

# METODA SPEKTROGRAFI PENENTUAN UNSUR PENGOTOR DALAM $UO_2$

Rukihati

Pusat Penelitian Bahan Murni Dan Instrumentasi

Badan Tenaga Atom Nasional

Yogyakarta

## I N T I S A R I

Disajikan teknik analisa unsur pengotor yang terkandung dalam  $UO_2$  menggunakan metoda "carrier distillation". Cuplikan diubah kedalam bentuk  $U_3O_8$ , dicampur dengan campuran  $AgCl - SrF_2 - Ga_2O_3$ , campuran serba sama kemudian dibakar di dalam dc arc. Spektra cuplikan dibandingkan dengan spektra unsur standar dengan menggunakan komparator dan densitometer. Unsur-unsur yang dianalisa adalah : Al, B, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Si, Sn dan Zr. Batas penentuan untuk unsur-unsur tersebut adalah 0,3 - 10 ppm dan keandalan metoda ini dinyatakan dalam koefisien variasi adalah 5 - 16 %.

## A B S T R A C T

A technique for analysing impurities in  $UO_2$  using "carrier distillation" method was presented. The samples were transformed into  $U_3O_8$ , and mixed with a mixture of  $AgCl - SrF_2 - Ga_2O_3$  which were homogenized and burned in a dc arc. The sample spectra were compared to standard spectra using a projection comparator and densitometer. Elements analysed were : Al, B, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Si, Sn and Zr. The detection limit for these elements was 0.3 - 10 ppm and the precision of the method expressed as the coefficient of variation was 5 - 16 %.

C13-1

## I. PENDAHULUAN

Kesulitan yang timbul pada penentuan unsur-unsur pengotor yang terkandung dalam logam, senyawa atau oksida uranium adalah disebabkan banyaknya garis spektra uranium yang dihasilkan setelah proses eksitasi. Tercatat tidak kurang dari 5.200 garis spektra yang terdapat pada daerah panjang gelombang antara 2.000 - 10.000 Å(1). Dengan menggunakan "carrier distillation technique" kesulitan tersebut dapat diatasi. Teknik analisa ini pertama kali digunakan oleh SCRIBNER dan MULLIN(2). Selanjutnya teknik analisa ini dikembangkan dengan maksud untuk menaikkan kepekaan dan kedapatulanga analisa unsur pengotor secara spektrografi(3,4,5).

Senyawa yang digunakan sebagai "carrier distillation" ditambahkan kedalam cuplikan untuk membantu penguapan unsur pengotor di dalam proses eksitasi. Dengan demikian "carrier distillation" memperbesar pembentukan dan intensitas spektra unsur pengotor. Beberapa senyawa yang biasa digunakan sebagai "carrier distillation" adalah :

- senyawa oksida :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$
- senyawa fluorida:  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{GaF}_3$ ,  $\text{InF}_3$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$
- senyawa khlorida:  $\text{AgCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$
- campuran senyawa oksida-fluorida :  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  +  $\text{BaF}_2$  , +  $\text{CaF}_2$ , +  $\text{GaF}_3$   
+  $\text{InF}_3$ , +  $\text{LiF}$ , +  $\text{SrF}_2$
- campuran senyawa khlorida-fluorida :  $\text{AgCl}$  +  $\text{BaF}_2$ , +  $\text{CaF}_2$ , +  $\text{GaF}_3$   
+  $\text{InF}_3$ , +  $\text{LiF}$ , +  $\text{SrF}_2$
- senyawa lain :  $\text{LiCO}_3$ ,  $\text{PbCrO}_4$ .

Macam dan komposisi "carrier distillation" yang digunakan adalah bervariasi dan jumlah yang ditambahkan kedalam cuplikan biasanya antara 2 - 15 %. Unsur atau senyawa yang mempunyai potensial eksitasi dan panas penguapan yang rendah seringkali dipilih sebagai "carrier distillation", seperti senyawa gallium, senyawa fluorida dan senyawa khlorida. Pada lampiran I dapat dilihat macam, komposisi serta pemakai "carrier distillation" untuk menentukan unsur pengotor yang terkandung dalam uranium oksida. Dalam metoda ini cuplikan diubah kedalam bentuk oksida "non-volatile"  $U_3O_8$  dengan cara cuplikan dipijarkan pada suhu 850 - 900°C.

