

*PREPARASI SASARAN RODIUM SECARA ELEKTROPLATING UNTUK PEMBUATAN ^{103}Pd DENGAN IRADIASI PROTON DI SIKLOTRON

Trimurni*, Saifudin N.*, Sabariman**, Daya Agung*, Dicky T. J*.

ABSTRAK

PREPARASI SASARAN RODIUM SECARA ELEKTROPLATING UNTUK PEMBUATAN ^{103}Pd DENGAN IRADIASI PROTON DI SIKLOTRON. Brakiterapi adalah teknologi nuklir terkini yang dimanfaatkan antara lain untuk terapi kanker prostat. Salah satu jenis radioisotop untuk brakiterapi adalah ^{103}Pd yang dibuat dari rodium (^{103}Rh) diiradiasi dengan proton pada 22 MeV. Bahan sasaran padat dan tipis dengan ketebalan antara 100 - 300 μm pada umumnya disiapkan dengan cara elektroplating menggunakan larutan elektrolit yang sesuai. Dalam percobaan ini, bahan sasaran Rh disiapkan menggunakan larutan elektrolit $\text{Rh}(\text{SO}_4)_2$ dengan variasi kuat arus 100 dan 200 mA. Pengaruh penggunaan bahan aditif $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ diamati dengan SEM untuk menentukan kondisi elektroplating yang menghasilkan kualitas deposit terbaik. Diperoleh hasil bahwa elektroplating dengan arus 100 mA dan penambahan 0,2 % (b/v) $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ ke dalam larutan elektrolit menghasilkan deposit yang halus, rata dan sifat-sifat mekanis yang lebih baik, dengan ketebalan sebesar 12 μm . Hasil ini sesuai dengan perhitungan teoritis yang menghasilkan ketebalan sebesar 10 μm .

ABSTRACT

PREPARATION OF RHODIUM TARGET BY ELECTROPLATING FOR ^{103}Pd PRODUCTION BY IRRADIATION IN CYCLOTRON. Brachytherapy is a recent nuclear technique in the treatment of prostate cancer. One of radioisotope for this purpose is ^{103}Pd that is produced by proton irradiation of rhodium (^{103}Rh) at 22 MeV. Thin and solid target material with 100 to 300 μm thickness is generally prepared by electroplating from an appropriate electrolyte. In this experiment, rhodium target was prepared by electroplating using $\text{Rh}(\text{SO}_4)_2$ solution and a d.c. current of 100 and 200 mA. The influence of using $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ additive was observed by SEM to determine an optimum electroplating condition that yields the best quality deposit. It was observed that electroplating at 100 mA using 2 g/40 mL $\text{Rh}(\text{SO}_4)_2$ electrolyte solution containing 0.2 % (b/v) $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ as an additive produced smooth and homogenous 12 μm deposit thickness is in accordance with the theoretical calculation of 10 μm .

* Pusat Pengembangan Radioisotop dan Radiofarmaka, Batan

** Pusat Penelitian Metalurgi, LIPI

PENDAHULUAN

Sejalan dengan penerapan teknologi dalam dunia kedokteran, pemanfaatan teknologi nuklir untuk terapi penyakit kanker khususnya kanker prostat menjadi sangat penting. Radioisotop yang biasa digunakan dalam bentuk "seed" brakiterapi adalah radioisotop ^{103}Pd , ^{198}Au , ^{222}Rn dan ^{125}I [1]. Kelebihan ^{103}Pd dari tiga radioisotop yang lain adalah energi β^- yang dipancarkan cukup rendah (367 keV) dan mempunyai waktu paruh pendek (16,99 hari).

