

ANALISA HASIL DEGRADASI TRIBUTIL POSPAT (TBP)
DENGAN SPEKTROFOTOMETRI DAN POLAROGRAFI

Tarwita, Gunanjar, Soedyartomo Soentono
Kelompok Kimia Analisa, Kelompok Kimia Fisika dan Energi
Tinggi, Bidang Kimia Nuklir dan Teknologi Kimia, Pusat
penelitian Bahan Murni dan Instrumentasi, BATAN, Yogya-
karta.

I N T I S A R I

Tinggi gelombang polarografi berbanding lurus dengan derajat degradasi pelarut yang dinyatakan dengan bilangan Z. Tiga puluh persen TBP dalam kerosen didegradasi dengan 3M HNO_3 pada suhu 70°C selama 1, 4, 6, 8 dan 10 jam. Degradasi pelarut pada suhu 70°C selama 1 dan 6 jam digunakan sebagai larutan persediaan untuk menentukan besarnya arus difusi (I_d) dengan metode polarografi dan bilangan Z dengan metode spektrofotometri. Degradasi pelarut pada suhu 70°C selama 4, 6, 8 dan 10 jam digunakan untuk menentukan hubungan antara I_d dengan waktu degradasi. *Sampai 6 jam.*

Hasil analisa menunjukkan bahwa I_d mempunyai hubungan linier dengan tingkat degradasi pelarut dan bilangan Z, begitu juga I_d linier dengan waktu degradasi. Uji kualitas pelarut dengan metode polarografi relatif lebih menguntungkan dibanding dengan metode spektrofotometri sebab sederhana, cepat dan memberikan kedapatulangan hasil yang baik.

A B S T R A C T

The height of polarographic waves are proportional to the degree of solvent degradation expressed as Z number. Thirty percents of TBP in kerosene was degraded with 3M HNO₃ at 70 °C, for 1, 4, 6, 8 and 10 hours. The degradation products of 1 and 6 hours were employed as a stock solution for determining the I_d using polarographic method and the Z number using spectrophotometric method. Degraded solvent at 70 °C, for 4, 6, 8 and 10 hours were employed for determining the I_d and degradation time correlation.

The result showed that I_d was proportional to degree of degraded solvent and Z number and also was proportional to degradation time. The polarographic test had some advantages as compared with spectrophotometric test because of its simplicity, rapidity and better reproducibility.

I. PENDAHULUAN.

pelarut TBP dalam kerosen banyak digunakan dalam proses purex dan beberapa proses ekstraksi yang lain. proses purex dimaksudkan untuk memurnikan dan mengambil kembali uranium dan plutonium dari hasilbelah dalam bahan bakar bekas. TBP mengalami degradasi akibat radiasi dan atau panas atau asam menghasilkan monobutilpospat (MBP), dibutilpospat (DBP) butanol dan asam pospat (H_3PO_4) ; begitu juga kerosen sebagai pengencer terdegradasi menghasilkan senyawa nitro-organik, nitroso, nitrat dan asam karboksilat (1). Hal ini merugikan karena bahan dapatbelah maupun beberapa hasilbelah dapat membentuk kompleks dengan hasil-hasil degradasi tersebut yang sangat mudah terekstraksi ke dalam fasa organik dan sulit diekstraksi balik ke dalam fasa air. sifat yang demikian mengakibatkan proses pemurnian dan pengambilan kembali bahan dapatbelah terhadap hasilbelah menjadi kurang sempurna. Kerugian lain yaitu bahwa dengan makin banyaknya hasilbelah yang dapat terekstraksi berarti makin besar pula degradasi pelarut.

Kualitas pelarut terdegradasi pada umumnya ditentukan dengan bilangan Z, yaitu banyaknya mol garam zirkonium yang dapat diambil oleh setiap milyard liter pelarut. Makin kecil bilangan Z berarti makin tinggi kualitas pelarut.

Dalam penelitian ini dilakukan pengukuran kualitas pelarut TBP dalam kerosen terdegradasi oleh paparan panas dan kontak dengan HNO_3 , baik yang tidak maupun yang mengandung

zirkonium. Pengamatan arus difusi (I_d) terhadap pelarut terdegradasi yang tidak mengandung zirkonium, dimaksudkan untuk mencari hubungan besarnya I_d terhadap jumlah derajat kerusakan pelarut. Pengamatan I_d terhadap pelarut terdegradasi yang mengandung zirkonium dimaksudkan untuk mencari hubungan antara besarnya I_d terhadap besarnya bilangan Z .

Pengamatan polarogram pelarut TBP dalam kerosen terdegradasi menunjukkan mekanisme adanya komponen pelarut terdegradasi yang dapat direduksi pada elektrode tetes merkuri. Jumlah pelarut terdegradasi dalam cuplikan sebanding dengan I_d gelombang polarografi (3,4), hal ini sesuai dengan persamaan Ilkovic sebagai berikut :

$$I_d = 607 \cdot z \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C$$

dalam hal ini : I_d = arus difusi rata-rata (dalam 10^{-9} A),
 z = banyaknya elektron yang pindah dalam proses reaksi depolarisasi, D = koefisien difusi (cm^2/detik), m = kecepatan aliran merkuri melalui kapiler (mg/detik), t = waktu depolarisasi (detik), C = konsentrasi komponen pelarut yang terdegradasi yang dapat tereduksi pada elektroda tetes merkuri (mmol/l).
Dari persamaan diatas maka besarnya bilangan Z yang menunjukkan kualitas pelarut TBP dalam kerosen terdegradasi sebanding dengan I_d gelombang polarografi.

Sesuai dengan teori di atas maka hasil penelitian ini menunjukkan bahwa konsentrasi pelarut terdegradasi maupun harga bilangan Z , mempunyai hubungan linear dengan I_d . Kurva I_d terhadap konsentrasi TBP dalam kerosen terdegradasi ma-

sih linear sampai $I_d = 4520 \text{ nA}$. Kurva I_d terhadap bilangan Z masih tetap linear sampai bilangan $Z = 27,95 \times 10^3$ dengan I_d sebesar 2025 nA . Kurva I_d terhadap perubahan waktu kontak pada suhu tetap juga menunjukkan adanya hubungan linear.