Metoda spektrografi berikut ini menggunakan "carrier distillation" campuran  $AgCl-SrF_2-Ga_2O_3$  untuk menentukan unsur-unsur pengotor yang terkandung dalam  $UO_2$ . Pekerjaan ini dilakukan di laboratorium Spektrografi Emisi CEN Fontenay-aux-Roses Perancis sewaktu penulis mendapat kesempatan latihan kerja di laboratorium tersebut.

## II. TATAKERJA

### Alat

1. Spektrograf JARRELL-ASH Type 3.4 M, diagram alat dapat dilihat pada lampiran II
2. Spektroproyektor dan Densitometer JARRELL-ASH Type 21-001-M
3. Tanur listrik kapasitas 1200°C
4. Homogenator SPEC MIXER - MILL No. 5100
5. Cawan platina  $\varnothing$  6 cm.
6. Pembuat rongga (venting tool) dibuat dari baja tahan karat gambar alat ini dapat dilihat pada lampiran III

7. Wadah cuplikan vial polystyrene berukuran  $1/2'' \times 2''$  ,  
 $3/4'' \times 2''$  dan bola polystyrene  $\varnothing 8$  mm.
8. Plat emulsi spektrografi KODAK SA No. 1,  $9 \times 24$  cm.

#### Bahan

1. Cuplikan  $UO_2$
2. Standar primer  $U_3O_8$  99,995 % (dari NBS), sebagai blanko
3. Satu seri standar logam uranium
4. Standar spektrografi multi-unsur, SPEC MIX No. Cat 1000  
Komposisi standar 3 dan 4 dapat dilihat pada lampiran IV
5. "Carrier distillation", campuran  $AgCl - SrF_2 - Ga_2O_3$   
semua bahan berkualitas specpure dari SPEX MIX Ind.
6. Elektroda grafit SPK, spesifikasi elektroda dapat dilihat  
pada lampiran III
7. Developer D 19 B KODAK dan fixer F 5 KODAK.

#### Penyediaan bahan untuk dieksitasi

1. Standar sintetis untuk menentukan batas penentuan :  
Dibuat satu seri standar sintetis dengan cara mencampur standar multi-unsur SPEX MIX No. Cat 1000 kedalam blanko  $U_3O_8$  berukuran  $\leq 200$  mesh, sehingga diperoleh 9 macam standar dengan konsentrasi setiap unsur dalam masing-masing standar adalah : 0,1 , 0,3 , 1 , 3 , 10 , 30 , 100, 300 dan 1000 ppm. Masing-masing standar ditimbang 500 mg dimasukkan kedalam vial polystyrene, ditambah 50 mg campuran  $[ AgCl + SrF_2 (70/30) + 500 \text{ ppm } Ga_2O_3 ]$  , campuran kemudian diserba-samakan selama 15 menit menggunakan

SPEX MIXER MILL. Untuk setiap eksitasi ditimbang 100 mg dimasukkan kedalam anoda cawan grafit, cuplikan dibuat berongga dengan menggunakan pembuat rongga. Selanjutnya sediaan siap dieksitasi dengan sumber eksitasi dc arc.

## 2. Penyediaan standar untuk kurva kalibrasi :

Tujuh jenis standar logam uranium diubah kedalam bentuk oksida  $U_3O_8$  dengan cara sebagai berikut : ditimbang 2 gram masing-masing standar, ditempatkan dalam cawan platina, dipijarkan pada suhu  $850 - 900^{\circ}C$  selama 30 menit, kemudian dihaluskan hingga berukuran  $\leq 200$  mesh.

Setiap standar ditimbang sejumlah 500 mg, dimasukkan kedalam vial polystyrene yang telah berisi bola, cara kerja selanjutnya sama dengan cara kerja penyediaan standar sintetis.

## 3. Penyediaan cuplikan

Cuplikan dijadikan bentuk oksida  $U_3O_8$  dengan cara kerja yang sama dengan penyediaan standar untuk kurva kalibrasi. Sebagian cuplikan diencerkan dengan  $U_3O_8$  blanko dengan faktor pengenceran 5, 10 dan 100 X. Masing-masing cuplikan baik yang diencerkan maupun yang tidak diencerkan ditimbang sejumlah 500 mg dimasukkan kedalam vial polystyrene yang telah berisi bola, perlakuan selanjutnya sama dengan cara kerja penyediaan standar sintetis.

