

ANALISIS UNSUR TAKMURNIAN DI DALAM U_3O_8 MENGUNAKAN STANDAR INTERNAL ALUMINA DENGAN METODE SPEKTROGRAFI EMISI

Sahat Simbolon

Pusat Penelitian Nuklir Yogya - Badan Tenaga Atom Nasional

ABSTRAK

ANALISIS UNSUR TAKMURNIAN U_3O_8 MENGGUNAKAN STANDAR INTERNAL ALUMINA DENGAN METODE SPEKTROGRAFI EMISI. Telah dilakukan analisis unsur B, Cd dan Fe di dalam U_3O_8 dengan memakai standar internal Al_2O_3 dan dibandingkan dengan penggunaan standar internal Ga_2O_3 . Uranium oksida dibuat dengan mengkalsinasi uranium oksalat pada suhu $850^\circ C$ selama satu jam. Campuran antara $U_3O_8-Al_2O_3$ dan campuran antara $U_3O_8-Ga_2O_3$ masing-masing dieksitasikan di dalam elektroda grafit. Hasil eksitasi masing-masing campuran dibaca dengan densitometer. Analisis kadmium dan boron lebih peka memakai standar internal alumina dibandingkan dengan memakai standar galium, akan tetapi kurang begitu baik untuk konsentrasi rendah. Sementara itu untuk analisis Fe penggunaan standar internal alumina kurang begitu peka dibandingkan dengan standar internal galium.

ABSTRACT

ANALYSIS OF IMPURITIES IN U_3O_8 USING INTERNAL STANDARD Al_2O_3 WITH EMISSION SPECTROGRAPHY METHOD. Analysis of B, Cd and Fe in U_3O_8 was carried out by use of internal standard Al_2O_3 and it was compared to use of internal standard Ga_2O_3 . Uranium oxide was made by calcinacing uranium oxalic on the temperature $850^\circ C$ for one hour. Mixtures of $U_3O_8-Al_2O_3$ and $U_3O_8-Ga_2O_3$ were excited in graphite electrode respectively. The excitation results of each mixture were read by densitometer. Analysis cadmium and boron using internal standard alumina was more sensitive than galium, but it was not so good for low concentration. However, for analysing Fe use of internal standard alumina was less sensitive than galium.

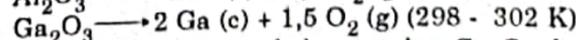
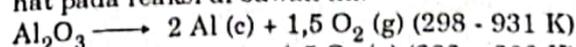
PENDAHULUAN

Bahan bakar nuklir uranium banyak dipakai di dalam reaktor nuklir baik berupa oksida uranium maupun logam. Salah satu persyaratannya yang harus dimiliki oleh bahan bakar nuklir adalah harus bebas dari unsur takmurnian yang mempunyai penampang lintang serapan neutron besar, misalnya dari unsur boron dan kadmium.

Beberapa metode telah dicoba untuk menganalisis unsur takmurnian tersebut yang terdapat di dalam uranium oksida, misalnya dengan melalui isolasi unsur takmurnian dari matriks uranium oksida [4]. Metode ini kurang baik, karena pada umumnya uranium oksida yang dianalisis umumnya sudah mendekati murni nuklir, sehingga isolasi unsur takmurnian dari matriks uranium oksidanya sebenarnya sudah tidak diperlukan lagi.

Salah satu metode analisis boron dan kadmium di dalam matriks uranium oksida adalah dengan memakai standar internal galium oksida sebanyak 2 %. Akan tetapi oleh karena

galium oksida cukup mahal dan sukar didapatkan di pasaran, maka metode ini secara keseluruhan kurang praktis. Oleh karena itu dicoba dengan bahan alternatif lain yang mudah didapatkan di pasaran dan harganya relatif murah. Ada beberapa oksida atau senyawa kimia yang mungkin dapat dilakukan untuk digunakan sebagai standar internal, misalnya germanium oksida, aluminium oksida (alumina), litium karbonat [3]. Akan tetapi pertimbangan dari sudut sifat kimia dan fisika serta pertimbangan kemudahan mendapatkannya, alumina lebih memungkinkan digunakan sebagai bahan alternatifnya. Alumina secara umum sifat kimianya hampir sama dengan galium oksida. Kesamaan sifat antara galium dan aluminium dapat dilihat pada reaksi di bawah ini.