Dalam penelitian ini, degradasi pelarut TBP dalam kerosen dilakukan dengan merefluks larutan 30% TBP dalam kerosen dalam 3M HNO_3 pada variasi suhu dan waktu refluks. Refluks pada suhu 70°C selama 1, 4, 6, 8 dan 10 jam. Konsentrasi zirkonium yang diekstraksi adalah $0,03 \text{ mg Zr/ml}$. Penentuan konsentrasi Zr yang tidak terekstraksi (masih tinggal dalam fasa air) dilakukan dengan metoda spektrofotometri dengan pereaksi Na-alizarinsulfonat, selanjutnya bilangan Z dapat dihitung. a pengukuran I_d pelarut terdegradasi digunakan larutan elektrolit pendukung $0,2\text{M LiCl}$ dalam 30% volum benzena dalam metanol pada $E_1 = -1,2 \text{ volt}$.

Tujuan penelitian ini juga dimaksudkan untuk mencari suatu metode analisa penentuan kualitas pelarut TBP dalam kerosen terdegradasi secara mudah, cepat, teliti dan dapatulang. Tujuan tersebut relatif lebih dapat dicapai dengan metoda polarografi dibanding dengan metoda spektrofotometri. sebagai contoh, penentuan bilangan Z dengan metoda polarografi hanya diperlukan waktu ± 20 menit, sedangkan dengan metoda spektrofotometri diperlukan waktu $\pm 1\frac{1}{2}$ jam tiap satu cuplikan.

II. BAHAN, PERALATAN DAN TATA KERJA.

A. Bahan Kimia.

A. Bahan Kimia.

TBP dan kerosen teknis, buatan plaju; benzena, metanol, zirkonil klorida, litium klorida, natrium alizarin sulfonat, larutan asam klorida, asam sulfat, semuanya berkualitas p.a. buatan Merck.

B. peralatan.

1. polarograph "Metrohm AG CH-9100 Herisau", terdiri dari polarecord E506 dan polarography stand E505. Digunakan elektroda tetes merkuri (DME = Dropping Mercury Electrode) sebagai elektrode kerja dan elektroda pembantu/pembanding masing-masing digunakan elektrode Ag/AgCl/KCl jenuh.
2. Spektrofotometer UV-VIS Beckman model 25, buatan USA.
3. pengaduk magnet dengan pengatur suhu, merk Combinak.
4. Alat refluks dari gelas.
5. Alat-alat gelas lainnya.

C. Tata kerja.

1. pelarut terdegradasi I (C I).

- a. Dipipet 75 ml larutan 30% TBP dalam kerosen + 75 ml larutan 3M HNO₃, kemudian direfluks sambil diaduk pada suhu tetap 70 °C selama 6 jam.
- b. Setelah dingin, fasa air dan fasa organik dipisahkan.
- c. Dipipet 2,5 ml fasa organik, diencerkan dengan 30% TBP dalam kerosen segar hingga volum menjadi 50 ml.
- d. Dari 50 ml larutan c), dipipet $\frac{1}{2}$ ml diencerkan dengan

ngan larutan pendukung 0,2M LiCl dalam 30% benzena-metanol menjadi 25 ml, kemudian diamati I_d nya. Bagian lain dari 50 ml larutan tersebut di atas, sebagian digunakan untuk ekstraksi zirkonium untuk menentukan bilangan Z.

- e. pengerjaan pada langkah b) dan d) tersebut di atas diulangi, tetapi pada langkah c) pemipetan fasa organik divariasikan volumenya : 3,5 ml, 5 ml, 6 ml, 8 ml dan 10 ml. *13 ml*
 - f. Dibuat kurva I_d terhadap konsentrasi zirkonium yang dinyatakan dengan bilangan Z (Tabel I, gb. 1).
 - g. Dibuat juga kurva I_d terhadap konsentrasi pelarut terdegradasi (Tabel II, gb.2a dan 2b, polarogram 3a dan 3b).
2. pelarut terdegradasi II (C II).
- a. seperti pada C.I.a, tetapi lamanya refluks 4 jam.
 - b. setelah dingin, fasa air dan fasa organik dipisahkan.
 - c. seperti pada C.I.c.
 - d. seperti C.I.d, tetapi tidak ditentukan bilangan Znya
 - e. pengerjaan pada langkah a) sampai d) tersebut diatas diulangi kecuali pada langkah a), waktu kontak divariasikan 6, 8, 10 jam.
 - f. Dibuat kurva I_d terhadap waktu kontak.
(gb.4 dan polarogram 5).
3. pelarut terdegradasi III (C III).
- a. seperti pada

- Seperti pada C.l.a, tetapi lamanya refluks 1 jam.
- b. Seperti pada C.l.b.
 - c. Dipipet 5 ml fasa organik untuk ekstraksi 5 ml 0,03 mg Zr/ml dalam 3M HNO₃.
 - d. Dipipet 2½ ml fasa organik yang mengandung zirkonium terekstrak, kemudian diencerkan dengan 30% TBP dalam kerosen segar sampai volume 25 ml.
 - e. Dipipet 0,5 l, 1,5 2,0 dan 2,35 ml larutan d), kemudian masing-masing diencerkan dengan 0,2M LiCl, dalam 30% benzena-metanol, diamati I_d dan bilangan Z nya. (gb.6a dan 6b serta Tabel 4).
4. Analisa zirkonium dengan pereaksi Na-alizarin sulfonat secara spektrofotometri.
- a. Satu ml larutan cuplikan yang mengandung Zr (fasa air hasil ekstraksi), dipindahkan kedalam labu ukur 10 ml, ditambah 1 ml larutan 10% HCl.
 - b. Ditambah air suling sampai tanda.
 - c. Dipindahkan kedalam beker gelas volume 25 ml dan dipanaskan selama 1 menit mendidih.
 - d. Dibiarkan dingin, kemudian dipindah kedalam labu ukur 10 ml semula dan ditambah air suling sampai kira-kira 9 ml.
 - e. Ditambah ½ ml larutan 0,05% larutan Na-alizarin-s ditambah air suling sampai tanda.
 - f. Dikocok hingga homogen dan dibiarkan selama 1 jam,

kemudian diamati absorbansinya pada panjang gelombang () 520 nm.

5. pengamatan I_d dan penentuan bilangan Z.

pengamatan I_d dan penentuan bilangan Z dilakukan secara langsung dan tidak langsung.

Cara langsung : pelarut terdegradasi digunakan untuk ekstraksi zirkonium, kemudian fasa organik diamati I_d nya, setelah itu digunakan untuk ekstraksi zirkonium untuk menentukan bilangan Z nya.

Cara tidak langsung : pelarut terdegradasi diukur dulu I_d nya, kemudian digunakan untuk ekstraksi zirkonium dan untuk menghitung bilangan Z nya.