Produksi ^{103}Pd bisa dilakukan baik dengan iradiasi proton menggunakan siklotron maupun dengan iradiasi neutron termal dalam reaktor. Dalam hal produksi dilakukan dengan reaktor, ada beberapa kelemahan yang harus diperhatikan. Pertama, bila menggunakan sasaran Pd pengkayaan rendah, maka produk ^{103}Pd hasil reaktor tidak bebas pengemban karena masih mengandung sasaran ^{102}Pd dan pengotor seperti ^{109}Pd dan ^{111}Pd . Kedua, harga sasaran ^{102}Pd yang diperkaya sangat mahal, karena pengkayaan isotop ^{102}Pd yang kelimpahan alaminya hanya 1,02% sangat sulit. Ketiga, sejumlah besar isotop stabil ^{102}Pd sisanya dapat menghalangi sinar X energi rendah yang dipancarkan pada saat inti ^{103}Pd meluruh. Adapun keuntungan produksi ^{103}Pd dengan siklotron antara lain hasil yang diperoleh bebas pengemban dan bahan sasaran ^{103}Rh yang digunakan kelimpahan alaminya 100% [1].

Secara umum produksi radioisotop menggunakan siklotron dengan bahan sasaran padat memerlukan target yang halus, rata dan dengan ketebalan ideal antara 100 sampai dengan 300 μm . Teknik pelapisan secara elektroplating memenuhi kriteria tersebut di samping mudah dalam mengontrol bobot atau ketebalan lapisan yang diperoleh. Reaksi elektroplating adalah reaksi pertukaran elektron antara konduktor elektronik dan konduktor ionik. Konduktor elektronik biasanya logam inert (Pt) yang berperan sebagai sumber elektron, sedangkan konduktor ionik adalah larutan elektrolit dari logam-logam yang akan dilapiskan pada logam penyangga sasaran. Elektroplating harus dilakukan dengan dua elektroda yaitu anoda dan katoda, dimana terjadi pertukaran elektron dalam jumlah yang sama. Pada sisi anoda terjadi reaksi oksidasi sedang pada katoda terjadi reaksi reduksi. Hasil elektroplating optimal jika elektroplating dilakukan dengan parameter plating seperti pH, waktu dan kuat arus yang tepat. Meskipun parameter plating sudah tepat, kadang kala elektroplating masih memerlukan bahan aditif untuk mencegah terjadinya "cracking", sehingga kualitas hasil yang diperoleh lebih sempurna [2,5].

Elektroplating rodium pada permukaan Cu atau Ag sering menghasilkan lapisan yang "cracking" yang disebabkan oleh "internal stress" yang tinggi dalam deposit. "Internal stress" dan "cracking" dapat dikurangi sampai ke tingkat tertentu dengan

pengaturan parameter elektroplating, walaupun “cracking” hanya dapat dihilangkan secara nyata jika ditambahkan bahan aditif asam selenat atau aluminium [3].

Tujuan penelitian ini adalah untuk melihat perbedaan hasil elektroplating logam rodium yang dilakukan dengan variasi kuat arus 100 mA dan 200 mA, serta pengaruh adanya bahan aditif $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ melalui pengamatan dengan SEM. Dengan menggunakan SEM dilihat dan dianalisis cacat-cacat butir (“grain”) yang mungkin ada sehingga dapat ditentukan kondisi elektroplating yang paling optimal untuk menghasilkan lapisan rodium yang halus, rata dan dengan ketebalan yang homogen.

TATA KERJA

Bahan dan Peralatan

Bahan kimia yang digunakan adalah : larutan plating rodium sulfat (Johnson Matthey Co. Ltd.) 4 gram/40 mL; larutan NaOH 5M; dan bahan aditif $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 100 mg/50 mL. Peralatan yang digunakan adalah sel elektroplating lengkap dengan catu daya (Nordion Co. Ltd.) ; SEM 515 (Philips) yang dikopel dengan EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) (EDAX PV 9900).

Preparasi Larutan Plating

Dipipet 20 mL larutan rodium sulfat (4 gram/40 mL) lalu diencerkan dengan air sampai kira-kira 30 mL. Kemudian pH larutan diatur sampai 4 dengan menambahkan larutan NaOH 5M dan diencerkan lagi dengan air sehingga volume akhir 40 mL. Bahan aditif ditambahkan pada larutan plating sesaat sebelum digunakan, yaitu 10 mg.