Oleh karena reaksi peruraian Ga_2O_3 dan Al_2O_3 mirip satu sama lain, maka alumina dapat digunakan sebagai alternatif standar

internal di dalam reaksi eksitasi unsur takmurnian di dalam uranium oksida. Disamping itu pertimbangan pemakaian alumina secara spektrometri karena sifat alumina memenuhi persyaratan sebagai standar internal. Beberapa syarat yang harus dipenuhi oleh suatu senyawa untuk digunakan sebagai standar internal di dalam spektrograf emisi adalah sebagai berikut : Standar internal didasarkan atas pertimbangan jumlah spektrumnya yang tidak terlalu banyak sehingga tidak menghasilkan suatu interferensi dengan spektrum unsur yang lain, terutama spektrum unsur takmurnian. Di samping itu alumina juga mempunyai titik uap yang hampir sama dengan galium serta dapat dalam keadaan yang sangat murni sekali. Dari sudut unsur takmurnian, aluminium di dalam bahan bakar nuklir bukan merupakan unsur pengganggu karena penampang lintang serapan neutronnya kecil. Sehingga keberadaan aluminium di dalam bahan bakar bukan merupakan masalah. Dengan pertimbangan di atas maka aluminium sebagai alumina dapat digunakan sebagai standar internal [3].

Makalah ini akan mendiskusikan pemakaian standar internal alumina sebanyak 2 % dan galium oksida sebanyak 2 % sebagai pembandingnya untuk analisis unsur takmurnian di dalam U_3O_8 .

BAHAN DAN PERALATAN

Bahan

Uranium Oksida SRM 123(1-7) NBL, galium oksida (Ga_2O_3)(Spex Industries), alumina - Al_2O_3 (Spex Industries).

Peralatan

Spektrograf Emisi (Jarell Ash)

TATA KERJA

Seratus mg campuran antara galium oksida dengan uranium oksida U_3O_8 SRM 123 (1-7) N B L, hasil kalsinasi melalui uranium oksalat dengan perbandingan 98 % dan 2 % [3], dimasukkan ke dalam lubang elektroda. Demikian pula halnya dengan campuran antara U_3O_8 , hasil kalsinasi melalui uranium oksalat dengan perbandingan 98 % dan 2 % dengan alumina juga dimasukkan ke dalam lubang elektroda. Campuran antara uranium oksida dan standar internal di dalam lubang elektroda dibuat pintu angin terlebih dahulu sebelum dieksitasikan agar terdapat aliran udara dari dalam cuplikan selama eksitasi dilakukan,

kemudian dieksitasikan dengan kondisi operasi sebagai berikut :

Arus: 10 A

Pembakaran awal: 0 detik

Masa Paparan: 45 detik

Jarak elektroda: 4 mm

Kisi: 590 g/mm

Sudut: 41,7

Hasil eksitasi yang terdapat di dalam film lempeng Kodak S A 1 diproses melalui larutan developer dan fixer masing-masing 3 menit dan 5 menit kemudian dibaca dengan densitometer.

Dengan menggunakan rumus $I = \log 1/T$, $T =$ transmitansi hasil [1,2] pengukuran dari masing-masing spektrum baik standar internal maupun spektrum unsur takmurnian, dapat dihitung intensitas setiap unsur takmurnian dan standar internal di dalam cuplikan dapat diukur. Perbandingan antara intensitas spektrum galium terdekat dengan intensitas spektrum unsur takmurnian dihitung setelah dilakukan pembacaan melalui densitometer. Perbandingan antara intensitas standar internal dengan unsur takmurnian diperlukan karena selama eksitasi antara satu percobaan dengan percobaan yang lain dikhawatirkan tidak sama kondisi eksitasi yang sesungguhnya. Agar didapatkan perbandingan yang sesuai, maka perbandingan unsur takmurnian dengan memakai standar internal harus dilakukan [5,6]. Sehingga intensitas sesuatu unsur takmurnian adalah perbandingan antara $-\log(T_x) : -\log(T_{si})$ atau $\log(T_{si}/T_x)$, dengan ketentuan $si =$ Standar Internal, $x =$ unsur takmurnian.