6. perhitungan bilangan Z.

A_0 = konsentrasi Zr sebelum ekstraksi, mg/ml.

A_1 = konsentrasi Zr setelah ekstraksi, mg/ml.

Konsentrasi Zr yang terekstraksi = $A_0 - A_1$ mg/ml

$$= \frac{(A_0 - A_1)}{BA \text{ Zr}} \text{ mmol/ml} = \frac{(A_0 - A_1)}{BA \text{ Zr}} \times 10^9 \text{ mmol Zr} / 10^9 \text{ ml}$$

Bil. Z.

III. Data-Data percobaan.

Tabel 1. Hubungan antara I_d dengan bilangan Z.

I_d (nA)	bil. Z (10^3)	I_d (nA)	bil. Z (10^3)
31,5	10,55	2025	27,95

247,5	13,15	2640	28,83
555	14,25	2900	28,88
945	17,5	3400	29,05
1230	21,68	3640	29,14

Tabel 2. Hubungan antara I_d dengan konsentrasi TBP dalam kerosen terdegradasi pada suhu 70°C selama 6 jam.

10^{-2} ml TBP-ker. terdegr./ml pelarut	I_d^* (nA)	10^{-3} ml TBP-ker. terdegr./ml pelarut	I_d^{**} (nA)
2,5	247,5	40	2640
4,9	555	48,40	2900
10	945	57,6	3400
14,4	1230	67,6	3640
25,6	2025	78,4	4200
32,4	2320	90	4520

*) Kepekaan arus = $1,5 \times 10^{-8}$ A/mm.

***) Kepekaan arus = 4×10^{-8} A/mm.

Tabel 3. Hubungan antara I_d dan variasi waktu kontak/refluks pada suhu 70°C .

Waktu kontak (jam)	4	6	8	10
I_d (nA)	336	642	698	740

Tabel 4. Hubungan antara konsentrasi TBP-ker. terdegradasi, I_d dan bilangan Z.

polarogram	10^{-3} TBP-ker. terdeg./ml pelarut	I_d (nA)	Bil. Z. (10^3)
1	5	975	1,644
2	10	2625	3,288
3	15	4000	4,933
4	20	6080	6,577
5	23,5	6760	7,728

IV. PEMBAHASAN.

pelarut bekas dalam proses ekstraksi untuk pemurnian uranium ataupun di dalam proses purex, perlu diregenerasi kembali karena masih mempunyai nilai ekonomi yang tinggi. Regenerasi pelarut bekas biasanya merupakan satu siklus di dalam proses ekstraksi tersebut. Metode penentuan bilangan secara konvensional biasanya dilakukan secara spektrofoto-

metri, sedangkan uji kualitas pelarut terdegradasi dilakukan dengan : reaksi dengan kalium permanganat, mengukur tegangan muka dan "disengaging time" (4). Uji kualitas dengan metoda polarografi lebih sederhana, cepat dan hasilnya mempunyai kedapatulangan yang baik.

pengamatan dari Tabel i dan gambar 1 (cara tidak langsung), menunjukkan bahwa I_d dan bilangan Z mempunyai hubungan linear untuk harga $I_d = 31,5$ sampai dengan 2025 nA dan bilangan Z = $10,55 \times 10^3$ sampai dengan $27,95 \times 10^3$. Untuk harga I_d dan bilangan Z yang lebih besar lagi dalam percobaan ini sudah tidak linear; harga bilangan Z setelah lebih besar dari $27,95 \times 10^3$ menunjukkan kenaikan yang relatif kecil bahkan dapat dikatakan relatif tetap. Hal ini menyimpang dengan persamaan Ilkovic yang menyatakan bahwa I_d sebanding dengan derajat kerusakan pelarut dan bilangan Z. Penyimpangan ini dapat diterangkan sebagai berikut : Data analisa menunjukkan bahwa setelah dicapai harga bilangan Z lebih besar dari $27,95 \times 10^3$, hampir seluruh Zr terekstraksi kedalam fasa organik, sehingga bilangan Z relatif tetap yaitu antara ; 28×10^3 sampai dengan 29×10^3 . Penyimpangan tersebut di atas dapat diatasi apabila konsentrasi Zr yang diekstraksi diperbesar (lebih besar dari 0,03 mg Zr/ml).

pengamatan pada Tabel 2, gambar 2a & 3a, gambar 2b & 3b, menunjukkan bahwa I_d sebanding dengan derajat kerusakan pelarut.

pengamatan pada Tabel 3, gambar 4 & 5 menunjukkan bahwa waktu kontak dan tingkat kerusakan pelarut yang dinyatakan dengan I_d juga mempunyai hubungan linear; hanya saja pada percobaan ini datanya kurang begitu baik. Boleh jadi, hal ini merupakan salah satu kelemahan dari metode polarografi. Makin tinggi tingkat kerusakan pelarut, berarti makin besar pula konsentrasi ion atau spesies yang ada dalam larutan yang diamati. Hal ini mengakibatkan proses reaksi depolarisasi ataupun proses reduksi pada elektrode tetes merkuri menjadi kurang sempurna. dan waktu degradasi selelah 8 jam menunjukkan *tidak linear*

Tegangan kerja $E_{\frac{1}{2}}$ pada masing-masing percobaan ini, menunjukkan harga yang relatif tetap yaitu sekitar $-1,2$ V.

V. KESIMPULAN.

Dari data-data analisa dan pembahasan, dapat ditarik beberapa kesimpulan, yaitu :

1. Harga I_d sebanding dengan bilangan Z yaitu untuk bilangan Z dari $10,5 \times 10^3$ sampai dengan $27,95 \times 10^3$. Di dalam hal ini konsentrasi Zr mula-mula yang diekstraksi = $0,03$ mg ZR/ml .
2. Harga I_d sebanding dengan tingkat kerusakan pelarut terdegradasi, juga sebanding dengan waktu kontak (lamanya degradasi).
3. penentuan/uji kualitas pelarut terdegradasi dengan metoda polarografi ($E_{\frac{1}{2}}$ sekitar $-1,2$ volt), lebih menguntungkan dibanding dengan metoda konvensional, karena le-

bih sederhana, cepat dan mempunyai kedapatulangan hasil yang baik. sebagai contoh, dengan metode konvensional diperlukan waktu 1 sampai 2 jam per cuplikan; dengan metoda polarografi hanya diperlukan waktu $\frac{1}{2}$ jam per cuplikan.

