

PEMISAHAN GADOLINIUM (Gd) DAN EUROPIUM (Eu) DALAM LARUTAN NITRAT DENGAN DIETILHEKSILFOSFAT (D2EHPA)

Dwi Biyantoro, Fonali Lahagu, Kris Tri Basuki, R. Subagiono
Pusat Penelitian Nuklir Yogyakarta - Badan Tenaga Atom Nasional

ABSTRAK

PEMISAHAN GADOLINIUM (Gd) DAN EUROPIUM (Eu) DALAM LARUTAN NITRAT DENGAN DIETIL HEKSIL FOSFAT (D2EHPA). Ekstraksi Gd dan Eu dalam asam nitrat dengan D2EHPA (di ethyl hexyl phosphoric acid) di dalam dodekan dan kerosen telah dilakukan pada berbagai kondisi yang berbeda. Pemisahan dikerjakan dengan teknik ekstraksi cair-cair dari larutan Gd dan Eu nitrat. Parameter yang dipelajari yaitu : konsentrasi larutan, konsentrasi ekstraktan dalam fase organik dan waktu ekstraksi. Dari hasil percobaan ditunjukkan bahwa pelarut dodekan lebih baik daripada kerosen. Konsentrasi Gd dan Eu dianalisis menggunakan alat spektrometer ICP (Inductively Coupled Plasma). Hasil yang diperoleh pada pemisahan yang optimum yaitu : molaritas asam nitrat = 0,5 M, konsentrasi ekstraktan = 50 % D2EHPA dalam dodekan, dan waktu ekstraksi = 10 menit. Pada kondisi ini diperoleh koefisien distribusi (Kd) Gd = 13,306 dan Kd Eu = 8,551; faktor pemisahan (FP) Gd-Eu = 1,556 dan Gd yang terambil = 93,01 %, Eu yang terambil = 89,53 %.

ABSTRACT

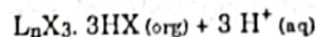
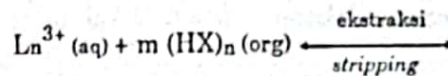
THE SEPARATION OF GADOLINIUM (Gd) AND EUROPIUM (Eu) NITRATE SOLUTION WITH DIETHYL HEXYL PHOSPHORIC ACID (D2EHPA). The extraction of gadolinium and europium nitrate solution with D2EHPA (di ethyl hexyl phosphoric acid) into dodecane and kerosene has been investigated under at several conditions. The distribution of gadolinium and europium as function of concentration of HNO₃ in the aqueous phase, concentration of organic phase and extraction time had been investigated. From this experiment showed that dodecane was better than kerosene. The concentration of Gd and Eu were measured with ICP (Inductively Coupled Plasma) spectrometer. The optimum condition of the separation of gadolinium and europium had been found: concentration of HNO₃ = 0.5 M, concentration of extractant = 50% D2EHPA in dodecane and time of extraction = 10 minutes. The results of this condition were distribution coefficient of Gd = 13.306, distribution coefficient of Eu = 8.551, the separation factor of Gd-Eu = 1.556 and recovery of Gd = 93.01 %, recovery of Eu = 89.53 %.

PENDAHULUAN

Gadolinium (Gd) dan europium (Eu) adalah unsur-unsur logam tanah jarang (lantanida = Ln), yang mempunyai kegunaan sangat penting dalam industri nuklir sebagai *burnable poison*, batang kendali, garnet, fosfor dan *shielding*. Di samping itu dipakai juga untuk kapasitor, kontrol nukleon, katalis [1].

Diketahui bahwa pemisahan individual lantanida sangat sulit karena mempunyai sifat kimia yang mirip antara yang satu dengan yang lain. Teknik ekstraksi cair-cair dan pertukaran ion adalah yang paling cocok/sesuai untuk pemisahan lantanida [2].

Proses ekstraksi cair-cair untuk pemisahan unsur-unsur lantanida adalah sering menggunakan ekstraktan D2EHPA (di ethyl hexyl phosphoric acid) [2]. Reaksi yang terjadi dapat ditulis sebagai



HX = D₂EHPA,

aq = aqueous phase = fase air

org = organic phase = fase organik

Secara sederhana keseimbangan proses ekstraksi dapat pula ditulis sebagai



Sampai saat ini teknik ekstraksi pelarut terus dikembangkan dalam industri. Ekstraktan yang secara luas sering digunakan untuk ekstraksi unsur-unsur lantanida yaitu: D2EHPA, TBP dan amin [3].

Pemilihan ekstraktan dan pelarut sangat penting untuk proses, desain dan pengembang-

an ekstraksi pelarut. Di dalam proses industri, pemilihan jenis pelarut organik sangat penting, terutama sifat fisiknya meliputi kekentalan dan titik nyalanya [4].

