides, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **121** (1) (1988) 167–174.
38. T. Miura, K. Kawabe i H. Kirita, Determination of ^{210}Po in reagent samples by alpha-ray spectrometry using extraction chromatographic resin, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **246** (2) (2000) 327–330.
39. A. P. Novikov, V. S. Ryleeva, A. V. Abramova, G. A. Pribylova i I. V. Smirnov, Electrodeposition of americium on the stainless steel support for the purpose of radiochemical assay, *J. Radioanal. Nucl. Chem*. **302** (2014) 543–547.
40. F. Zantuti, B. Al-Medehem, V. I. Silin i V. F. Peretrukhin, Electrodeposition of actinide traces from aqueous alkaline solutions and tributyl phosphate, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **147** (1) (1991) 51–58.
41. R. L. Blanchard, Rapid determination of lead-210 and polonium-210 in environmental samples by deposition on nickel, *Anal. Chem*. **38** (2) (1966) 189–192.
42. W. W. Flynn, The determination of low levels of polonium-210 in environmental samples, *Anal. Chim. Acta* **43** (1968) 221–227.

43. E. Holm, M. Eriksson, B. Lind, I. Levy i G. Kinn, Source preparation of actinides and polonium using coins, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **296** (2013) 1051–1054.
44. H. Nilsson, H. Ramebäck i M. Skålberg, An improved method for α-source preparation using neodymium fluoride coprecipitation, *Nucl. Instrum. Methods A* **462** (2001) 397–404.
45. C. W. Sill i R. L. Williams, Preparation of actinides for α spectrometry without electrodeposition, *Anal. Chem.* **53** (1981) 412–415.
46. E. Steinbauer, P. Bauer, M. Geretschläger, G. Bortels, J. P. Biersack i P. Burger, Energy resolution of silicon detectors: approaching the physical limit, *Nucl. Instrum. Methods B* **85** (1994) 642–649.
47. G. G. Jia, S. Bazzari, F. Micci i C. Testa, Determination of gross α-activity in urine by microprecipitation with LaF_3 and α-spectrometry, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **178** (1) (1994) 11–18.
48. H. Kikunaga, Y. Kasamatsu, K. Takamiya, T. Ohtsuki, H. Yuki, A. Yokoyama, T. Nakanishi i T. Mitsugashira, Development of a rapid source preparation method for high-resolution α-particle spectrometry, *Appl. Radiat. Isot.* **67** (2009) 539–543.
49. H. Kurosaki, R. J. Mueller, S. B. Lambert i G. R. Rao, Alternate method of source preparation for alpha spectrometry: no electrodeposition, no hydrofluoric acid, *J. Radioanal. Nucl. Chem*. 311 (2017) 323–329.
50. C. A. Luskus, Electrodeposition versus microprecipitation of the actinides in alpha-spectroscopic analysis, *J. Radioanal. Nucl. Chem*. **234** (1–2) (1998) 287–292.
51. N. A. Talvitie, Electrodeposition of actinides for alpha spectrometric determination, *Anal. Chem.* **44** (2) (1972) 280–283.
52. M. H. Lee i C. W. Lee, Preparation of alpha-emitting nuclides by electrodeposition, *Nucl. Instrum. Meth. A* **447** (2000) 593–600.
53. S. Bajo i J. Eikenberg, Electrodeposition of actinides for alpha-spectrometry, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **242** (3) (1999) 754–751.
54. O. A. Dumitru, R. Cs. Begy, D. C. Nita, L. D. Bobos i C. Cosma, Uranium electrodeposition for alpha spectrometric source preparation, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **298** (2013) 1335–1339.
55. A. Elyahyaoui, R. Zarki i A. Chiadli, Preparation of U(VI) and Th(IV) α-sources from calcium nitrate solutions by combining solvent extraction and electrodeposition procedures, *Radiochim. Acta* **90** (2002) 273–278.
56. N. N. Mirashi i S. K. Aggarwal, Studies for simultaneous quantitative electrodeposition of plutonium and americium for alpha-spectrometry, *J. Radioanal. Nucl. Chem*. **279** (3) (2009) 777–781.
57. Y. M. Panta, D. E. Farmer, P. Johnson, M. A. Cheney i S. Qian, Preparation of alpha sources using magnetohydrodynamic electrodeposition for radionuclide metrology, *J. Colloid Interf. Sci.* **342**

(2010) 128–134.

58. R. F. Payne, S. P. LaMont, R. H. Filby i S. F. Glover, Optimization and characterization of a sulfate based electrodeposition methods for alpha-particle spectrometry of neptunium and curium, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **248** (2) (2001) 449–452.
59. K. W. Puphal i D. R. Olsen, Electrodeposition of alpha-emitting nuclides from a mixed oxalate-chloride electrolyte, *Anal. Chem.* **44** (2) (1972) 284–289.
60. N. E. Whitehead, R. G. Ditchburn, W. J. McCabe i R. Van Der Raaij, Factors affecting the electrodeposition of ^{226}Ra, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **160** (2) (1992) 477–485.
61. P. G. Hansen, The conditions for electrodeposition of insoluble hydroxides at a cathode surface: a theoretical investigation, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **12** (1959) 30–37.
62. A. Becerril-Vilchis, Y. Meas i A. Rojas-Hernández, Electrodeposition of americium and physicochemical behavior of the solution, *Radiochim. Acta* **64** (1994) 99–105.
63. A. M. Beesley, M. T. Crespo, N. Weiher, N. Tsapatsaris, J. S. Cózar, H. Esparza, C. G. Méndez, P. Hill, S. L. M. Schroeder i M. E. Montero-Cabrera, Evolution of chemical species during electrodeposition of uranium for alpha spectrometry by the Hallstadius method, *Appl. Radiat. Isot.* **67** (2009) 1559–1569.
64. L. R. dos Santos, M. E. Sbampato i A. M. dos Santos, Characterization of electrodeposited uranium films, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **261** (1) (2004) 203–209.
65. C. G. Méndez, H. E. Esparza-Ponce, A. M. Beesley, M. T. Crespo, L. Fuentes, L. Fuentes-Montero, G. Murillo, A. Varela i M. E. Montero-Cabrera, Nanoscopic study of chemical species during uranium electrodeposition for alpha spectrometric sources, *J. Mater. Sci.* **45** (2010) 5061–5070.
66. Y. G. Ko, J.-M. Lim, G.-S. Choi, K. H. Chung i M. J. Kang, Characterizations of electrodeposited uranium layer on stainless steel disc, *Colloid. Surface. A* **487** (2015) 121–130.
67. W. Parker i R. Falk, Molecular plating: A method for the electrolytic formation of thin inorganic films, *Nucl. Instrum. Methods* **16** (1962) 355–357.
68. M. V. Ramaniah, R. J. Singh, S. K. Awasthi i S. Prakash, Studies on electrodeposition of actinide elements from non-aqueous medium, *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* **26** (1975) 648–650.
69. G. Friedlander i J. W. Kennedy, *Nuclear and Radiochemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1957.
70. V. Vojković, *Radiometrijske metode*, Skripta na diplomskom studiju kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2008.
71. G. F. Knoll, *Radiation Detection and Measurement*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2000.
72. Nucléide - Lara Library for Gamma and Alpha Emissions, Laboratorie National Henri Becquerel, http://www.nucleide.org/Laraweb/ (preuzeto 8. prosinca 2017.)
73. J. Verplancke, P. F. Fettweis, R. Venkataraman, B. M. Young i H. Schweinn, *Chapter 5*

Semiconductor Detectors, u M. F. L'Annunziata (ur.) *Handbook of Radioactivity Analysis*, 3rd Edition, Elsevier Inc., 2012., str. 299–362.