A C U A N

1. perescu N, et al, "The effect of radiation on a TBP/diluent/ HNO_3 system", ITN - 114, July 1976.
2. Robert K Klopfenstein, "Studies of the behavior of the TBP-kerosene solvent in uranium refining degradation of the kerosene diluent", National Lead Company of Ohio, NLCO - 769, 1959.
3. R.C. Propst, "A polarographic Test for solvent quality", AEC Research and Development Report, DP - 573, April 1961.
4. R.C. Propst and J.C. Simms, "A polarographic Test for solvent quality", part II, polarographic Behavior of Adakane 12-Tributyl phosphate, AEC Research and Development Report, DP - 772, sept. 1962.

Keterangan Gambar.

Gambar 1 : Hubungan antara I_d dengan bilangan Z.

Pers. garis linear : $Y = 10,197 + 0,008 X$.

(dari Tabel 1).

Gambar 2a & 3a. Hubungan antara I_d dengan variasi konsentrasi 30% TBP dalam kerosen terdegradasi pada suhu 70°C selama 6 jam.

Kepekaan arus : $1,5 \times 10^{-8} \text{ A/mm}$.

(dari Tabel 2).

Gambar 2b & 3b. Seperti pada Gambar 2a & 3a, tetapi digu-

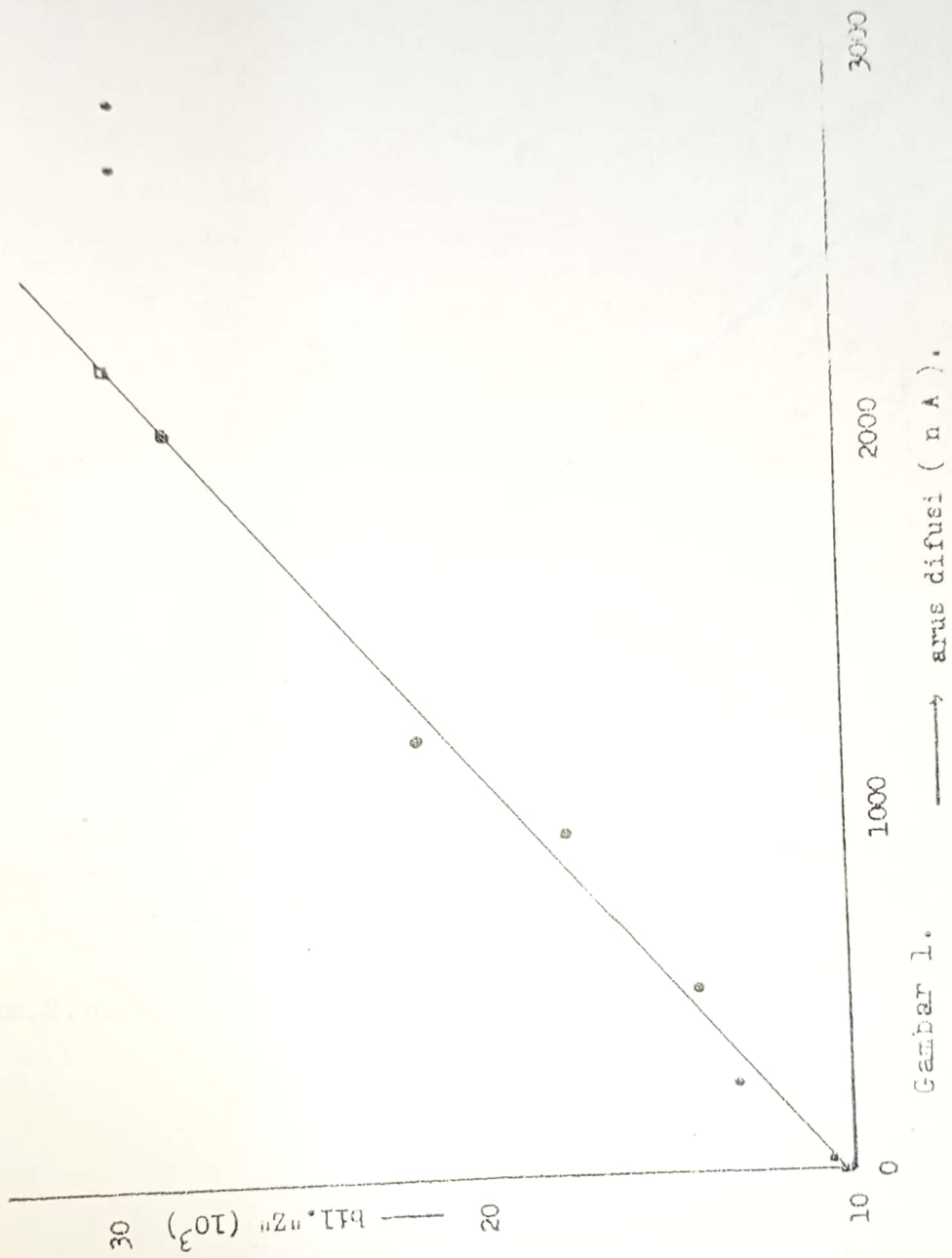
nakan Kepekaan arus = $4 \times 10^{-8} \text{ A/mm}$.

Gambar 4 dan Gambar 5. Hubungan I_d dengan variasi waktu kontak (4, 6, 8 dan 10 jam) pada suhu 70°C .