Kondisi eksitasi

- Daerah spektra 2100 - 4600 Å

- Lebar celah spektra 15  $\mu$
- Tinggi spektra 3 mm
- Jarak elektroda 4 mm
- Sumber eksitasi dc arc 10 Amp.
- Waktu eksitasi 45 detik
- Digunakan step filter.

#### Pencucian plat emulsi spektrografi

Garis spektra unsur dapat dilihat secara visual setelah plat emulsi dicuci sebagai berikut :

- direndam sambil digoyang didalam larutan developer pada suhu 21°C selama 3 menit
- dibilas dengan air
- direndam sambil digoyang didalam larutan fixer pada suhu 21°C selama 3 menit
- dicuci dengan air mengalir selama 5 menit
- dikeringkan pada suhu tidak lebih dari 32°C.

Semua perlakuan terhadap plat emulsi spektrografi dilakukan diruang gelap atau diterangi dengan lampu infra merah.

#### Pengukuran intensitas garis spektra

Garis spektra unsur ditentukan berdasarkan spektra kalibrasi unsur Fe dan spektra yang tergambar pada "master plate".

Konsentrasi unsur dalam cuplikan ditentukan berdasarkan kurva standar yang dibuat pada kertas grafik log-log, yaitu :

$$\log D_s / D_{Ga} \text{ vs. } \log C_B.$$

$D_s$  = hasil pembacaan densitometer unsur standar

$D_{Ga}$  = hasil pembacaan densitometer internal standar unsur Ga

$C_s$  = konsentrasi unsur.

Dengan menginterpolasi perbandingan harga  $D_x/D_{Ga}$  pada kurva standar maka konsentrasi unsur dalam cuplikan dapat ditentukan.

$D_x$  = hasil pembacaan densitometer unsur yang dianalisa.

#### C. HASIL DAN PEMBAHASAN

Dengan cara kerja sebagaimana diuraikan dimuka diperoleh hasil bahwa kepekaan metoda spektrografi terhadap unsur-unsur yang dianalisa adalah sebagai berikut :

0,3 ppm untuk unsur B

1 ppm untuk unsur Cu, Si, Sn

3 ppm untuk unsur Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb

10 ppm untuk unsur Al, Mo dan Zr.

Koefisien variasi untuk unsur-unsur yang ditentukan adalah berkisar antara 5 - 16 %. Koefisien variasi yang paling kecil adalah untuk unsur Si (4,8 %) dan harga paling besar adalah untuk unsur Zr (15,8 %). Hasil analisa 6 macam cuplikan  $UO_2$  disajikan pada tabel 2. Data analisa menunjukkan bahwa kandungan unsur paling kecil dari keenam cuplikan tersebut adalah unsur B (0,3 - 1,2 ppm) dan kandungan unsur paling besar adalah unsur Fe (480 ppm) dalam cuplikan IV.

Sebagaimana diuraikan dimuka bahwa spektra uranium sangat kompleks. Bila metoda spektrografi langsung dilakukan tanpa pemisahan terlebih dahulu, spektra uranium akan mengganggu dalam penentuan/identifikasi dan pengukuran intensitas unsur pengotor.

Didalam papernya, SCRIBNER dan MULLIN<sup>(2)</sup> mengemukakan " The principle function of the added material, or carrier, is to sweep out slowly the minute quantities of impurities volatilized by the heat of the electrode, thereby effecting a sharp separation from the more refractory matrix. At the same time, the carrier supports and stabilizes the arc ".

Lampiran V dan VI dicuplik dari referensi<sup>(3)</sup> memperlihatkan pengaruh "carrier distillation"  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AgCl}$  dan  $\text{BaCl}_2$  terhadap unsur pengotor B, Mg dan Fe yang terkandung didalam  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Terlihat bahwa "carrier distillation" mempercepat penguapan unsur pengotor didalam proses eksitasi sehingga memperbesar pembentukan spektra unsur pengotor. Efisiensi "carrier distillation" bergantung pada jenis dan jumlah "carrier distillation" yang digunakan, disamping itu kondisi eksitasi menentukan pembentukan spektra unsur pengotor.