74. S. K. Aggarwal, Alpha-particle spectrometry for the determination of alpha emitting isotopes in nuclear, environmental and biological samples: past, present and future, *Anal. Methods* **8** (2016) 5353–5371.
75. P. Martin i G. J. Hancock, Peak resolution and tailing in alpha-particle spectrometry for environmental samples, *Appl. Radiat. Isot*. **61** (2004) 161–165.
76. M. J. Vargas, Study of the energy resolution in alpha-particle spectra from electrodeposited radium sources, *J. Radioanal. Nucl. Chem*. **250** (3) (2001) 445–448.
77. J. P. Cowen, V F. Hodge i T. R. Folsom, Coprecipitation and electrodeposition of polonium from seawater, *Anal. Chem*. **49** (3) (1977) 494–496.
78. V. Jobbágy, M. T. Crespo, R. Van Ammel, M. Marouli, A. Moens, S. Pommé i E. García-Toraño, Preparation of high-resolution ^{238}U α-sources by electrodeposition: a comprehensive study, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **298** (1) (2013) 345–352.
79. W. Parker, H. Bildstein, N. Getoff, H. Fischer-Colbrie i H. Regal, Molecular plating II: A rapid and quantitative method for the electrodeposition of the rare-earth elements, *Nucl. Instrum. Methods* **26** (1964) 61–65.
80. T. H. Handley i J. H. Cooper, Quantitative electrodeposition of actinides from dimethylsufoxide, *Anal. Chem.* **41** (2) (1969) 381–382.
81. R. H. Sankhe, A. Sengupta, N. N. Mirashi i M. S. Murali, Potentiostatic electro-deposition of ^{241}Am using room temperature ionic liquids, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **303** (2015) 647–653.
82. M. N. Torrico, R. A. Boll i M. Matos, Electrodeposition of actinide compounds from an aqueous ammonium acetate matrix: Experimental development and optimization, *Nucl. Instrum. Methods A* **790** (2015) 64–69.
83. J.-S. Oh, P. E. Warwick, I. W. Croudace i S.-H. Lee, Evaluation of three electrodeposition procedures for uranium, plutonium and americium, *Appl. Radiat. Isot.* **87** (2014) 233–237.
84. L. Hallstadius, A method for the electrodeposition of actinides, *Nucl. Instrum. Methods* **223** (1984) 266–267.
85. H. Klemenčić i L. Benedik, Alpha-spectrometric thin source preparation with emphasis on homogeneity, *Appl. Radiat. Isot.* **68** (2010) 1247–1251.
86. M. H. Lee i M. Pimpl, Development of a new electrodeposition method for Pu-determination in environmental samples, *Appl. Radiat. Isot.* **50** (1999) 851–857.
87. J. L. Ferrero Calabuig, A. Martín Sánchez, C. Roldán García, F. Vera Tomé, M. F. da Silva, J. C. Soares i D. Juanes Barber, Semipermeable membrane to retain platinum atoms in the electrodeposition process of alpha spectrometry sources, *App. Radiat. Isot*. **49** (1998) 1269–1272.

88. M. Y. Donnan i E. K. Dukes, Carrier technique for quantitative electrodeposition of actinides, *Anal. Chem.* **36** (2) (1964) 392–394.
89. V. Tsoupko-Sitnikov, F. Dayras, J. de Sanoit i D. Filossofov, Application of rotating disk electrode technique for the preparation of Np, Pu and Am α-sources, *Appl. Radiat. Isot.* **52** (2000) 357–364.
90. R. F. Mitchell, Electrodeposition of actinide elements at tracer concentrations, *Anal. Chem.* **32** (3) (1960) 326–328.
91. L. Benedik, G. Sibbens, A. Moens, R. Eykens, M. Nečemer, S. D. Škapin i P. Kump, Preparation of thick uranium layers on aluminium and stainless steel backings, *Appl. Radiat. Isot.* **87** (2014) 238–241.
92. J. Janda, P. Sládek i D. Sas, Electrodeposition of selected alpha-emitting radionuclides from oxalate-ammonium sulfate electrolyte and measured by means of solid-state alpha spectrometry, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **286** (2010) 687–691.
93. K. W. Puphal, T. D. Filer i G. J. McNabb, Electrodeposition of actinides in a mixed oxalate-chloride electrolyte, *Anal. Chem.* **56** (1) (1984) 113–116.
94. A. Becerril-Vilchis, A. Cortés, F. Dayras i J. de Sanoit, A method for the preparation of very thin and uniform α-radioactive sources, *Nucl. Instrum. Methods A* **369** (1996) 613–616.
95. S. E. Glover, R. H. Filby, S. B. Clark i S. P. Grytdal, Optimization and characterization of a sulfate based electrodeposition method for alpha-spectroscopy of actinide elements using chemometric analysis, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **234** (1998) 213–218.
96. I. K. Kressin, Electrodeposition of plutonium and americium for high resolution α spectrometry, *Anal. Chem.* **49** (6) (1977) 842–846.
97. A. A. Plionis, J. H. Rim, E. P. Hastings, S. P. LaMont, D. E. Dry, M. K. Bacrania, R. D. Horansky, J. N. Ullom, J. A. Beall i M. W. Rabin, Micro-electrodeposition techniques for the preparation of small actinide counting sources for ultra-high resolution alpha spectrometry by microcalorimetry, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **282** (2009) 905–908.
98. M. Trdin, L. Benedik, Z. Samardžija i B. Pihlar, Investigation of factors affecting the quality of americium electroplating, *Appl. Radiat. Isot.* **70** (2012) 2002–2005.
99. P. G. Hansen, The electrodeposition of insoluble hydroxides – an experimental investigation, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **17** (1961) 232–239.
100. F. Vera Tome i A. Martin Sanchez, Optimizing the parameters affecting the yield and energy resolution in the electrodeposition of uranium, *Appl. Radiat. Isot.* **42** (2) (1991) 135–140.
101. K. I. Ota, S. Nishigori i N. Kamiya, Dissolution of platinum anodes in sulfuric acid solution, *J. Electroanal. Chem.* **257** (1988) 205–215.
102. J. C. Lozano, F. Fernandez i J. M. G. Gomez, Determination of radium isotopes by $BaSO_4$ coprecipitation for the preparation of alpha-spectrometric sources, *J. Radioanal. Nucl. Chem*. **223**

(1–2) (1997) 133–137.