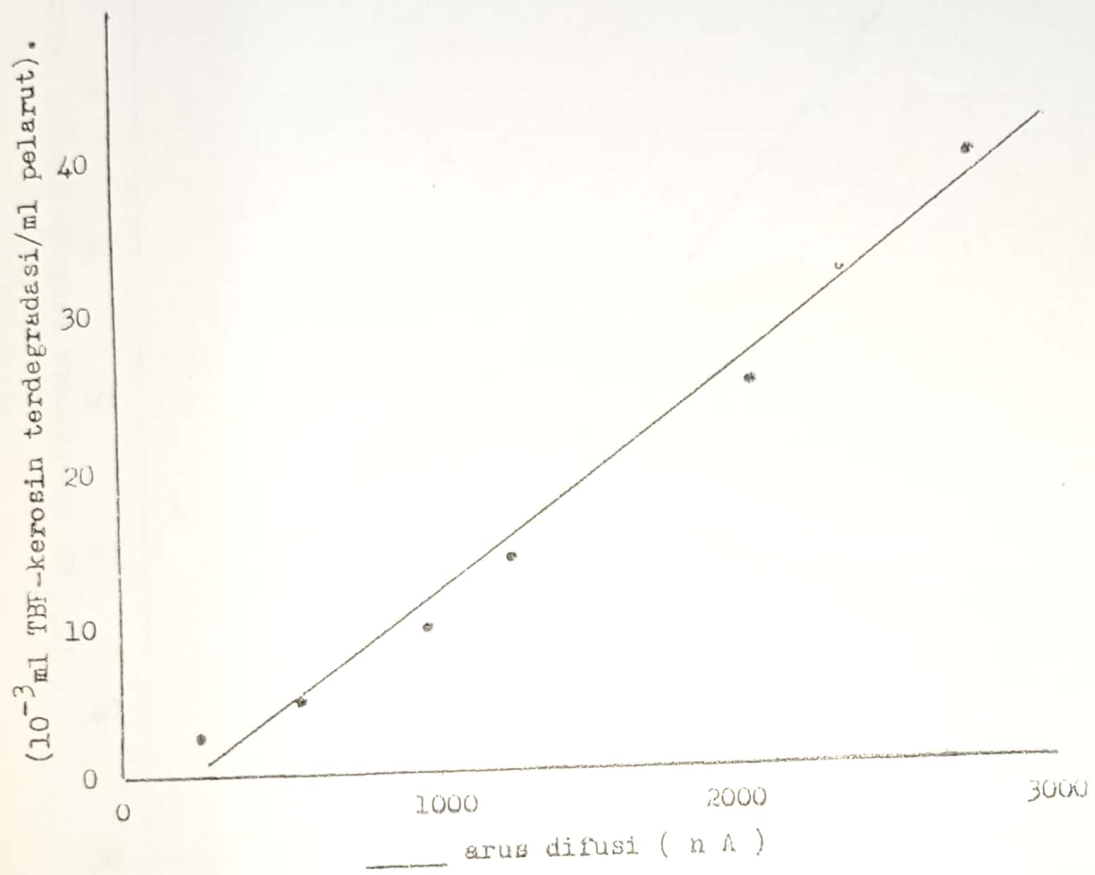
(dari Tabel 3). Pers. grs : $Y = -0,613 + 0,013 X$

Gambar 6a & 6b. Hubungan antara I_d dengan bilangan Z.

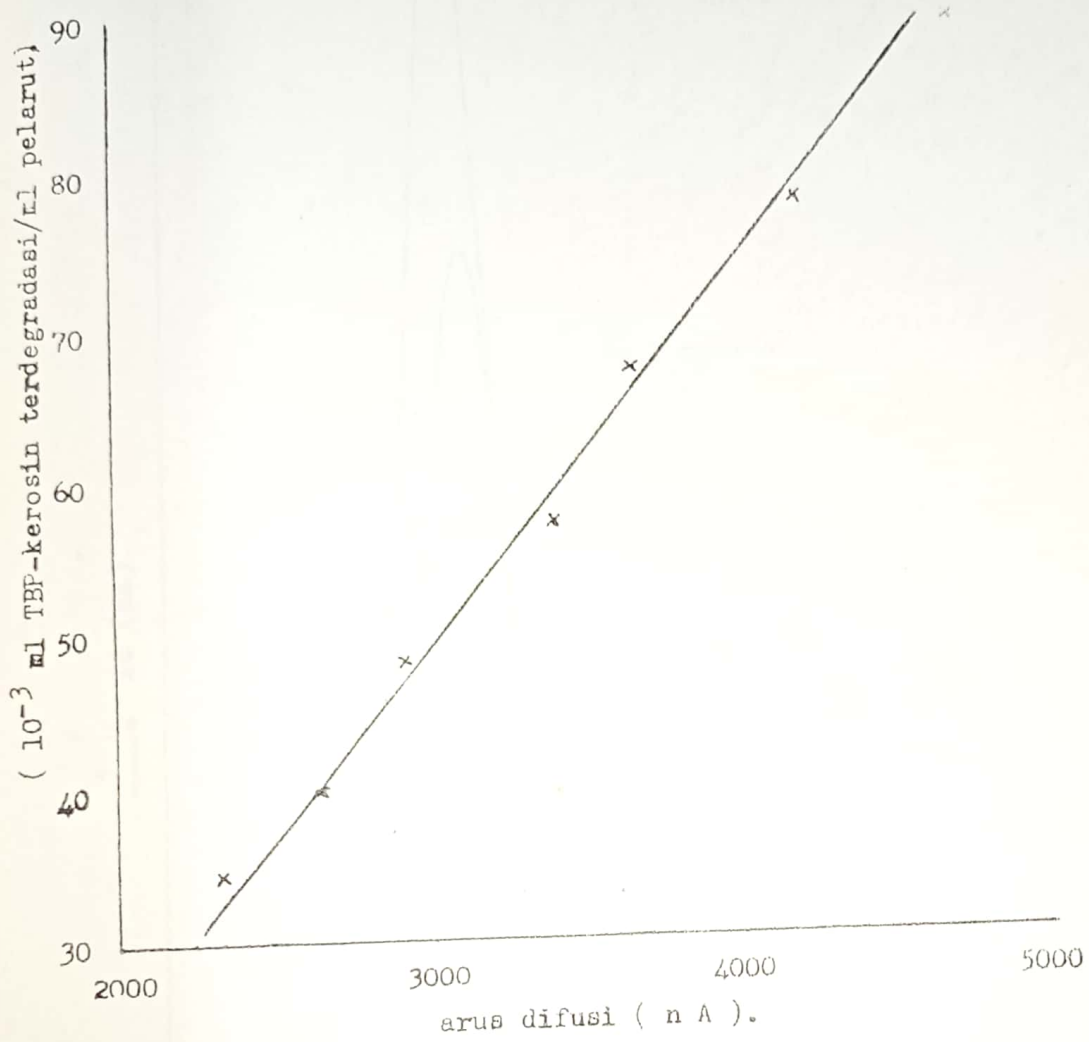
(dari Tabel 4).