Pelarut organik yang sering dipakai untuk ekstraksi unsur-unsur lantanida dalam campuran ekstraktan adalah dodekan, kerosen dan toluen.

Hasil fraksinasi dari campuran lantanida dengan ekstraktan organo fosfor relatif baru dan dikembangkan untuk skala komersial. Koefisien distribusi (Kd) untuk logam lantanida didefinisikan sebagai perbandingan konsentrasi logam lantanida (L_n) di dalam fase organik dibagi dengan konsentrasi logam lantanida (L_n) dalam fase air setelah mencapai keadaan seimbang [5].

$$KD = \lambda = \frac{C_{L_n}^{(org)}}{C_{L_n}^{(aq)}}$$

C_{L_n} = adalah konsentrasi logam lantanida

Faktor pemisahan (FP) atau α adalah perbandingan koefisien distribusi dari dua logam L_n dan L_n' . Secara matematis ditulis sebagai

$$FP = \alpha = \frac{\lambda'}{\lambda} = \frac{C_{L_n'}^{(org)} C_{L_n}^{(aq)}}{C_{L_n}^{(org)} C_{L_n'}^{(aq)}}$$

Kadar individual logam lantanida dapat ditentukan secara optimal dengan spektrometer (ICP), neutron analisis, alat pendar sinar - x dll [6].

BAHAN, ALAT DAN TATA KERJA

Bahan

Ekstraktan D2EHPA, $\rho = 0,97 \text{ kg/cm}^3$
Solven : dodekan, $\rho = 0,75 \text{ kg/cm}^3$
 kerosen, $\rho = 0,73 \text{ kg/cm}^3$
Eu(NO_3)₃5H₂O ; HNO₃; Gd₂O₃; H₂SO₄

Alat

Spektrometer ICP; almari asam; timbangan analitik; corong pisah; pH meter; stop watch; eppendorf; alat-alat gelas; pengaduk magnet; komputer.

Cara kerja

Dibuat larutan induk untuk individual dan campuran (Gd dan Eu) dengan cara menimbang Eu(NO_3)₃ 5H₂O dan Gd₂O₃, kemudian masing-masing dilarutkan dengan H₂SO₄, HNO₃ dan H₂O dengan kadar = 1000 ppm dalam suasana 0,5 M HNO₃. Larutan lantanida (Gd, Eu) diukur konsentrasinya dengan ICP (Inductively Coupled Plasma) spektrometer. Selanjutnya dila-

kukan pemisahan Gd dan Eu dengan proses ekstraksi dengan cara: mencampur lantanida nitrat (campuran Gd dan Eu nitrat = fase air) dengan D2EHPA dalam dodekan (fase organik) dengan perbandingan = 1 : 1. Waktu ekstraksi = 15 menit dan kecepatan pengadukan = 985 rpm. Setelah terjadi keseimbangan, kemudian dipisahkan antara fase air dan fase organiknya menggunakan corong pisah. Fase air dianalisis dengan alat spektrometer ICP. Seperti percobaan di atas kemudian dodekan diganti dengan kerosen. Parameter penelitian yang dipelajari yaitu :

- Variasi konsentrasi asam nitrat
0,5; 1; 2; 4; 6; 8; 10; 12 M HNO₃
- Variasi konsentrasi ekstraktan
5 %, 10 %, 20 %, 30 %, 50 %, 70 % D₂EHPA dalam dodekan / kerosen
- Variasi waktu ekstraksi
1, 5, 10, 15, 20, 30 menit

Dalam masing-masing percobaan ekstraksi setelah mencapai keadaan seimbang, dipisahkan antara fase air dan fase organiknya, kemudian unsur-unsur Gd dan Eu dalam fase air ditentukan konsentrasinya dengan alat spektrometer ICP. Konsentrasi Gd dan Eu dalam fase organik = konsentrasi awal - konsentrasi unsur-unsur dalam fase air setelah pemisahan. Dari data yang diperoleh dapat dipakai untuk menghitung Kd, FP dan % ekstraksi (recovery).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh molaritas (M) HNO₃

Pelarut dodekan dan kerosen

Tabel 1. Pengaruh molaritas asam nitrat terhadap nilai Kd

M HNO ₃	Koefisien Distribusi (Kd)			
	30 % D ₂ EHPA 70 % dodekan		30 % D ₂ EHPA 70 % kerosen	
	Gd	Eu	Gd	Eu
0,5	12,642	8,294	11,120	7,881
1	1,898	1,270	1,487	1,083
2	0,408	0,330	0,397	0,358
4	0,435	0,341	0,381	0,360
6	0,576	0,574	0,442	0,412
8	0,945	0,945	1,063	1,101
10	1,725	1,614	2,013	1,996
12	3,320	2,925	3,789	3,660