103. M. Koide i K. W. Bruland, The electrodeposition and determination of radium by isotopic dilution in sea water and in sediments simultaneously with other natural radionuclides, *Anal. Chim. Acta* **75** (1975) 1–19.
104. G. J. Hancock i P. Martin, Determination of Ra in environmental samples by α-particle spectrometry, *Appl. Radiat. Isot.* **42** (1) (1991) 63–69.
105. K. Kehagia, C. Potiriadis, S. Bratakos, V. Koukouliou i G. Drikos, Determination of ^{226}Ra in urine samples by alpha spectrometry, *Radiat. Prot. Dosim*. **127** (1–4) (2007) 293–296.
106. T. F. Hamilton, V. M. McRae i J. D. Smith, Radium isotope determination by alpha-spectrometry after electrodeposition from solution with added platinum, *J. Radioanal. Nucl. Chem*. **177** (2) (1994) 365–371.
107. D. Roman, Electrodeposition of radium on stainless steel from aqueous solutions, *Int. J. Appl. Radiat. Isot*. **35** (10) (1984) 990–992.
108. S. A. Short, Measurement of all radium isotopes at environmental levels on a single electrodeposited source, *Nucl. Instrum. Methods B* **17** (1986) 540–544.
109. J. S. Alvarado, K. A. Orlandini i M. D. Erickson, Rapid determination of radium isotopes by alpha spectrometry, *J. Radioanal. Nucl. Chem*. **194** (1) (1995) 163–172.
110. L. Benedik, Evaluation of procedures for ^{226}Ra determination in samples with high barium concentration by α-particle spectrometry, *Appl. Radiat. Isot.* **109** (2016) 210–213.
111. K. A. Orlandini, J. S. Gaffney i N. A. Marley, An improved technique for the rapid assay of radium isotopes in water, *Radiochim. Acta* **55** (1991) 205–207.
112. C. H. Chong i M. D. Prisc, Spontaneous deposition of polonium-210 from chloride solution, *Nucl. Appl. Technol*. **9** (5) (1970) 667–672.
113. B. Skwarzec, D. I. Strumińska i A. Boryło, The radionuclides ^{234}U, ^{238}U and ^{210}Po in drinking water in Gdańsk agglomeration (Poland), *J. Radioanal. Nucl. Chem*. **250** (2) (2001) 315–318.
114. P. Vreček, L. Benedik i B. Pihlar, Determination of ^{210}Pb and ^{210}Po in sediment and soil leachates and in biological materials using a Sr-resin column and evaluation of column reuse, *Appl. Radiat. Isot.* **60** (2004) 717–723.
115. F. Henricsson, Y. Ranebo, E. Holm i P. Roos, Aspects on the analysis of ^{210}Po, *J. Environ. Radioactiv*. **102** (2011) 415–419.
116. P. E. Figgins, *The Radiochemistry of Polonium*, National Academy of Sciences, National Research Council, Nuclear Science Series, Vol. 3037, SAD, 1961.
117. K. Murray Matthews, C.-K. Kim i P. Martin, Determination of ^{210}Po in environmental materials: A review of analytical methodology, *Appl. Radiat. Isot.* **65** (2007) 267–279.
118. J. D. Smith i T. F. Hamilton, Improved technique for recovery and measurement of polonium-210

from environmental materials, *Anal. Chim. Acta* **160** (1984) 69–77.

119. A. W. Rogers, *Techniques of Autoradiography*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1967.
120. Eichrom Technologies, Inc., Analytical Procedures, *Uranium and Thorium in Water*, ACW01, Rev. 1.7, 2001.
121. M. Mola, M. Palomo, A. Peñalver, F. Borrull i C. Aguilar, Comparative study of different analytical methods for the determination of ^{238}U, ^{234}U, ^{235}U, ^{230}Th and ^{232}Th in NORM samples (Southern Catalonia), *J. Environ. Radioactiv*. **115** (2013) 207–213.

§ 8. DODATAK

Prilog 1.

8.1. Određivanje izotopa uranija u uzorcima voda i sedimenata

8.1.1. Standardi, otopine i reagensi

- Standardna otopina ^{232}U u 1 mol dm^{-3} HNO_3, Eckert & Ziegler, Analytics (SAD), a = (3799 ± 190) Bq g^{-1} (k = 2) (76225-482, referentni datum 30. 11. 2007.)
- Radna otopina ^{232}U (u 1 mol dm^{-3} HNO_3), a = (0,3163 ± 0,0158) Bq g^{-1} (k = 2)
- Koncentrirana HNO_3 (w = 65 %)
- Vodena otopina $FeCl_3$ (γ = 5 mg cm^{-3})
- Koncentrirana otopina NH_3 (w = 25 %)
- 1 mol dm^{-3} i 3 mol dm^{-3} HNO_3
- 1 mol dm^{-3} i 9 mol dm^{-3} HCl
- 5 mol dm^{-3} HCl/0,05 mol dm^{-3} $H_2C_2O_4$
- Koncentrirana otopina H_2O_2 (w = 30 %)
- 15 % otopina $TiCl_3$
- Koncentrirana HF (w = 48 %)
- Vodena otopina Nd^{3+} nosača (γ = 0,5 mg cm^{-3}) u 1 mol dm^{-3} HCl
- Vodena otopina NdF_3 (γ = 10 μg cm^{-3}) pripremljena iz otopine Nd^{3+} nosača i HF
- 0,58 mol dm^{-3} HF
- Etanol (w = 80 %)
- Otopine elektrolita za elektrodepoziciju
  - 0,2 mol dm^{-3} $(NH_4)_2SO_4$/0,05 mol dm^{-3} $(NH_3OH)_2SO_4$/0,1 mol dm^{-3} $(NH_4)_2C_2O_4$
  - 0,5 mol dm^{-3} $(NH_4)_2C_2O_4$/0,3 mol dm^{-3} HCl
  - 0,3 mol dm^{-3} Na_2SO_4
- UTEVA ekstrakcijsko-kromatografska smola (Eichrom Technologies, LLC, SAD)

8.1.2. Oprema

- Plastične kolone za kromatografiju (Biorad, SAD) – ukupne visine 9 cm, aktivnog volumena 2 cm^3, s rezervoarom volumena 10 cm^3
- Ćelija za elektrodepoziciju uz popratnu opremu kao što je prikazano u potpoglavlju 3.2
- Sustav za vakuumsku filtraciju – Erlenmeyerova tikvica za odsisavanje (100 cm^3), polisulfidni ljevak za filtraciju (50 cm^3) s postoljem promjera 25 mm
- Polipropilenski membranski filteri (φ = 25 mm, veličine pora 0,1 μm)
- Vakuumska pumpa

8.1.3. Pretpriprema uzoraka voda i vodenih otopina

Uzorak vode zakiseli se koncentriranom dušičnom kiselinom (3 mL/L uzorka), homogenizira te mu se doda poznata aktivnost radioaktivnog obilježivača ^{232}U za praćenje iskorištenja radiokemijskog postupka. Uzorak se dobro promiješa kako bi se postigla ravnoteža dodanog obilježivača s analitom. Dodavanjem 2 cm^3 otopine $FeCl_3$ (γ = 5 mg cm^{-3}) te zaluživanjem s koncentriranom otopinom amonijaka (pH = 9) taloži se $Fe(OH)_3$. Otopinu je potrebno miješati najmanje 3 sata za potpuno sutaloženje uranija. Uzorak se ostavi stajati preko noći. Supernatant se dekantira i baci, a talog ispire i centrifugira do neutralnog pH. Dobiveni talog se otopi u malom volumenu 3 mol dm^{-3} HNO_3.