Untuk membuat sebuah kurva kalibrasi unsur takmurnian di dalam uranium oksida dapat dilakukan 7 (tujuh) uranium oksida standar yang mengandung unsur takmurnian setelah diberi standar internal Ga_2O_3 dan Al_2O_3 .

HASIL DAN PEMBAHASAN

Dari hasil pengamatan selama eksitasi dilakukan terhadap bahan standar uranium SRM 123 (1 -7) NBL yang memakai standar internal Al_2O_3 dan Ga_2O_3 terdapat perbedaan secara visual dalam hal nyala api pada elektrodanya. Eksitasi yang memakai standar internal Ga_2O_3 nyala apinya cukup mantap sedangkan yang memakai standar internal Al_2O_3 kurang mantap. Perbedaan kemantapan nyala api pada elektroda selama eksitasi unsur-unsur pengotor di dalam uranium oksida dapat dimengerti karena panas reaksi peruraian Ga_2O_3 sebelum

eksitasi atom Ga membutuhkan panas yang relatif rendah dibandingkan dengan menggunakan alumina. Sementara itu panas peruraian alumina Al_2O_3 menjadi Al yang relatif cukup tinggi mengakibatkan aras kemantapan nyala apinya kurang mantap sebelum eksitasi Al. Akibat panas eksitasi yang cukup tinggi tersebut dapat diharapkan jumlah unsur takmurnian yang mengalami eksitasi semakin banyak jumlahnya. Sehingga dapat diharapkan standar internal alumina lebih sensitif daripada menggunakan standar internal galium.

Standar internal Al_2O_3 dan atau Ga_2O_3 dimasukkan ke dalam cuplikan dan atau standar sehingga perbandingan antara unsur yang tereksitasi dengan standar internal dapat seragam untuk semua besaran suatu cuplikan dan atau standar. Jumlah standar internal galium [3] atau alumina di dalam cuplikan uranium oksida dengan perbandingan berat 2 mg/100 mg. Jumlah standar internal tersebut sebenarnya dapat dianggap merupakan mayor disamping matriks uranium oksidanya. Karena unsur takmurnian yang lainnya hanya dalam jumlah yang sangat sedikit sekali, sedangkan matriks uranium merupakan bahan yang sukar sekali mengalami eksitasi pada suhu yang cukup rendah. Spektrum uranium oksida hanyalah pita spektrum atau merupakan latar saja. Sehingga sifat peruraian galium oksida atau alumina selama eksitasi dapat merupakan faktor penentu selama eksitasi dilakukan. Jumlah unsur takmurnian yang mengalami eksitasi dan hasil eksitasinya tertangkap oleh film lempeng boleh jadi juga dipengaruhi oleh jumlah spektrum latar dari uranium oksida yang merupakan matriks di dalam cuplikan. Oleh karena itu terdapat perbedaan kepekaan antara pemakaian galium dan alumina sebagai bahan standar internal selama eksitasi dilakukan.

Ketidak mantapan nyala api pada elektroda dapat berakibat pada kedapat ulangan eksperimen, misalnya, cuplikan dapat keluar dari sistem eksitasi yang terdapat pada lubang elektroda sehingga jumlah bahan yang tereksitasi semakin berkurang atau tidak sama antara cuplikan dengan standar. Akhirnya jumlah unsur takmurnian yang tereksitasi menjadi berkurang atau berbeda satu sama lain sehingga intensitas masing-masing unsur pengotornya pun akan berbeda pula. Hubungan antara kemantapan nyala api dengan intensitasnya dapat dilihat dari koefisien korelasi masing-masing unsur takmurniannya. Semakin tidak

mantap nyala api di dalam elektroda selama eksitasi semakin terpencah titik-titik kurva kalibrasinya unsur takmurnian. Hal ini merupakan kekurangan atau kelemahan dari standar internal alumina dibandingkan dengan standar internal galium.