Keterangan :
 Larutan umpan (Gd,Eu) = 100 ppm
 Rasio volum = umpan : org. = 1 : 1
 Waktu ekstraksi = 15 menit
 Kecepatan pengadukan = 985 rpm

Tabel 2. Pengaruh molaritas asam nitrat terhadap FP

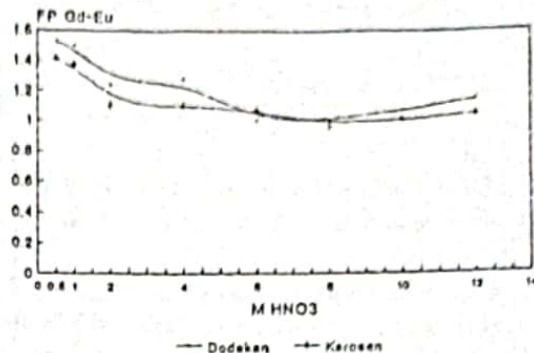
M HNO ₃	Faktor Pemisahan (FP) Gd - Eu	
	30 % D ₂ EHPA 70 % dodekan	30 % D ₂ EHPA 70 % kerosen
0,5	1,524	1,411
1	1,494	1,373
2	1,236	1,106
4	1,276	1,058
6	1,003	1,073
8	1,000	0,965
10	1,069	1,008
12	1,135	1,035

Keterangan :
 Larutan umpan (Gd,Eu) = 100 ppm
 Rasio volum = umpan : org. = 1 : 1
 Waktu ekstraksi = 15 menit
 Kecepatan pengadukan = 985 rpm

Tabel 3. Pengaruh molaritas asam nitrat terhadap rendemen

M HNO ₃	Rendemen (%)			
	30 % D ₂ EHPA 70 % dodekan		30 % D ₂ EHPA 70 % kerosen	
	Gd	Eu	Gd	Eu
0,5	92,67	89,24	91,75	88,74
1	65,50	55,95	59,80	52,20
2	29,00	24,80	28,40	26,40
4	30,38	25,44	27,61	26,48
6	36,55	36,46	30,64	29,20
8	48,60	48,60	51,52	52,40
10	63,30	61,75	66,81	66,62
12	76,85	74,52	79,12	78,54

Dari Tabel 1, 2, 3 dan Gambar 1 ditunjukkan bahwa pemisahan Gd-Eu dengan teknik ekstraksi cair-cair menggunakan ekstrak D₂EHPA dan pelarut dodekan atau kerosen profilnya hampir sama. Pelarut organik dodekan ternyata lebih baik daripada kerosen.



Gambar 1. Hubungan antara molaritas (M) HNO₃ dengan faktor pemisahan (FP) Gd - Eu

Pemisahan Gd-Eu yang baik pada ekstraksi ini berkisar antara 0,5 - 1 M HNO₃. Nilai faktor pemisahan Gd-Eu tertinggi yang diperoleh 1,524 pada kondisi konsentrasi asam nitrat = 0,5 M, fase organik dengan campuran 30 % D₂EHPA dan 70 % dodekan selama pengadukan 15 menit.

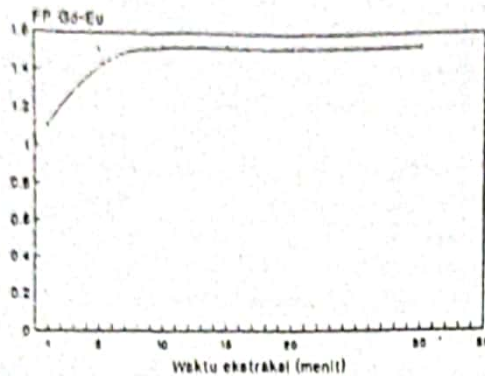
Tabel 4. Pengaruh waktu ekstraksi terhadap nilai Kd dan FP

Waktu (menit)	Koefisien distribusi (Kd)		Faktor pemisahan FP Gd-Eu
	Gd	Eu	
1	4,089	3,706	1,103
5	12,495	8,259	1,513
10	12,624	8,285	1,524
15	12,642	8,294	1,524
20	12,642	8,302	1,523
30	12,624	8,284	1,524

Tabel 5. Pengaruh waktu ekstraksi terhadap perolehan rendemen (recovery).