Napomena: ukoliko se analizira manji volumen uzorka (< 0,1 L) tada ga je dovoljno upariti do suha bez taloženja hidroksida, a suhi otparni ostatak otopiti u malom volumenu 3 mol dm^{-3} HNO_3.

8.1.4. Pretpriprema uzoraka sedimenata

Uzorak sedimenta se suši do konstantne mase na 105 °C, a zatim tijekom 20 h žari na 550 °C za uklanjanje organske tvari. Uzorku (1–2 g) se potom doda poznata aktivnost obilježivača ^{232}U, nakon čega se razara u smjesi HNO_3, HF i $HClO_4$ na grijaćoj ploči ili alkalnom fuzijom s litijevim boratom. Nakon potpunog razaranja uzorka otparni ostatak se otopi u 3 mol dm^{-3} HNO_3 nakon čega slijedi odjeljivanje na UTEVA ekstrakcijsko-kromatografskoj smoli.

8.1.5. Odjeljivanje na UTEVA ekstrakcijsko-kromatografskoj smoli

Plastičnu kolonu punjenu s približno 0,5 g UTEVA ekstrakcijsko-kromatografske smole (V = 2 cm^3) potrebno je kondicionirati prije nanošenja uzorka ispiranjem s 10 cm^3 deionizirane vode, 5 cm^3 1 mol dm^{-3} HNO_3 i 5 cm^3 3 mol dm^{-3} HNO_3. Uzorak pripremljen u 3 mol dm^{-3} HNO_3 se kvantitativno prenese na kolonu koja se potom ispire s 20 cm^3 3 mol dm^{-3} HNO_3 (za uklanjanje izotopa Pu, Am i Po), 5 cm^3 9 mol dm^{-3} HCl (za prevođenje u kloridni oblik) te 25 cm^3 otopine 5 mol dm^{-3} HCl/0,05 mol dm^{-3} $H_2C_2O_4$ (za uklanjanje Np, Th i Fe, što je posebno važno kod pripreme izvora elektrodepozicijom jer Fe jako interferira tijekom taloženja aktinoida na površini katode). Uranij se eluira s kolone propuštanjem 15 cm^3 1 mol dm^{-3} HCl (u čašu ukoliko se izvor priprema elektrodepozicijom, odnosno u epruvetu za centrifugiranje ukoliko se izvor priprema mikro-koprecipitacijom).

8.1.6. Priprema izvora elektrodepozicijom

Eluat se upari do suha, otopi u koncentriranoj HNO_3, uz dodatak nekoliko kapi H_2O_2 (za uklanjanje organskih spojeva ispranih s kromatografske smole tijekom eluiranja) i upari do suha. Otparni ostatak otopi se u željenom elektrolitu i kvantitativno prenese u ćeliju tako da ukupni volumen bude 10 cm^3. Ćelija s uzorkom se zatvori, spoji se strujni krug i propušta električna struja određene jakosti maksimalno 2 h, ovisno o korištenom elektrolitu (tablica 4.14). Jednu minutu prije kraja u ćeliju se doda 1 cm^3 koncentrirane otopine amonijaka nakon čega se zaustavi protok struje, rastavi ćelija, katoda ispere deioniziranom vodom i etanolom u koje je dodano nekoliko kapi koncentrirane otopine NH_3 te osuši na grijaćoj ploči na 500 °C.

8.1.7. Priprema izvora mikro-koprecipitacijom

Otopini uranija doda se 0,1 cm^3 otopine Nd^{3+} nosača (γ = 0,5 mg cm^{-3}), 1 cm^3 otopine $TiCl_3$ te 1 cm^3 koncentrirane HF. Otopina se dobro promiješa i ostavi stajati 30 min u ledenoj kupelji. Polipropilenski membranski filter (0,1 μm) postavljen na lijevak za vakuumsku filtraciju se navlaži etanolom te ispere s 10 cm^3 deionizirane vode i 10 cm^3 otopine NdF_3 supstrata (γ = 10 μg cm^{-3}). Uzorak se profiltrira, ispere s 0,58 mol dm^{-3} HF i deioniziranom vodom. Tako pripremljeni izvor se osuši pod IR-lampom te pričvrsti na aluminijski disk.

8.1.8. Izračun koncentracija aktivnosti/masenih aktivnosti izotopa uranija

Za određivanje koncentracija aktivnosti uranijevih izotopa koristi se sljedeća jednadžba:

$$a_{^{234,238}\mathrm{U}} = \frac{P_{^{234,238}\mathrm{U}} \cdot \mathrm{m}_{^{232}\mathrm{U}} \cdot a_{^{232}\mathrm{U}}}{P_{^{232}\mathrm{U}} \cdot V_{\mathrm{uz}}} \tag{8.1}$$

pri čemu je

$a_{^{234,238}\mathrm{U}}$ – koncentracija aktivnosti izotopa ^{234}U, odnosno ^{238}U u uzorku (Bq L^{-1})

$P_{^{234,238}\mathrm{U}}$ – neto površina pika izotopa ^{234}U, odnosno ^{238}U

$a_{^{232}\mathrm{U}}$ – masena aktivnost radne otopine ^{232}U dodana uzorku (Bq g^{-1})

$m_{^{232}\mathrm{U}}$ – masa dodane otopine ^{232}U (g)

$P_{^{232}\mathrm{U}}$ – neto površina pika izotopa ^{232}U

V_{uz} – volumen uzorka (L).

Pritom se kod određivanja masene aktivnosti uranijevih izotopa (u slučaju krutih uzoraka) u jednadžbi (8.1) član V_{uz} zamjenjuje s m_{uz}, što odgovara masi uzorka izraženoj u g, a analogno tome se i $a_{^{234,238}\mathrm{U}}$ izražava kao masena aktivnost izotopa, u Bq g^{-1}.

Mjerna nesigurnost rezultata računa se prema sljedećoj relaciji:

$$u(a_{^{234,238}\mathrm{U}}) = a_{^{234,238}\mathrm{U}} \sqrt{\left(\frac{u(P_{^{232}\mathrm{U}})}{P_{^{232}\mathrm{U}}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{^{232}\mathrm{U}})}{m_{^{232}\mathrm{U}}}\right)^2 + \left(\frac{u(a_{^{232}\mathrm{U}})}{a_{^{232}\mathrm{U}}}\right)^2 + \left(\frac{u(P_{^{234,238}\mathrm{U}})}{P_{^{234,238}\mathrm{U}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\mathrm{uz}})}{V_{\mathrm{uz}}}\right)^2} \tag{8.2}$$

pri čemu je standardna nesigurnost površine pika za danu energiju (radionuklid) određena softverski, standardna nesigurnost određivanja mase dana je izrazom (3.7), a nesigurnost određivanja volumena (uz pretpostavku trokutaste vjerojatnosne razdiobe) relacijom:

$$u(V) = \frac{a}{\sqrt{6}} \tag{8.3}$$

U danom izrazu (8.3) parametar a odgovara deklariranoj nesigurnosti volumena korištenog volumetrijskog posuđa (prema specifikaciji proizvođača).