Hasil eksperimen menunjukkan bahwa latar film lempeng hasil rekaman eksitasi unsur pengotor dengan memakai standar internal galium, secara umum, lebih rendah dibandingkan dengan memakai alumina. Karena standar internal galium dapat menekan spektrum latar yang dihasilkan oleh eksitasi uranium oksida, sementara itu standar internal alumina kurang dapat menekan spektrum hasil eksitasi uranium oksida.

Secara keseluruhan kurva kalibrasi boron, kadmium dan besi yang didapatkan dari hasil pengukuran dengan menggunakan uranium oksida SRM 123 (1-7) NBL didapatkan bahwa pemakaian standar internal aluminium lebih peka dibandingkan dengan galium. Akan tetapi untuk kurva kalibrasi besi pemakaian galium sebagai standar internal relatif lebih peka dibandingkan dengan alumina. Sementara itu latar hasil eksitasi dengan menggunakan alumina sebagai standar internal kurang dapat menekan latar terlihat dengan jelas sekali pada konsentrasi nol hasil ekstrapolasi kurva kalibrasinya. Data analisis boron dapat dilihat pada Tabel 1 di bawah ini dengan membandingkan dua standar internal galium dan alumina.

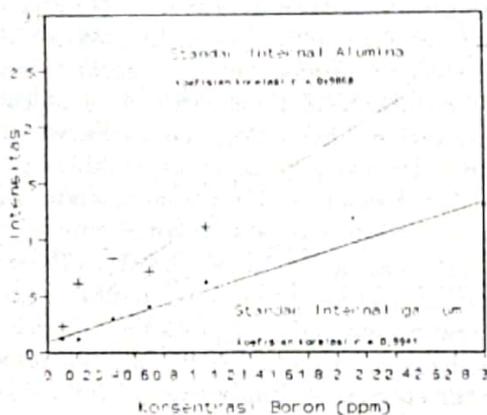
Keterpencaran kurva kalibrasi boron dengan menggunakan alumina lebih tinggi hal ini dapat dilihat pada harga koefisien korelasinya yang lebih kecil ($r = 0,9868$) daripada menggunakan standar internal galium ($r = 0,9941$).

Hubungan antara konsentrasi boron dengan intensitasnya dapat dilihat pada Gambar 1 di bawah ini, terlihat dengan jelas bahwa galium dapat menekan spektrum latar lebih besar daripada alumina. Karena ekstrapolasi kurva kalibrasi boron di dalam uranium lebih besar yang menggunakan standar internal alumina daripada galium.

Sementara itu kepekaan kurva kalibrasi boron yang menggunakan standar internal alumina ($a = 0,7892$) sedangkan yang menggunakan standar internal galium ($a = 0,4089$). Dari perbandingan kepekaan antara dua kurva kalibrasi di atas jelas terlihat pemakaian standar internal alumina hampir dua kali lebih peka dibandingkan dengan standar internal galium. Perbedaan kepekaan yang cukup mencolok

Tabel 1. Hasil analisis boron dengan memakai alumina dan galium sebagai standar internal

No	Konsentrasi B (ppm)	Intensitas Standar Internal alumina	Intensitas Standar Internal galium oksida
1	0,10	0,235	0,123
2	0,21	0,611	0,119
3	0,45	0,839	0,298
4	0,70	0,720	0,408
5	1,10	1,110	0,622
6	3,00	2,693	1,296



Gambar 1. Kurva kalibrasi boron di dalam uranium oksida dengan standar internal alumina dan galium

sekali tersebut merupakan keunggulan standar internal alumina dibandingkan dengan galium.

Kurva kalibrasi untuk analisis kadmium agak mirip dengan kurva kalibrasi boron, data hasil analisisnya dapat dilihat pada Tabel 2. Beberapa standar uranium yang mengandung kadmium tidak dapat memberikan harga intensitasnya karena kesalahan eksperimen. Spek-

trum kadmium tidak begitu terlihat pada konsentrasi yang relatif tinggi baik dengan menggunakan standar internal galium maupun alumina. Akan tetapi dari spektrum kadmium yang mempunyai konsentrasi relatif tinggi dapat dilihat pada Tabel 2.