Preparasi Target Rodium untuk Analisis SEM

Target rodium untuk analisis SEM harus dibuat dalam ukuran 1x1cm sesuai keperluan pada alat SEM. Target rodium untuk produksi radioisotop yang sebenarnya, diperlukan ukuran 2,5 x 8 cm. Perbedaan ukuran ini dianggap tidak berpengaruh pada hasil plating.

Pelat tembaga, Cu, dengan tebal 0,5 mm dipotong dengan ukuran 2x2 cm. Kemudian pelat Cu ditempelkan pada penyangga target yang terbuat dari bahan Ag atau Cu dengan isolatape sedemikian rupa sehingga permukaan pelat yang terbuka berukuran 1x1 cm. Selanjutnya pelat Cu dan penyangganya ditempatkan di sisi sel elektrolisis dan masing-masing elektroda dihubungkan dengan sumber arus searah. Anoda Pt dihubungkan dengan kutub (+) dan penyangga target (katoda) dengan kutub (-) dari sumber arus searah. Kemudian dilakukan elektroplating dengan variasi kuat arus 100 dan 200 mA dengan dan tanpa bahan aditif $KAl(SO_4)_2$ seperti tercantum di atas. Elektroplating dilakukan dengan waktu tetap selama 30 menit.

Pengujian Target Rodium

Target rodium dalam bentuk lapisan tipis diuji kehalusannya secara visual dan dengan diraba untuk dibandingkan dengan kehalusan kaca. Sedang kerataan target rodium diuji dengan melihatnya dari arah samping. Homogenitas ketebalan target rodium diuji dengan menggunakan alat sigmat. Caranya dengan mengukur tebal penyangga target di beberapa posisi (kanan, kiri dan tengah). Pengukuran dilakukan baik sebelum maupun sesudah dilakukan elektroplating. Pengujian dengan alat SEM dilakukan dengan cara memasukkan preparat sampel yang khusus disiapkan untuk SEM ke dalam tempat sampel yang ada pada alat EDS. Kemudian ditentukan perbesaran yang dikehendaki dan dilihat bagian-bagian yang hendak difoto dengan mikroskop. Perbesaran bisa diubah-ubah untuk mendapatkan hasil foto yang optimal.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada prinsipnya, hasil elektroplating yang optimal sangat tergantung pada persiapan permukaan penyangga ("surface preparation"), kerapatan arus ("current density"), ketebalan yang diinginkan dan pemakaian aditif. Logam Rh mempunyai tiga bilangan oksidasi yaitu 2, 3 dan 4. Tingkat bilangan oksidasi rodium yang digunakan dalam plating sangat berpengaruh terhadap proses elektroplating karena kemampuan elektrodposisi logam Rh merupakan fungsi dari valensi seperti tersaji dalam Tabel 1 [4].

Rodium termasuk golongan logam-logam yang sangat tahan terhadap asam-asam mineral seperti asam sulfat, asam klorida dan asam nitrat. Juga tahan terhadap zat-zat korosif lain seperti klorin dan bromin. Oleh karena itu, untuk melarutkan rodium dengan

cepat, diperlukan oksidator tertentu seperti NaAuCl_4 , atau dengan metoda “electrolytical dissolution” menggunakan arus bolak-balik dalam larutan HCl [6,7].