Ukoliko se u uzorku određuje masena aktivnost tada se članovi V_{uz} i $u(V_{\mathrm{uz}})$ u izrazu (8.2) zamjenjuju s m_{uz} i $u(m_{\mathrm{uz}})$, pri čemu $u(m_{\mathrm{uz}})$ odgovara izrazu danom u jednadžbi (3.7).

Proširena sastavljena standarda nesigurnost koncentracije aktivnosti pojedinog izotopa određena je množenjem s obuhvatnim faktorom (k = 2) što odgovara 95 % vjerojatnosti, prema relaciji danoj u jednadžbi (3.9).

Dobivena koncentracija aktivnosti (masena aktivnost) korigira se na referentni datum uzorka prema jednadžbi:

$$a_0 = a_t e^{\lambda t} \tag{8.4}$$

pri čemu je a_0 koncentracija aktivnosti (odnosno masena aktivnost) danog radionuklida u uzorku na referentni datum uzorka, λ konstanta radioaktivnog raspada za dani radionuklid izražena u d^{-1}, a t vrijeme proteklo od referentnog datuma uzorka do datuma mjerenja.

Prilog 2.

8.2. Određivanje izotopa plutonija, americija i kirija u uzorcima voda

8.2.1. Standardi, kemikalije i reagensi

- Standardna otopina ^{242}Pu u 3,2 mol dm^{-3} HNO_3, National Institute of Standards and Technology (NIST), a = (26,77 ± 0,18) Bq g^{-1} (k = 2) (4334I, referentni datum 1. 1. 2010.)
- Standardna otopina ^{243}Am u 1 mol dm^{-3} HCl, Eckert & Ziegler, Analytics (SAD), a = (390,3285 ± 14,4422) Bq g^{-1} (k = 2) (82708–482, referenti datum 2. 7. 2010.)
- Radna otopina ^{242}Pu (u 3,2 mol dm^{-3} HNO_3), a = (0,5425 ± 0,0049) Bq g^{-1} (k = 2)
- Radna otopina ^{243}Am (u 1 mol dm^{-3} HCl), a = (0,5142 ± 0,0091) Bq g^{-1} (k = 2)
- 3,2 mol dm^{-3} $(NH_4)_2HPO_4$
- 1,25 mol dm^{-3} $Ca(NO_3)_2$
- Koncentrirana otopina NH_3 (w = 25 %)
- Koncentrirana HNO_3 (w = 65 %)
- Koncentrirana otopina H_2O_2 (w = 30 %)
- 1 mol dm^{-3} i 2 mol dm^{-3} HNO_3
- 4 mol dm^{-3} i 9 mol dm^{-3} HCl
- 9 mol dm^{-3} HCl/0,1 mol dm^{-3} NH_4I
- 1,25 mol dm^{-3} $FeCl_2$
- 1 mol dm^{-3} NH_3OHCl
- 0,1 mol dm^{-3} i 1 mol dm^{-3} $NaNO_2$
- $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$
- Koncentrirana HF (w = 48 %)
- Vodena otopina Nd^{3+} nosača (γ = 0,5 mg cm^{-3}) u 1 mol dm^{-3} HCl
- $NaNO_2$
- Etanol (w = 80 %)
- 0,58 mol dm^{-3} HF
- Otopine elektrolita za elektrodepoziciju
  - 0,2 mol dm^{-3} $(NH_4)_2SO_4$/0,05 mol dm^{-3} $(NH_3OH)_2SO_4$/0,1 mol dm^{-3} $(NH_4)_2C_2O_4$
  - 0,5 mol dm^{-3} $(NH_4)_2C_2O_4$/0,3 mol dm^{-3} HCl
  - 0,3 mol dm^{-3} Na_2SO_4
- TEVA i TRU ekstrakcijsko-kromatografske smole (Eichrom Technologies, LLC, SAD)

- Dodatna oprema (navedena u Prilogu 1, potpoglavlje 8.1.2.)

8.2.2. Pretpriprema uzoraka

Određeni volumen uzorka vode se homogenizira te mu se doda odgovarajuća aktivnost radioaktivnog obilježivača ^{242}Pu (za praćenje iskorištenja radiokemijskog postupka određivanja izotopa ^{239}Pu) te ^{243}Am (za praćenje iskorištenja radiokemijskog postupka određivanja izotopa ^{241}Am i ^{244}Cm) uz kontinuirano miješanje da se postigne ravnoteža između analita i dodanih obilježivača. Homogeniziranom uzorku se doda 0,5 cm^3 otopine 1,25 mol dm^{-3} $Ca(NO_3)_2$, zagrije do vrenja te doda 0,2 cm^3 otopine 3,2 mol dm^{-3} $(NH_4)_2HPO_4$. Otopina se zaluži dodatkom koncentrirane otopine amonijaka (pH = 9) pri čemu dolazi do taloženja $Ca_3(PO_4)_2$. Suspenzija se miješa najmanje sat vremena te ostavi stajati preko noći. Supernatant se oddekantira i baci, a preostali talog centrifugira, ispire do neutralnog te otopi u malom volumenu 2 mol dm^{-3} HNO_3. Prije kemijskog odjeljivanja analita potrebno je podesiti oksidacijska stanja plutonija. Zato se dobivenoj otopini dodaje 50 μL svježe pripremljene otopine 1,25 mol dm^{-3} $FeCl_2$ za redukciju Pu(VI) do Pu(III), otopina dobro promiješa i ostavi stajati najmanje 5 minuta. Zatim se doda 0,1 cm^3 otopine 1 mol dm^{-3} NH_3OHCl, dobro promiješa i ponovno ostavi stajati najmanje 5 minuta. Naposljetku se doda 0,1 cm^3 otopine 1 mol dm^{-3} $NaNO_2$ za oksidaciju Pu(III) do Pu(IV), dobro promiješa i ostavi stajati još 5 minuta.

Napomena: Ukoliko se analizira manji volumen uzorka (< 0,1 L) tada ga je dovoljno upariti do suha bez taloženja fosfata, a suhi otparni ostatak otopiti u malom volumenu 2 mol dm^{-3} HNO_3, nakon čega slijedi podešavanje oksidacijskih stanja plutonija kao što je opisano.