Hubungan antara konsentrasi kadmium yang terdapat di dalam uranium oksida dengan intensitasnya dapat dilihat pada Gambar 2. Meskipun kepekaan kurva kalibrasi kadmium menggunakan alumina lebih tinggi daripada galium akan tetapi keterpencaran kurva kalibrasinya lebih baik menggunakan standar internal galium. Besarnya keterpencaran dan kemampuan menekan latar dapat dilihat pada harga r dan ekstrapolasi pada Gambar 2.

Kurva kalibrasi kadmium yang menggunakan alumina sebagai standar internal akan menghasilkan suatu hasil analisis yang mempunyai kisaran cukup besar sekali dibandingkan dengan menggunakan galium. Sedemikian lemahnya aluminium menekan spektrum latar sehingga garis ekstrapolasi kurva kalibrasinya cukup tinggi akibatnya metode ini tidak mampu menganalisis kadmium pada konsentrasi rendah. Hal ini merupakan suatu kontradiksi dari suatu metode yang relatif peka tetapi tidak mampu menganalisis cuplikan pada konsentrasi yang cukup rendah. Karena sedemikian tingginya latar maka intensitas yang cukup rendah tidak terdeteksi sama sekali. Sebaliknya standar internal galium meskipun kurang begitu peka akan tetapi mampu menganalisis kadmium pada konsentrasi yang cukup rendah. Karena standar internal galium dapat menekan spektrum latar yang cukup tinggi, sehingga intensitas unsur pengotor yang cukup rendah masih terdeteksi dengan baik.

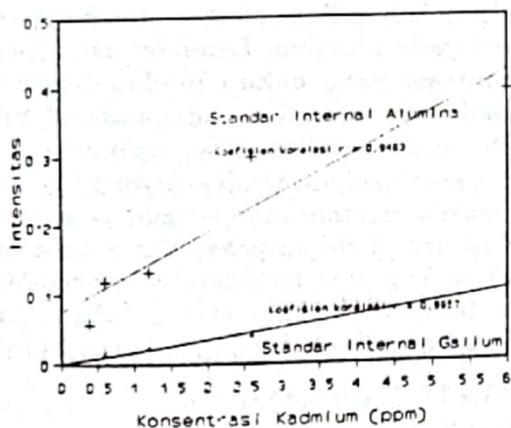
Tabel 2. Hasil analisis kadmium dengan memakai alumina dan galium sebagai standar internal

No	Konsentrasi Cd (ppm)	Intensitas Standar Internal alumina	Intensitas Standar Internal galium oksida
1	0,30	-	-
2	0,39	0,057	-
3	0,60	0,119	0,013
4	1,20	0,133	0,022
5	2,60	0,299	0,040
6	6,00	0,392	0,105

Analisis Fe di dalam bahan bakar nuklir, meskipun tidak mempunyai penampang lintang serapan neutron besar tetapi menarik untuk dianalisis karena mempunyai banyak spektrumnya. Dari sekian banyak spektrum yang diukur adalah Fe pada panjang gelombang 3010 nm. Hasil analisis spektrumnya dengan menggunakan standar internal alumina dan galium seperti pada Tabel 3.

Hubungan antara konsentrasi Fe dan intensitasnya baik dengan menggunakan standar internal galium maupun alumina dapat dilihat pada Gambar 3. Kepekaan kurva kalibrasi B dan Cd yang menggunakan alumina sebagai standar internal lebih besar daripada menggunakan standar internal galium, akan tetapi untuk analisis Fe kepekaannya lebih besar menggunakan galium daripada aluminium. Perbandingan kurva kalibrasinya dapat dilihat pada Gambar 3.

Pada Gambar 3 jelas terlihat bahwa keterpencaran titik-titik kurva kalibrasi yang menggunakan standar internal alumina lebih besar daripada standar internal galium. Sementara itu standar internal alumina menghasilkan latar yang cukup tinggi dibandingkan dengan standar internal galium, sehingga metode ini tidak mampu menganalisis Fe di dalam uranium yang cukup rendah.