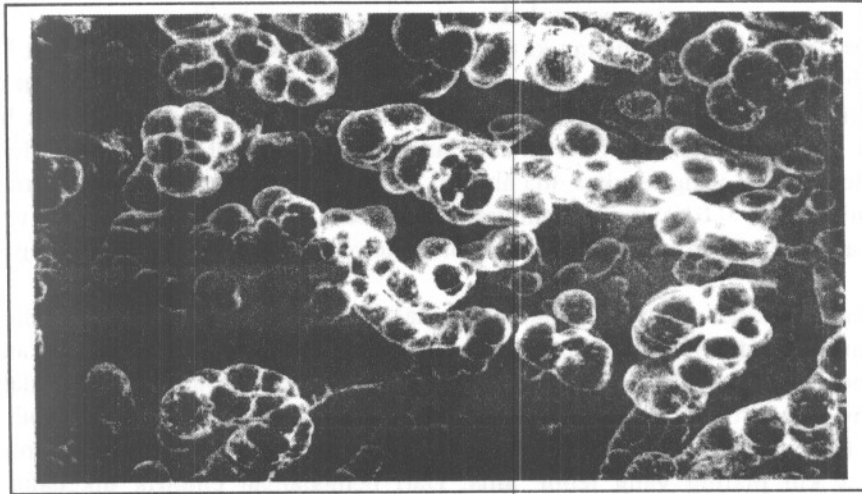
Dengan mempertimbangkan kesulitan-kesulitan dalam membuat preparat larutan plating rodium, maka larutan bulk rodium sulfat (4 gram/40 mL) yang digunakan dalam percobaan ini, diperoleh langsung dari Johnson Matthey Co. Ltd. sudah dalam bentuk larutan jadi. Sesuai dengan hasil percobaan, larutan rodium sulfat tersebut bervalensi 2+ dan tebal deposit Rh yang terukur adalah 0,012 mm. Sedang tebal deposit Rh menurut perhitungan adalah 0,010 mm (Lampiran). Perbedaan hasil sebesar 20% tersebut kemungkinan disebabkan oleh akurasi alat ukur ketebalan dan ampermeter yang sudah berkurang.

Secara teoritis, yang berperan besar dalam elektroplating adalah jumlah mol elektron yang terlibat dalam reaksi redoks. Rodium dengan valensi lebih tinggi akan lebih sulit terdepositasi dari pada rodium bervalensi lebih rendah. Sebab, untuk jumlah mol rodium yang sama, rodium valensi tinggi memerlukan jumlah elektron yang lebih besar agar dapat terdepositasi. Artinya rodium valensi tinggi memerlukan kuat arus yang lebih besar dan waktu plating yang lebih lama. Dari pengalaman empirik diketahui juga, konsentrasi Rh berpengaruh kepada reaktifitas reaksi elektrolisis. Jika konsentrasi Rh kurang dari 2 gram/100 mL, maka reaktifitas reaksi untuk plating seluas $2,5 \times 8$ cm, berjalan sangat lambat. Jika terus dipaksakan, kualitas hasil elektroplating sangat jelek dan tidak dapat digunakan sebagai bahan sasaran untuk diiradiasi.

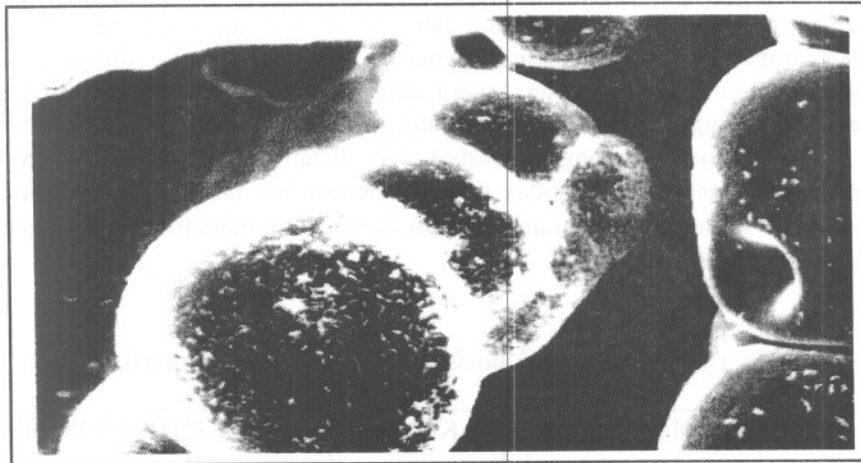
Gambar SEM hasil elektroplating Rh dengan beberapa variabel ditunjukkan seperti pada Gambar 1 sampai dengan Gambar 6. Pada Gambar 1., morfologi deposit terlihat acak. Meskipun ukuran butiran (“grain size”) relatif kecil, tapi tidak ada arah atau orientasi tertentu sehingga banyak rongga yang tidak terisi, ditunjukkan warna hitam pada foto. Dengan banyaknya rongga tersebut, permukaan deposit secara umum terlihat tidak kompak. Keadaan demikian tidak dikehendaki karena proses iradiasi dilakukan dengan menembak permukaan sasaran dari arah samping membentuk sudut 7° sehingga proses iradiasi menjadi tidak efektif.