8.2.3. Odjeljivanje plutonija, americija i kirija na TEVA-TRU ekstrakcijsko-kromatografskim smolama

Plastične kolone, punjene s približno 0,5 g TEVA i TRU ekstrakcijsko-kromatografskih smola svaka (V = 2 cm^3) se kondicioniraju ispiranjem s 10 cm^3 deionizirane vode, 5 cm^3 otopine 1 mol dm^{-3} HNO_3 te 10 cm^3 otopine 2 mol dm^{-3} HNO_3. Prije nanošenja uzorka postavljaju se jedna iznad druge (kolona punjena TEVA smolom iznad kolone punjene TRU smolom). Uzorak se kvantitativno prenese na prvu kolonu te ispere s 20 cm^3 2 mol dm^{-3} HNO_3 pri čemu Pu zaostaje na TEVA smoli, dok se Am i Cm ne vežu i eluiraju na TRU smolu. Kolone se potom razdvajaju za daljnju obradu.

TEVA kolona se prevodi u kloridni oblik ispiranjem s 20 cm^3 9 mol dm^{-3} HCl, a Pu eluira propuštanjem 20 cm^3 svježe pripremljene otopine sastava 9 mol dm^{-3} HCl/0,1 mol dm^{-3}

NH_4I (za redukciju Pu(IV) u Pu(III)). Pri takvim uvjetima Np (ukoliko je prisutan u uzorku) zaostaje na koloni. Eluat se upari do suha, otopi u koncentriranoj otopini HNO_3 uz dodatak nekoliko kapi H_2O_2 (za uklanjanje organskih spojeva ispranih s kromatografske smole eluiranjem te za uklanjanje joda) i ponovno upari do suha, nakon čega slijedi priprema alfa-izvora.

TRU kolona, na kojoj su vezani izotopi americija i kirija, ispire se s 5 cm^3 2 mol dm^{-3} HNO_3 u koju se doda 0,1 cm^3 0,1 mol dm^{-3} $NaNO_2$ (za uklanjanje mogućih tragova zaostalog plutonija). Americij i kirij se potom eluiraju s kolone ispiranjem s 3 cm^3 9 mol dm^{-3} HCl (za prevođenje u kloridni oblik) te 20 cm^3 4 mol dm^{-3} HCl. Eluat se upari do suha, otopi u koncentriranoj otopini HNO_3 uz dodatak nekoliko kapi H_2O_2 (za uklanjanje organskih spojeva ispranih s kromatografske smole eluiranjem) i ponovno upari do suha nakon čega slijedi priprema alfa-izvora.

8.2.4. Odjeljivanje plutonija, americija i kirija pomoću ionsko-izmjenjivačke i ekstrakcijske kromatografije

Kromatografska kolona (φ = 1 cm) punjena s Dowex 1×8 anionsko-izmjenjivačkom smolom (h = (8–10) cm) kondicionira se propuštanjem 50 cm^3 1 mol dm^{-3} HNO_3 te 50 cm^3 8 mol dm^{-3} HNO_3. Uzorak se kvantitativno prenese na kolonu te ispere s 50 cm^3 8 mol dm^{-3} HNO_3. Americij i kirij, a jednim dijelom i uranij, se u tom mediju ne vežu na anionski izmjenjivač, dok se Pu(IV) i Np(IV) vežu kao $Pu(NO_3)_6^{2-}$ i $Np(NO_3)_6^{2-}$ kompleksni spojevi. Eluat 8 mol dm^{-3} HNO_3 se sačuva za daljnje odjeljivanje americija i kirija. Kolona se zatim ispere s 50 cm^3 9 mol dm^{-3} HCl (za uklanjanje Th), a plutonij eluira s 50 cm^3 9 mol dm^{-3} HCl/0,1 mol dm^{-3} NH_4I (jod selektivno reducira Pu(IV) u Pu(III), koji se u tom oksidacijskom stanju ne veže na anionski izmjenjivač, dok Np(IV) zaostaje na koloni). Eluat plutonija se upari do suha, otopi u koncentriranoj otopini HNO_3 uz dodatak nekoliko kapi H_2O_2 (za uklanjanje joda i organskih spojeva ispranih s kolone) i ponovno upari do suha nakon čega slijedi priprema alfa-izvora.

Otopina americija i kirija (8 mol dm^{-3} HNO_3) se upari do suha, a otparni ostatak otopi u 2 mol dm^{-3} HNO_3 te prenese na UTEVA-TRU ekstrakcijsko-kromatografske smole postavljene jedna iznad druge (i prethodno kondicionirane s 10 cm^3 2 mol dm^{-3} HNO_3). Uzorak se kvantitativno prenese na prvu kolonu (UTEVA) te ispere s 20 cm^3 2 mol dm^{-3} HNO_3. Kolone se potom odijele, i TRU kolona (na koju su vezani Am i Cm) ispere s 5 cm^3 2 mol dm^{-3} HNO_3/0,1 mol dm^{-3} $NaNO_2$ (za oksidaciju mogućih tragova plutonija do Pu(IV)). Izotopi americija i kirija se potom eluiraju s TRU kolone s 3 cm^3 9 mol dm^{-3} HCl i 20 cm^3 4 mol dm^{-3}

HCl. Eluat se upari do suha, otopi u koncentriranoj otopini HNO_3/H_2O_2 (za uklanjanje organskih spojeva ispranih s kolone) i ponovno upari do suha nakon čega slijedi priprema alfa-izvora.

8.2.5. Priprema izvora elektrodepozicijom

Otparnim ostacima plutonija, odnosno smjese americija i kirija, doda se 2 cm^3 željenog elektrolita za elektrodepoziciju i kvantitativno se prenesu u ćeliju tako da ukupni volumen bude 10 cm^3. Ćelija s uzorkom se zatvori, spoji se strujni krug i propušta električna struja određene jakosti maksimalno 2 sata, ovisno o korištenom elektrolitu (tablica 4.14). Jednu minutu prije kraja u ćeliju se doda 1 cm^3 koncentrirane otopine amonijaka nakon čega se zaustavi protok struje, rastavi ćelija, katoda ispere deioniziranom vodom i etanolom u koje je dodano nekoliko kapi koncentrirane otopine NH_3 te osuši na grijaćoj ploči na 500 °C (tablica 4.14).

8.2.6. Priprema izvora mikro-koprecipitacijom

Otparni ostatak Pu otopi se u 5 cm^3 1 mol dm^{-3} HNO_3 i kvantitativno prenese u epruvetu za centrifugiranje. Otopini uzorka se doda 0,1 g $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (za redukciju Pu(IV) u Pu(III)), 0,1 cm^3 nosača Nd^{3+} (γ = 0,5 mg cm^{-3}), 0,25 g $NaNO_2$ (za oksidaciju do Pu(IV)) te 4 cm^3 koncentrirane HF. Dobivena otopina ostavi se stajati u ledenoj kupelji 30 minuta. Polipropilenski membranski filter (0,1 μm) postavljen na lijevak za vakuumsku filtraciju navlaži se etanolom te ispere s 10 cm^3 deionizirane vode. Uzorak se profiltrira te ispere 0,58 mol dm^{-3} HF i deioniziranom vodom. Tako pripremljen izvor se osuši pod IR-lampom te pričvrsti na aluminijski disk.