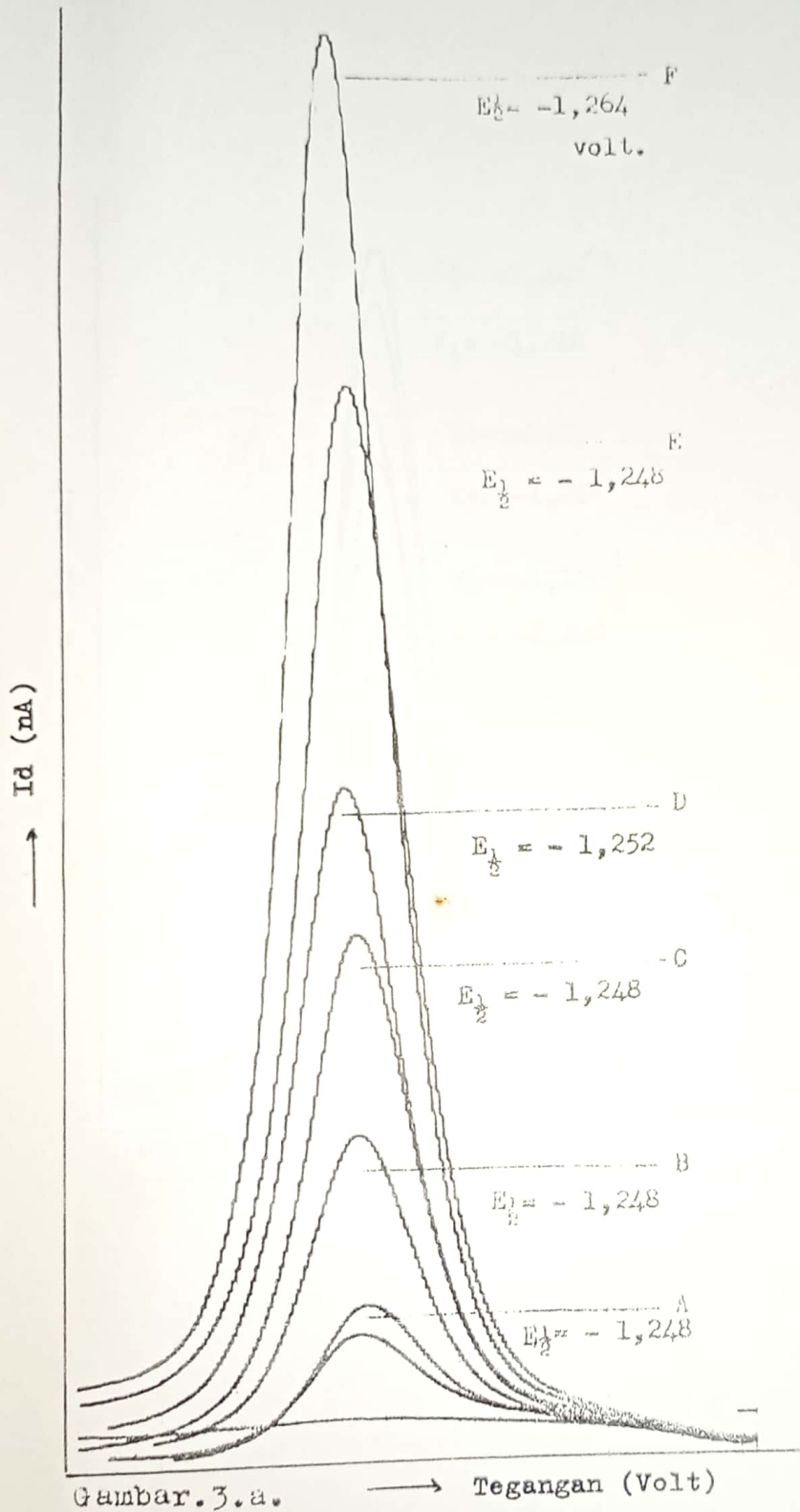
Gambar 1.

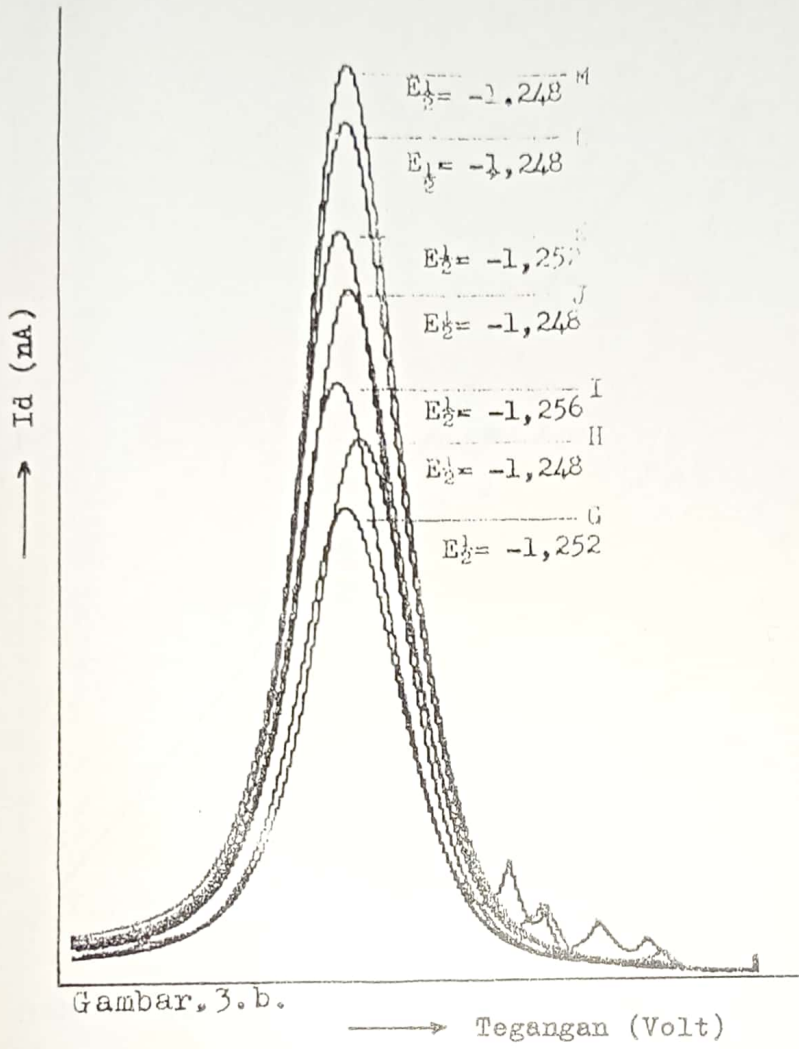


Gambar.2.a.