Gambar 2. Kurva kalibrasi kadmium dalam uranium oksida dengan standar internal alumina dan galium.

Tabel 3. Hasil analisis besi dengan memakai alumina dan galium sebagai standar internal

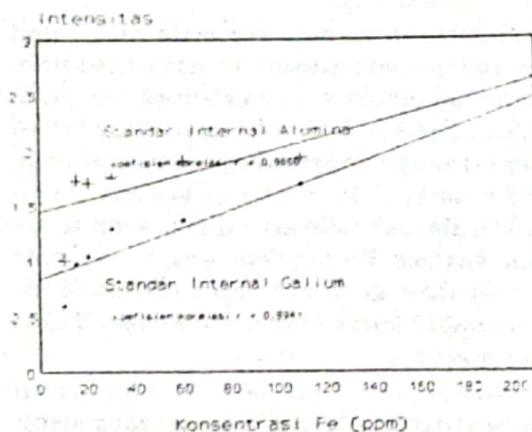
No	Konsentrasi Cd (ppm)	Intensitas Standar Internal alumina	Intensitas Standar Internal galium oksida
1	10	1,007	0,595
2	15	1,732	0,970
3	20	1,708	1,039
4	30	1,760	1,290
5	60	1,905	1,365
6	110	1,930	1,691
7	210	2,638	2,421

KESIMPULAN

1. Alumina dapat digunakan sebagai standar internal untuk mengganti galium, khusus menganalisis boron, sedangkan untuk analisis kadmium harus pada konsentrasi yang relatif tinggi.
2. Untuk menganalisis Fe di dalam uranium oksida sebaiknya menggunakan galium, karena sensitifitasnya jauh lebih baik menggunakan galium sebagai standar internal daripada alumina. Demikian pula pada konsentrasi yang cukup rendah, standar internal alumina tidak mampu mengimbangi galium untuk menekan spektrum latar.
3. Secara keseluruhan standar internal alumina menghasilkan intensitas spektrum yang tidak mantap, tetapi cukup peka, oleh karena itu untuk analisis yang membutuhkan ketepatan dan ketelitian sebaiknya menggunakan standar internal galium.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan banyak terima kasih kepada sdr. Aryadi yang telah banyak membantu penulis untuk mengerjakan eksperimen ini.



Gambar 3. Kurva kalibrasi besi dalam uranium oksida dengan standar internal alumina dan galium

DAFTAR PUSTAKA

1. Ahrens, L.H., Spectrochemical Analysis (Second Edition), Addison-Wesley Publishing Company, Inc London - England (1961).
2. Slavin, M., Emission Spectrochemical Analysis. Robert E. Krieger Publishing Company Huntington New York (1978).
3. Smith, F.M., Internal Standard Method of General Spectrographic Analysis, A E C Research and Development Report (1959). Hanford Atomic Products Operation. Richland, Washington.
4. Walker, C.R and Vita, O.A., Determination of Impurities in Uranium Compound by Atomic Absorption. Anal. Chim.Acta, 43 (1968) 27-35
5. Wenzel, A.W and Pietri, C.E., The Emission Spectrochemical Determination of Impurities in Plutonium. A E C Research and Development Report (1964). New Brunswick Laboratory, U S A
6. Zaidel, A.N et al., Emission Spectrum Analysis of Atomic Materials (Translation Series). State Publishing House of Psycomathematical. Literature Leiningrad - Moscow (1960) United States Atomic Energy Commission

DISKUSI

M. Faruq:

1. Apakah yang disebut dengan ketidakstabilan spektrum, karena panjang gelombang/energi eksitasi sesuai dengan sifat unsur dan tetap.
2. Penggunaan standar internal alumina untuk analisis Al dalam U_3O_8 atau untuk pengantar lain.

Sahat Simbolon:

1. Ketidakstabilan spektrum adalah intensitasnya, adakalanya konsentrasi unsur takmurnian tinggi di dalam cuplikan, tetapi rendah intensitasnya demikian pula sebaliknya.
2. Standar internal alumina digunakan untuk analisis unsur-unsur takmurnian selain Al di dalam U_3O_8 .