Otparni ostatak Am i Cm otopi se u 5 cm^3 1 mol dm^{-3} HNO_3 te kvantitativno prenese u epruvetu za centrifugiranje. Otopini uzorka doda se 0,1 cm^3 nosača Nd^{3+} (γ = 0,5 mg cm^{-3}) te 4 cm^3 koncentrirane HF. Dobivena otopina ostavi se stajati u ledenoj kupelji 30 minuta nakon čega se izvor priprema na način prethodno opisan za plutonij.

8.2.7. Izračun masenih aktivnosti izotopa plutonija, americija i kirija

Masene aktivnosti izotopa ^{239}Pu, ^{241}Am i ^{244}Cm određuju se prema sljedećim jednadžbama:

$$a_{^{239}\mathrm{Pu}} = \frac{P_{^{239}\mathrm{Pu}} \cdot m_{^{242}\mathrm{Pu}} \cdot a_{^{242}\mathrm{Pu}}}{P_{^{242}\mathrm{Pu}} \cdot m_{\mathrm{uz}}} \tag{8.5}$$

$$a_{^{241}\mathrm{Am},^{244}\mathrm{Cm}} = \frac{P_{^{241}\mathrm{Am},^{244}\mathrm{Cm}} \cdot \mathrm{m}_{^{243}\mathrm{Am}} \cdot a_{^{243}\mathrm{Am}}}{P_{^{243}\mathrm{Am}} \cdot m_{\mathrm{uz}}} \tag{8.6}$$

pri čemu je

$a_{^{239}\mathrm{Pu}}$ – masena aktivnost ^{239}Pu u uzorku (Bq g^{-1})

$a_{^{241}\mathrm{Am},^{244}\mathrm{Cm}}$ – masena aktivnost ^{241}Am, odnosno ^{244}Cm u uzorku (Bq g^{-1})

$P_{^{239}\mathrm{Pu}}$ – neto površina pika izotopa ^{239}Pu

$P_{^{241}\mathrm{Am},^{244}\mathrm{Cm}}$ – neto površina pika izotopa ^{241}Am, odnosno ^{244}Cm

$a_{^{242}\mathrm{Pu}}$ – masena aktivnost radne otopine ^{242}Pu dodana uzorku (Bq g^{-1})

$a_{^{243}\mathrm{Am}}$ – masena aktivnost radne otopine ^{243}Am dodana uzorku (Bq g^{-1})

$m_{^{242}\mathrm{Pu}}$ – masa dodane otopine ^{242}Pu (g)

$m_{^{243}\mathrm{Am}}$ – masa dodane otopine ^{243}Am (g)

$P_{^{242}\mathrm{Pu}}$ – neto površina pika izotopa ^{242}Pu

$P_{^{243}\mathrm{Am}}$ – neto površina pika izotopa ^{243}Am

m_{uz} – masa uzorka (g).

Mjerne nesigurnosti rezultata računaju se prema sljedećim relacijama:

$$u(a_{^{239}\mathrm{Pu}}) = a_{^{239}\mathrm{Pu}} \sqrt{\left(\frac{u(P_{^{242}\mathrm{Pu}})}{P_{^{242}\mathrm{Pu}}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{^{242}\mathrm{Pu}})}{m_{^{242}\mathrm{Pu}}}\right)^2 + \left(\frac{u(a_{^{242}\mathrm{Pu}})}{a_{^{242}\mathrm{Pu}}}\right)^2 + \left(\frac{u(P_{^{239}\mathrm{Pu}})}{P_{^{239}\mathrm{Pu}}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{\mathrm{uz}})}{m_{\mathrm{uz}}}\right)^2} \tag{8.7}$$

$$u\left(a_{^{241}\mathrm{Am},^{244}\mathrm{Cm}}\right) = a_{^{241}\mathrm{Am},^{244}\mathrm{Cm}} \sqrt{\left(\frac{u(\mathrm{P}_{^{243}\mathrm{Am}})}{P_{^{243}\mathrm{Am}}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{^{243}\mathrm{Am}})}{m_{^{243}\mathrm{Am}}}\right)^2 + \left(\frac{u(a_{^{243}\mathrm{Am}})}{a_{^{24}3\mathrm{Am}}}\right)^2 + \left(\frac{u\left(P_{^{241}\mathrm{Am},^{244}\mathrm{Cm}}\right)}{P_{^{241}\mathrm{Am},^{244}\mathrm{Cm}}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{\mathrm{uz}})}{m_{\mathrm{uz}}}\right)^2} \tag{8.8}$$

Pritom su izrazi za standardne mjerne nesigurnosti određivanja masa dani izrazom (3.7), a nesigurnosti površina pikova pojedinih energija (radionuklida) određene softverski prilikom obrade spektara. Proširena sastavljena standarda nesigurnost određena je množenjem s obuhvatnim faktorom (k = 2) što odgovara 95 % vjerojatnosti, prema relaciji danoj u jednadžbi (3.9). Izmjerene masene aktivnosti u uzorku korigiraju se na referentni datum uzorka prema relaciji danoj u izrazu (8.4).

§ 9. ŽIVOTOPIS

Matea Krmpotić (rođ. Rogić) rođena je 12. srpnja 1985. godine u Zagrebu, gdje je 2000. godine upisala XVIII. jezičnu gimnaziju, a maturirala 2004. godine. Iste godine upisala je Diplomski studij na Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Diplomirala je u travnju 2009. godine izradom diplomskog rada pod nazivom „Sinteza i identifikacija kompleksnih spojeva vanadija s *N*-saliciliden-3-hidroksi-2-aminopiridinom“ pri Zavodu za opću i anorgansku kemiju, pod mentorstvom prof. dr. sc. Marine Cindrić.

Po završetku studija zaposlila se kao znanstvena novakinja na Institutu „Ruđer Bošković“ te upisala doktorski studij kemije, smjer analitička kemija, također na Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Od srpnja 2009. do ožujka 2016. godine radila je kao znanstvena novakinja na znanstvenim i komercijalnim projektima u Laboratoriju za radioekologiju, pri Zavodu za istraživanje mora i okoliša Instituta „Ruđer Bošković“, a u periodu od siječnja 2013. do ožujka 2016. bila je imenovana i Zamjenicom Predstavnika za kvalitetu u laboratoriju.

Od ožujka 2016. do listopada 2017. godine radila je kao znanstvena novakinja na projektima u Laboratoriju za mjerenje niskih radioaktivnosti, pri Zavodu za eksperimentalnu fiziku Instituta „Ruđer Bošković“.