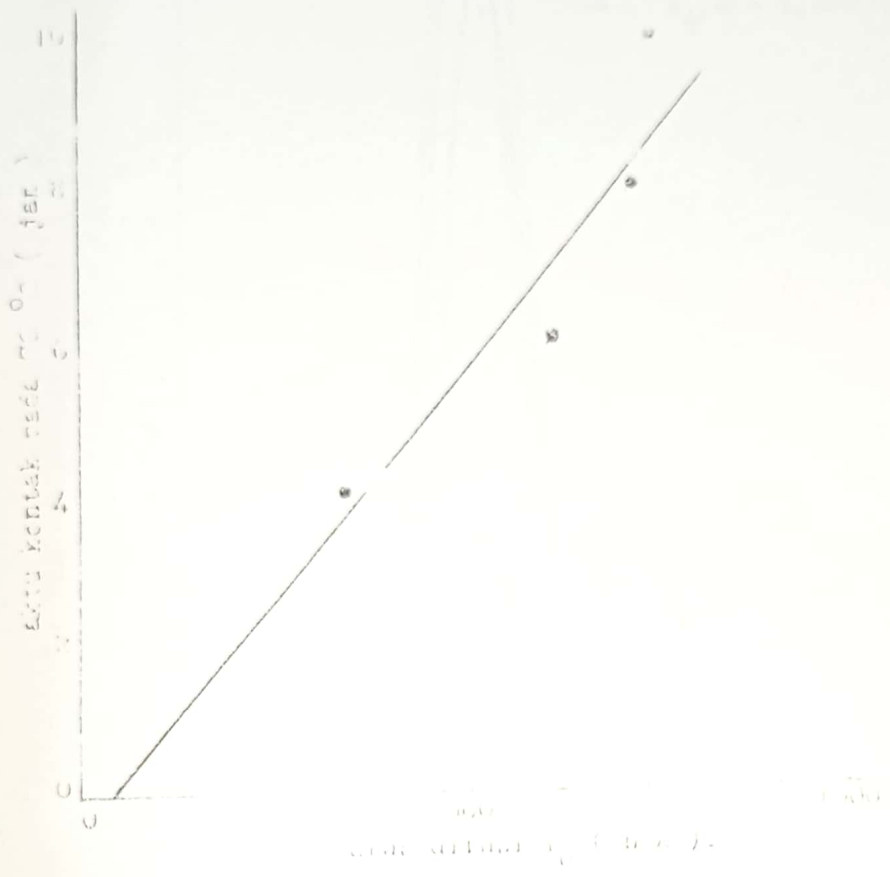
Gambar.2.b.



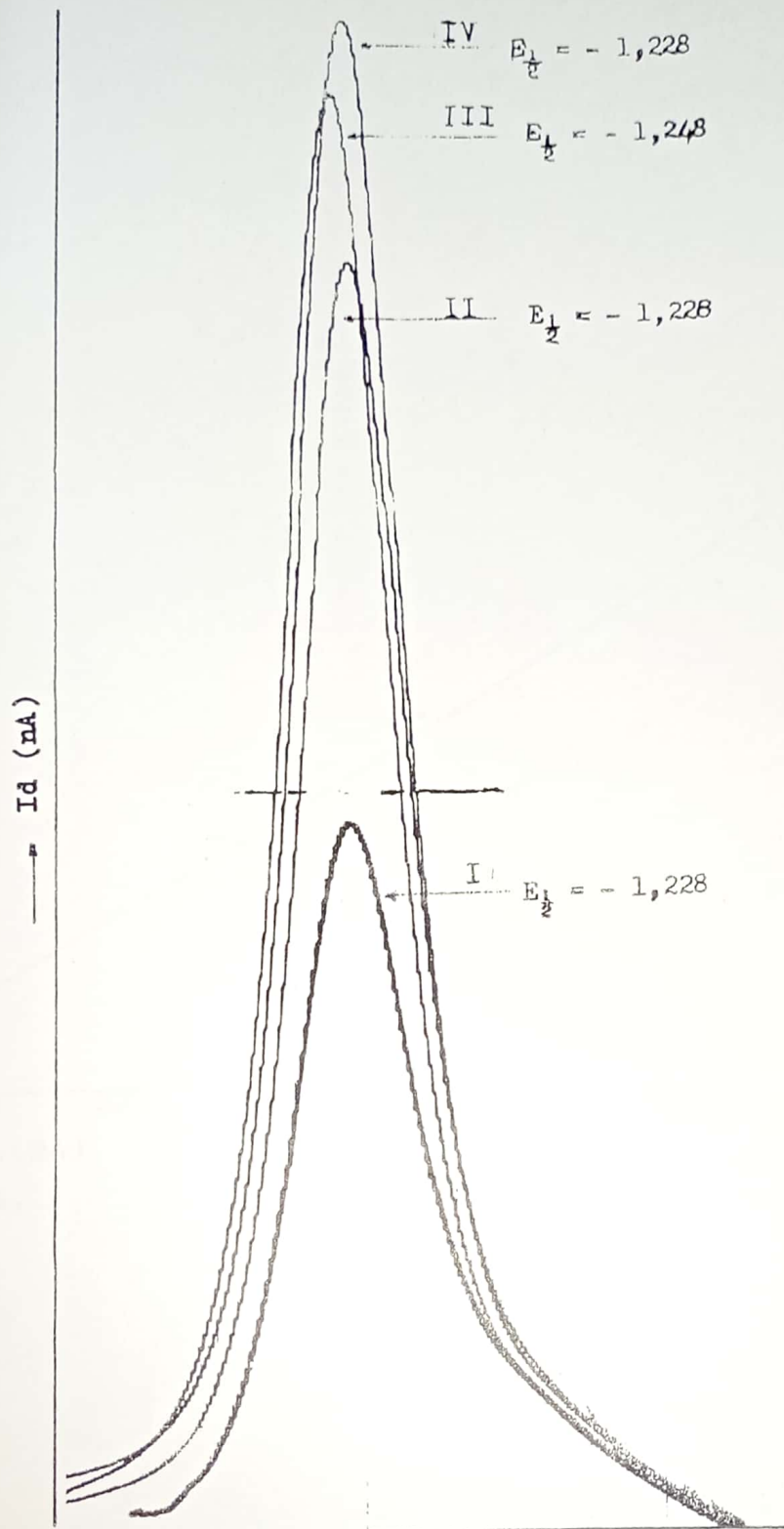


Gambar. 3. b.