Tabel 1. Kemampuan Elektrodeposisi Logam Rh sebagai Fungsi Valensi

BILANGAN OKSIDASI Rh	KEMAMPUAN ELEKTRODEPOSISI (gram/amper jam)
+4	0,9596
+3	1,2797
+2	1,9196



Gambar 1. Profil deposit Rh hasil elektroplating dengan arus 100 mA tanpa penambahan aditif $KAl(SO_4)_2$ pada alat SEM-EDS dengan perbesaran 20,4 kali

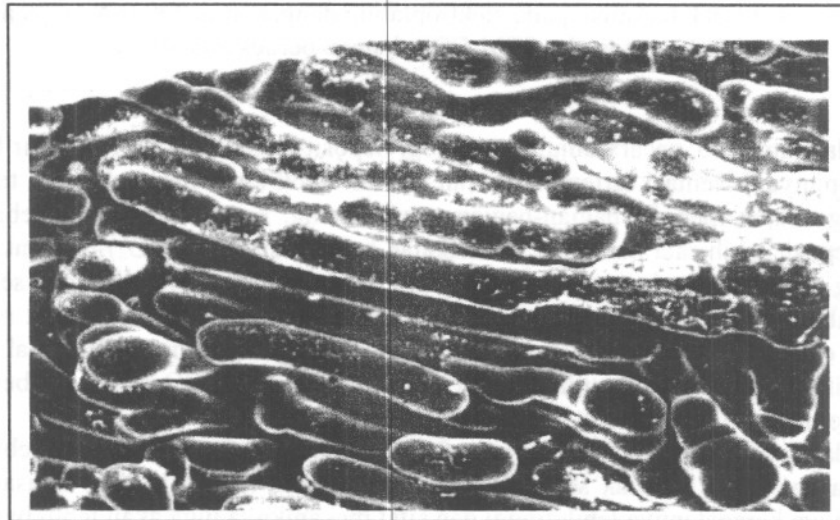


Gambar 2. Close up deposit Rh hasil elektroplating dengan arus 100 mA tanpa penambahan aditif $KAl(SO_4)_2$ pada alat SEM-EDS dengan perbesaran 163 kali