Od listopada 2017. do siječnja 2018. godine stažirala je u Međunarodnoj agenciji za atomsku energiju (IAEA) u *Radiometrics Laboratory, Environment Laboratories Division.*

Popis radova

Znanstveni radovi u časopisima

1. **M. Krmpotić**, M. Rožmarić i Lj. Benedik, Investigation of key factors in preparation of alpha sources by electrodeposition, *Appl. Radiat. Isot*. **136** (2018) 37–44.
2. **M. Krmpotić**, M. Rožmarić, B. Petrinec, T. Bituh, Ž. Fiket i L. Benedik, Radionuclide and major element analysis of thermal and mineral waters in Croatia with a related dose assessment, *Radiat. Prot. Dosim*. (2018). Rad prihvaćen za objavljivanje (DOI https://doi.org/10.1093/rpd/ncy010).
3. **M. Krmpotić**, M. Rožmarić i Lj. Benedik, Evaluation of several electrolyte mixture-cathode material combinations in electrodeposition of americium radioisotopes for alpha-spectrometric measurements, *Appl. Radiat. Isot*. **128** (2017) 158–164.
4. **M. Krmpotić**, M. Rožmarić i D. Barišić, Mussels (*Mytilus galloprovincialis*) as a bio-indicator species in radioactivity monitoring of Eastern Adriatic coastal waters. *J. Environ. Radioactiv.* **144** (2015) 47–51.
5. Ž. Fiket, M. Rožmarić, **M. Krmpotić** i L. Benedik, Levels of major and trace elements, including rare earth elements, and ^{238}U in Croatian tap waters. *Environ. Sci. Pollut. R.* **22** (9) (2015) 6789–6799.
6. Ž. Fiket, M. Rožmarić, **M. Krmpotić** i B. Petrinec, Trace and rare earth element geochemistry of Croatian thermal waters. *Int. J. Environ. Res.* **9** (2) (2015), 595–604.
7. M. Rožmarić, **M. Rogić**, L. Benedik, D. Barišić i P. Planinšek, Radiological characterization of tap waters in Croatia and the age dependent dose assessment. *Chemosphere* **111** (2014) 272–277.
8. M. Rožmarić, **M. Rogić**, L. Benedik, M. Štrok i D. Barišić, Seasonal and spatial variations of ^{210}Po and ^{210}Pb activity concentrations in *Mytilus galloprovincialis* from Croatian Adriatic coast of the Adriatic Sea. *Chemosphere* **93** (2013) 2063–2068.
9. M. Rožmarić, **M. Rogić**, L. Benedik i M. Štrok, Natural radionuclides in bottled drinking waters produced in Croatia and their contribution to radiation dose. *Sci. Total Environ.* **437** (15) (2012) 53–60.
10. M. Rožmarić, **M. Rogić**, L. Benedik, M. Štrok, D. Barišić i A. Gojmerac-Ivšić, ^{210}Po and ^{210}Pb activity concentrations in *Mytilus galloprovincialis* from Croatian Adriatic coast with

the related dose assessment to the coastal population. *Chemosphere* **87** (11) (2012) 1295–1300.

Radovi u zbornicima skupova

1. J. Barešić, J. Nikolov, N. Todorović, I. Krajcar Bronić, I. Stojković, B. Tenjović, **M. Krmpotić**, M. Tomić i D. Marić, Comparison of methods for determination of biogenic fraction in liquid fuels, XXIX Simpozijum Društva za zaštitu od zračenja Srbije i Crne Gore, Srebrno jezero, 2017., Zbornik radova, str. 529–536.
2. J. Nikolov, I. Krajcar Bronić, I. Stojković, N. Todorović, J. Barešić, **M. Krmpotić** i M. Tomić, Comparison of two different methods for determination of biogenic fraction in liquid fuels, 11. simpozij Hrvatskog društva za zaštitu od zračenja s međunarodnim sudjelovanjem, Osijek, 2017., Zbornik radova, str. 206–211.
3. **M. Rogić**, M. Rožmarić Mačefat, D. Barišić, L. Benedik i P. Planinšek, Koncentracije aktivnosti ^{210}Po i ^{210}Pb u dagnjama (*Mytilus galloprovincialis*) te procjena ukupne godišnje efektivne doze za priobalno stanovništvo Republike Hrvatske, 9. simpozij Hrvatskog društva za zaštitu od zračenja s međunarodnim sudjelovanjem, Krk, 2013., Zbornik radova, str. 229–234.
4. M. Rožmarić Mačefat, **M. Rogić**, D. Barišić, Lj. Benedik i M. Štrok, Sustavno praćenje radioaktivnosti priobalnih voda Jadrana korištenjem dagnji (*Mytilus galloprovincialis*) kao bioindikatora, 9. simpozij Hrvatskog društva za zaštitu od zračenja s međunarodnim sudjelovanjem, Krk, 2013., Zbornik radova, str. 361–366.
5. **M. Rogić**, Lj. Benedik, M. Rožmarić Mačefat i M. Štrok, Određivanje ^{210}Pb i ^{210}Po u vodama za piće dostupnim na hrvatskom tržištu, 8. simpozij Hrvatskog društva za zaštitu od zračenja s međunarodnim sudjelovanjem, Krk, 2011., Zbornik radova, str. 393–398.
6. M. Rožmarić Mačefat, Lj. Benedik, **M. Rogić** i D. Barišić, Određivanje prirodnih alfa radionuklida u komercijalno dostupnoj pitkoj i mineralnoj vodi, 8. simpozij Hrvatskog društva za zaštitu od zračenja s međunarodnim sudjelovanjem, Krk, 2011., Zbornik radova, str. 399–404.
7. M. Rožmarić Mačefat, D. Barišić, **M. Rogić**, L. Svečnjak, M. Nodilo, D. Bubalo, M. Popijač i N. Kezić, Aktivnosti ^{137}Cs u kestenovom medu iz sjeverozapadne Hrvatske dva desetljeća nakon akcidenta u Černobilu, 8. simpozij Hrvatskog društva za zaštitu od zračenja s međunarodnim sudjelovanjem, Krk, 2011., Zbornik radova, str. 449–454.

Saželi u zbornicima skupova

1. **M. Krmpotić**, M. Rožmarić, B. Petrinec, T. Bituh, L. Benedik i Ž. Fiket, Comprehensive radionuclide analysis and dose assessment of thermal and mineral waters in Croatia. 14th International Congress of the International Radiation Protection Association (IRPA), Cape Town, 2016, Book of Abstracts.
2. M. Rožmarić, S. Zagorec, **M. Rogić** i A. Gojmerac Ivšić, Određivanje metalnih iona i radionuklida u gaziranim pićima, XXIII Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Osijek, 2013., Knjiga sažetaka, str. 79.
3. V. Bermanec, I. Lovrenčić Mikelić, L. Palinkaš, **M. Rogić** i D. Barišić, Preliminary results of gamma-spectrometric study of soils from Island of Brusnik, 4. Hrvatski geološki kongres s međunarodnim sudjelovanjem, Šibenik, 2010., Knjiga sažetaka, str. 360–361.
4. M. Rubčić, M. Cindrić i **M. Rogić**, Synthesis and characterization of vanadium(V) complexes with *ONO* Schiff base, XXI Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Trogir, 2009., Knjiga sažetaka, str. 210.

Diplomski rad

1. **M. Rogić**, Sinteza i identifikacija kompleksnih spojeva vanadija s *N*-saliciliden-3-hidroksi-2-aminopiridinom, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2009.