Waktu (menit)	Perolehan rendemen (%)	
	Gd	Eu
1	80,35	78,75
5	92,59	89,20
10	92,66	89,23
15	92,67	89,24
20	92,67	89,25
30	92,66	89,24

Pengaruh Waktu



Gambar 2. Hubungan antara waktu dengan faktor pemisahan

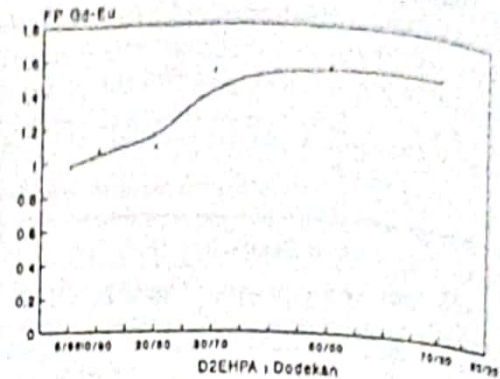
Pada Tabel 4,5 dan Gambar 2 di atas ditunjukkan bahwa waktu ekstraksi berpengaruh terhadap pemisahan Gd-Eu. Ditunjukkan bahwa mulai menit ke 5 kemampuan pemisahannya sudah mulai mantap/stabil. Pada proses ekstraksi ini diambil kondisi optimum yaitu pada menit ke 10, dengan pertimbangan karena pengadukan selama 10 menit sudah terjadi keadaan seimbang.

Tabel 6. Pengaruh konsentrasi D2EHPA terhadap nilai Kd dan FP

Rasio % D2EHPA : % dodekan	Koefisien Distribusi (Kd)		Faktor pemisahan FP-Gd-Eu
	Gd	Eu	
5% : 95%	0,370	0,370	0,973
10% : 90%	0,650	0,618	1,001
20% : 80%	1,921	1,774	1,083
30% : 70%	12,024	8,285	1,524
50% : 50%	13,306	8,551	1,556
70% : 30%	13,003	8,950	1,553

Pengaruh Konsentrasi D2EHPA

Dari Tabel 6,7 dan Gambar 3 di atas ditunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi D2EHPA dalam dodekan, maka pemisahannya semakin baik. Nampak bahwa mulai perbandingan 30% D2EHPA dan 70% dodekan nilai faktor pemisahan naik cukup tajam, kemudian pada pemakaian 50% D2EHPA dan 50% dodekan sudah mulai stabil. Hal ini disebabkan karena semakin tinggi konsentrasi D2EHPA da-



Gambar 3. Hubungan antara konsentrasi D2EHPA dalam dodekan terhadap FP Gd - Eu

Tabel 7. Pengaruh konsentrasi D2EHPA terhadap rendemen/perolehan

Rasio D2EHPA : dodekan	Rendemen (%)	
	Gd	Eu
5% : 95%	26,83	27,36
10% : 90%	39,62	36,21
20% : 80%	65,77	63,95
30% : 70%	92,66	89,23
50% : 50%	93,01	89,53
70% : 30%	93,29	89,95

lam dodekan kemampuan untuk mengambil Gd dan Eu semakin besar, sampai pada konsentrasi 50% D2EHPA dan 50% dodekan sudah mencapai maksimal. Nilai faktor pemisahan (FP) Gd-Eu paling tinggi diperoleh 1,556.

KESIMPULAN

Dari percobaan pemisahan Gd dan Eu dalam larutan nitrat dengan D2EHPA ditunjukkan bahwa pelarut organik dodekan lebih baik daripada kerosen. Hasil yang diperoleh dengan menggunakan pelarut dodekan yaitu nilai Kd Gd = 13,306, Kd Eu = 8,551, FP Gd-Eu = 1,556 pada kondisi ekstraksi molaritas asam nitrat = 0,5 M, perbandingan fase air terhadap fase organik = 1 : 1, konsentrasi ekstraktn = 50% D2EHPA dalam 50% dodekan, waktu ekstraksi selama 10 menit dengan kecepatan pengadukan 985 rpm.

DAFTAR PUSTAKA

1. Mandle, R.M. and Mandle, H.H., Uses and applications, Progress in The Science and Technology of The Rare Earths, volume 1, Pergamon Press, Paris (1964).
2. Hirashima, Y, Kohri, S. and Adachi, G., Transport of lanthanoide through liquid membranes contain D2EHPA as carrier, Solven Extraction, Elsevier Science Publishers, B V All Right Reserved, Osaka (1992).
3. Hung, T.M., Horng, J.S. and Hoh, Y.C., Stripping rare earth from its loaded di (2-ethyl hexyl) phosphate complex by oxalic acid, Chemical Engineering Division, Institute of Nuclear Energy Research, Taiwan (1991).
4. Imai, M., Saeki, N., Urushiyama, S. and Shimizu, M., Lanthanoide extraction by organophosphoric acid in various organic solvents, Department of Chemical Engineering Tokyo University of Agriculture and Technology, Elsevier Science Publishers, B V All Right Reserved, Tokyo (1991).
5. Peppard, D.F., Fractionation of rare earths by liquid-liquid extraction using phosphorus - based extractants, Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois, Progress in The Science and Technology of The Rare Earths, Pergamon Press (1964).
6. Winge, R.K., Fassel, V.A., Peterson, V.J. and Floyd, M.A., Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy, Ames Laboratory, Ames, New York (1985)