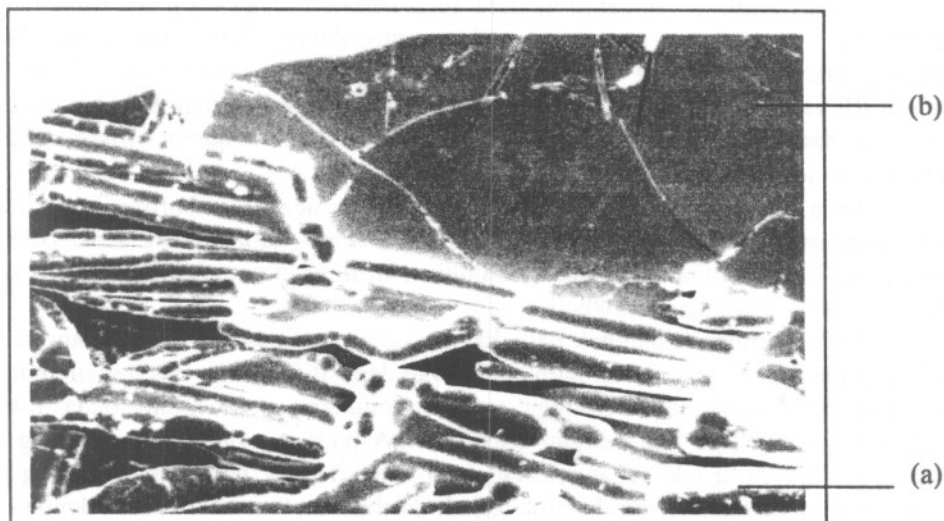
Pada Gambar 2, semakin nampak jelas bahwa rongga yang ada tidak hanya pada permukaan tapi terdapat juga pada lapisan yang dalam. Kalau ini terjadi dan cukup panjang, disebut “cracking” atau keretakan, yang terjadi akibat “internal stress” pada lapisan Rh yang tebal ukurannya. Untuk mencegahnya perlu penambahan bahan aditif ke dalam larutan elektrolit, yang fungsi utamanya adalah mengatur proses pengendapan butiran atau ion-ion logam [4].

Pada Gambar 3, morfologi deposit nampak acak dan butiran berukuran besar serta memanjang. Walaupun strukturnya lebih rapat tapi masih acak orientasinya. Permukaan deposit juga tidak rata, ditunjukkan struktur ukuran butiran (“grain size”) ada yang besar dan ada juga yang kecil.

Pada Gambar 4, nampak pada bagian kanan atas ada lapisan Rh yang terkelupas. Sedang pada bagian kiri bawah nampak butiran deposit Rh yang masih menempel dengan orientasi yang acak dan berongga yang ditunjukkan pola hitam pada foto. Telah dilakukan plating tiga kali dengan arus 200 mA pada penyangga target yang berbeda. Hasilnya sama yaitu ada sebagian atau total deposit retak dan mengembang sehingga deposit rontok setelah kering. Rontok terjadi disebabkan “internal stress” dengan semakin besarnya rapat arus yang digunakan [4].



Gambar 3. Profil deposit Rh hasil elektrolating dengan arus 200 mA tanpa penambahan aditif $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ pada alat SEM-EDS dengan perbesaran 37,4 kali

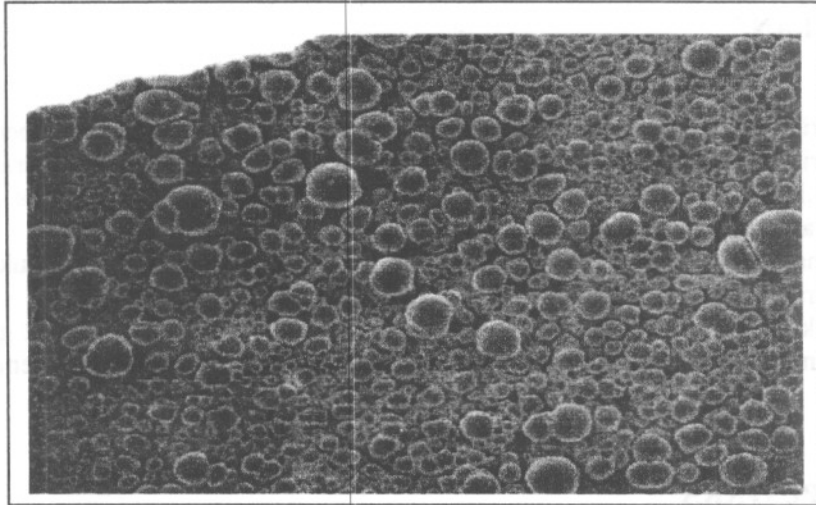


Gambar 4. Penampakan bagian penyangga target yang (a) terlapisi Rh dan yang (b) tidak terlapisi, pada elektroplating dengan arus 200 mA tanpa aditif $KAl(SO_4)_2$ pada alat SEM-EDS dengan perbesaran 40 kali