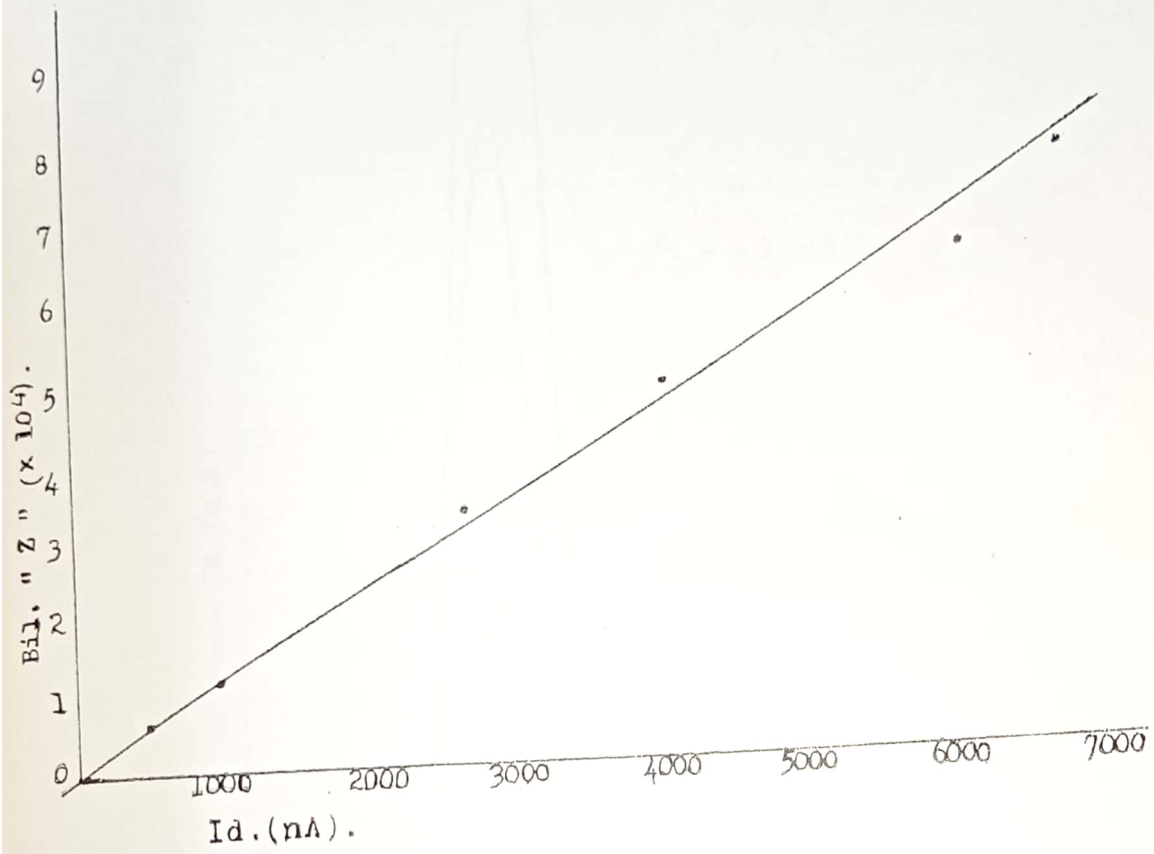
→ Tegangan (Volt)



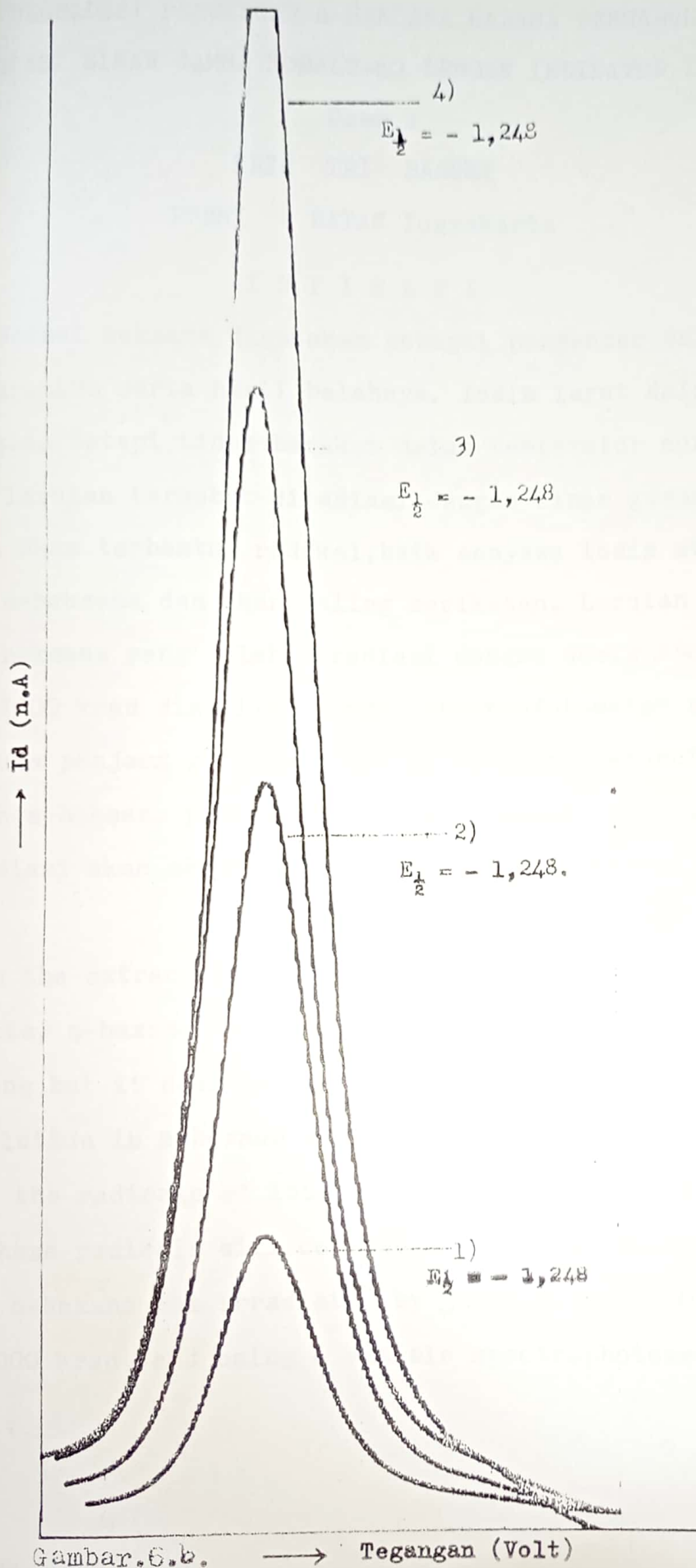
Gambar 4.



Gambar.5. → Tegangan (Volt)



Gambar.6.a.



Gambar. 6. b.

→ Tegangan (Volt)