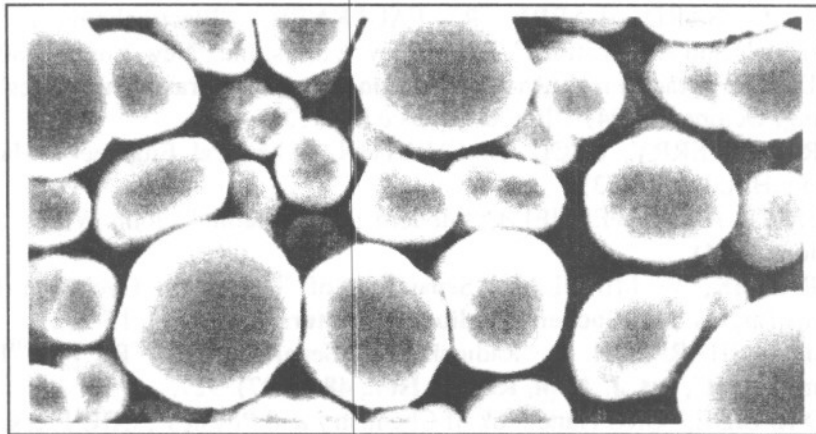
Pada Gambar 5, secara umum morfologi deposit cukup baik dan struktur butiran sudah mempunyai orientasi tertentu. Ukuran butiran kecil-kecil dan bulat dan tersusun rapi sehingga dapat mengisi bagian-bagian yang kosong. Kerapatan butiran lebih baik sehingga deposit lebih rata dan halus. Pemakaian bahan aditif $KAl(SO_4)_2$ ternyata dapat merangsang pengendapan ion-ion Rh^{2+} maupun bentuk dan besaran butirannya sehingga terjadi perubahan yang signifikan pada hasil plating yaitu permukaan deposit menjadi lebih halus dan rata. Penambahan $KAl(SO_4)_2$ juga mencegah terjadinya "internal stress" sehingga sifat mekaniknya menjadi lebih baik. Di sini $KAl(SO_4)_2$ hanya berfungsi sebagai "promotor" dan tidak ikut terdepositasi.

Pada Gambar 6, dengan perbesaran 300X nampak struktur butiran Rh lebih jelas orientasinya dan lebih kompak serta tidak nampak adanya rongga. Setiap lapisan terisi penuh sehingga kerapatannya lebih tinggi dan sifat mekaniknya juga akan lebih baik.

Dalam penelitian yang dilakukan dengan variabel kuat arus 100 dan 200 mA baik dengan pemakaian aditif $KAl(SO_4)_2$ maupun tanpa pemakaian aditif dapat dirangkum hasil sebagai berikut : Apabila kuat arus dinaikkan maka jumlah deposit Rh pada penyangga target akan semakin besar, dengan konsekuensi "internal stress" juga akan menjadi lebih besar. Pengaruh penggunaan bahan aditif $KAl(SO_4)_2$ sangat signifikan dalam memperbaiki kualitas deposit Rh.



Gambar 5. Profil deposit Rh hasil elektroplating dengan arus 100 mA dan penambahan bahan $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ pada alat SEM-EDS dengan perbesaran 50,5 kali



Gambar 6. Close up deposit Rh hasil elektroplating dengan arus 100 mA dan penambahan bahan $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 10 mg pada alat SEM-EDS dengan perbesaran 300 kali

KESIMPULAN

Dari percobaan yang telah dilakukan dapat disimpulkan hasil sebagai berikut :
Variasi kuat arus 100 mA dan 200 mA menghasilkan perbedaan ukuran butiran deposit Rh. Kuat arus 100 mA menghasilkan butiran bulat dan kuat arus 200 mA menghasilkan butiran memanjang.

Bahan aditif $KAl(SO_4)_2$ dapat lebih memperbaiki baik orientasi, bentuk maupun ukuran butiran deposit Rh dibandingkan dengan cara memperbesar rapat arus.

Elektroplating Rh terbaik dihasilkan dari larutan rodium (II) sulfat (2 g/40 mL), penambahan aditif $KAl(SO_4)_2$ (10 mg/40 mL), kuat arus 100 mA selama 30 menit.

DAFTAR PUSTAKA

1. ZHANG CHUNFU et. al., "Cyclotron Production of no-carrier added Palladium-103 by Bombardment of Rhodium-103 Target", **Appl. Radiat. and Isot.**, **55** (2001), 441-445.
2. ALLEN J. BARD, LARRY R. FAULKNER, "Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications", John Wiley & Sons, Inc., New York (1980).
3. M.L. DAS., "Crack-Free Rhodium Deposition on Brass Substrates", **Metal Finishing**, October (1994), Elsevier Science Inc., 12.
4. ROBERT H. PERRY, CECIL H. CHILTON, "Chemical Engineer's Handbook", Mc. Graw Hill, Inc. (1973).
5. FREDERICK A.L. OWENHEIM, "Modern Electroplating", John Willey and Sons, 3rd edition (1974).
6. P. TARAPCIK, V. MIKULAJ, "Separation of ^{103}Pd from Cyclotron Irradiated Rhodium Targets", **Radiochem. Radioanal. Letters**, **48** (1981), 15-20.
7. RAMLI M., SHARMA H. L., "Radiochemical Separation of ^{101m}Rh Via ^{101}Pd from a Rhodium Target", **Int. J. Appl. Radiat. Isot.**, **48** (1997), 327.
8. DAVID R. LIDE, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, Inc., 75th edition (1994).

LAMPIRAN

PENENTUAN VALENSI Rh DAN TEBAL DEPOSIT

Larutan bulk Rh-sulfat dari Johnson Matthey Co. Ltd. (4 gram/40 mL) dipipet 20 mL (eivalen 2 gram), lalu diencerkan dengan air sampai volume 40 mL. Konsentrasi larutan plating : 2 gram/40 mL.

Parameter plating :

Kuat arus, $I = 100 \text{ mA} = 0,1 \text{ A}$

Waktu, $t = 30 \text{ menit} = 0,5 \text{ jam}$

Keasaman, $\text{pH} = 4$

Luas permukaan plating = $2,5 \text{ cm} \times 3 \text{ cm} = 7,5 \text{ cm}^2$.

Bobot depositoit diperoleh = $0,12 \text{ gram}$

Hukum Faraday : $W = a \cdot I \cdot t$; a : tetapan plating

$$a = W / I \cdot t = 0,12 / 0,1 \times 0,5$$

$$= 2,4 \text{ gram} / \text{A. Jam}$$

Menurut Tabel 1., dapat disimpulkan bahwa rodium bervalensi 2+

Rapat masa logam Rh : $12,4 \text{ gram cm}^{-3}$ [8].

Jadi, volume deposit Rh = $0,12 \text{ gram} / 12,4 \text{ gram cm}^{-3} = 9,6 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$.

Tebal deposit Rh (terukur) = $9,6 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 / 7,5 \text{ cm}^2 = 1,28 \times 10^{-3} \text{ cm} = 0,012 \text{ mm}$.

Tebal menurut perhitungan :

$$W = a \cdot I \cdot t ; a = 1,9196 \text{ gram} / \text{A Jam}$$

$$= 1,9196 \text{ gram A}^{-1} \text{ Jam}^{-1} \times 0,1 \text{ A} \times 0,5 \text{ Jam}$$

$$= 0,09598 \text{ gram}$$

Asumsi luas permukaan sama : $7,5 \text{ cm}^2$

Bobot deposit Rh per $\text{cm}^2 = 0,01279 \text{ gram}$

Jadi, tebal deposit Rh (teoritis) = $0,01279 \text{ gram cm}^{-2} / 12,4 \text{ gram cm}^{-3} = 1,03 \times 10^{-3} \text{ cm}$

$$= 0,010 \text{ mm}$$