Penggunaan "carrier distillation" campuran telah banyak diteliti dan digunakan. Campuran garam (fluorida - khlorida) sering dijumpai sebagai "carrier distillation" dengan komposisi campuran yang bervariasi. G. Baudin dan R. Pichat (Note technique No. SCCA. B. 69. 02 CEN Fontenay-aux-Roses) telah mempelajari beberapa campuran garam halida untuk digunakan sebagai "carrier distillation". Campuran yang dipelajari  $\text{AgCl} - \text{SrF}_2$ ,  $\text{AgCl} - \text{LiF}$ ,  $\text{AgCl} - \text{GaF}_3$  dan campuran halida yang ditambah  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Dari hasil penelitian tersebut disimpulkan bahwa campuran  $\text{AgCl} + \text{SrF}_2 + \text{Ga}_2\text{O}_3$  merupakan "carrier distillation" yang "favorable".



Dengan demikian di CEN Fontenay-aux-Roses digunakan campuran  $\text{AgCl-SrF}_2 - \text{Ga}_2\text{O}_3$  sebagai "carrier distillation" pada penentuan unsur pengotor yang terkandung dalam uranium oksida. Sebagai pelengkap tulisan ini, pada lampiran VII dapat dilihat spesifikasi  $\text{UO}_2$  Canada.

#### IV. KESIMPULAN

Dari uraian yang dikemukakan dapat diambil kesimpulan sebagai berikut :

1. Sebelum unsur pengotor ditentukan dengan metoda spektrografi emisi, cuplikan terlebih dahulu diubah menjadi oksida stabil  $\text{U}_3\text{O}_8$ .
2. Penambahan "carrier distillation" sangat diperlukan pada penentuan unsur pengotor dalam oksida uranium dengan metoda spektrografi emisi tanpa pemisahan unsur. Hal ini dapat dilihat pada penentuan unsur pengotor tanpa penambahan "carrier distillation" spektra unsur pengotor sulit ditentukan karena gangguan spektra uranium.
3. Diperlukan standar primer  $\text{U}_3\text{O}_8$  kemurnian tinggi yang mengandung unsur pengotor  $\leq 50$  ppm dan jumlah unsur-unsur yang mempunyai serapan neutron besar tidak lebih dari 1 ppm. Hal ini diperlukan untuk uji kualitas uranium oksida kualitas nuklir.
4. Metoda analisa yang diuraikan dapat diuji coba kembali dan atau sebagai pombanding pada penentuan unsur pengotor uranium oksida dengan metoda spektrografi emisi.

Tabel 1. Batas penentuan yang teramati dan koefisien variasi\* penentuan unsur-unsur pengotor dalam  $U_3O_8$ .

Unsur	Panjang gelombang (Å)	Batas penentuan (ppm)	Koefisien variasi (%)
Al	3082,16	10	11,2
B	2497,73	0,3	9,8
Co	3435,51	3	9,4
Cr	2843,25	3	10,4
Cu	3247,54	1	11,8
Fe	3020,64	3	7,1
Mn	2794,84	3	7,9
Mo	3132,59	10	5,2
Ni	3050,82	3	11,2
Pb	2833,07	3	13,7
Si	2881,58	1	4,8
Sn	2839,99	1	8,7
Zr	3391,98	10	15,8
Ga	2874,24 2943,64	) sebagai internal standard	

\* Koefisien variasi dihitung berdasarkan rumus :

$$V \% = \frac{100}{\bar{x}} \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{(n - 1)}}$$

- V = koefisien variasi
- $x_i$  = konsentrasi hasil tiap pengukuran
- $\bar{x}$  = konsentrasi rata-rata hasil pengukuran
- n = jumlah pengukuran ( 6 ).

Tabel 2. Hasil analisa spektrografi unsur-unsur pengotor UO<sub>2</sub>

Cuplikan	Unsur pengotor (ppm.)												
	Al	B	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Si	Sn	Zr
I	24	0,4	3	18	2	44	5	15	22	4	48	3	18
II	23	0,3	3	15	2	32	5	15	18	5	28	4	22
III	27	0,3	3	15	2	32	5	28	18	4	23	5	18
IV	205	0,7	8	154	5	480	54	18	19	4	304	5	154
V	38	0,8	4	25	5	195	23	13	25	5	29	4	27
VI	12	1,2	4	5	5	24	5	10	20	5	26	3	52

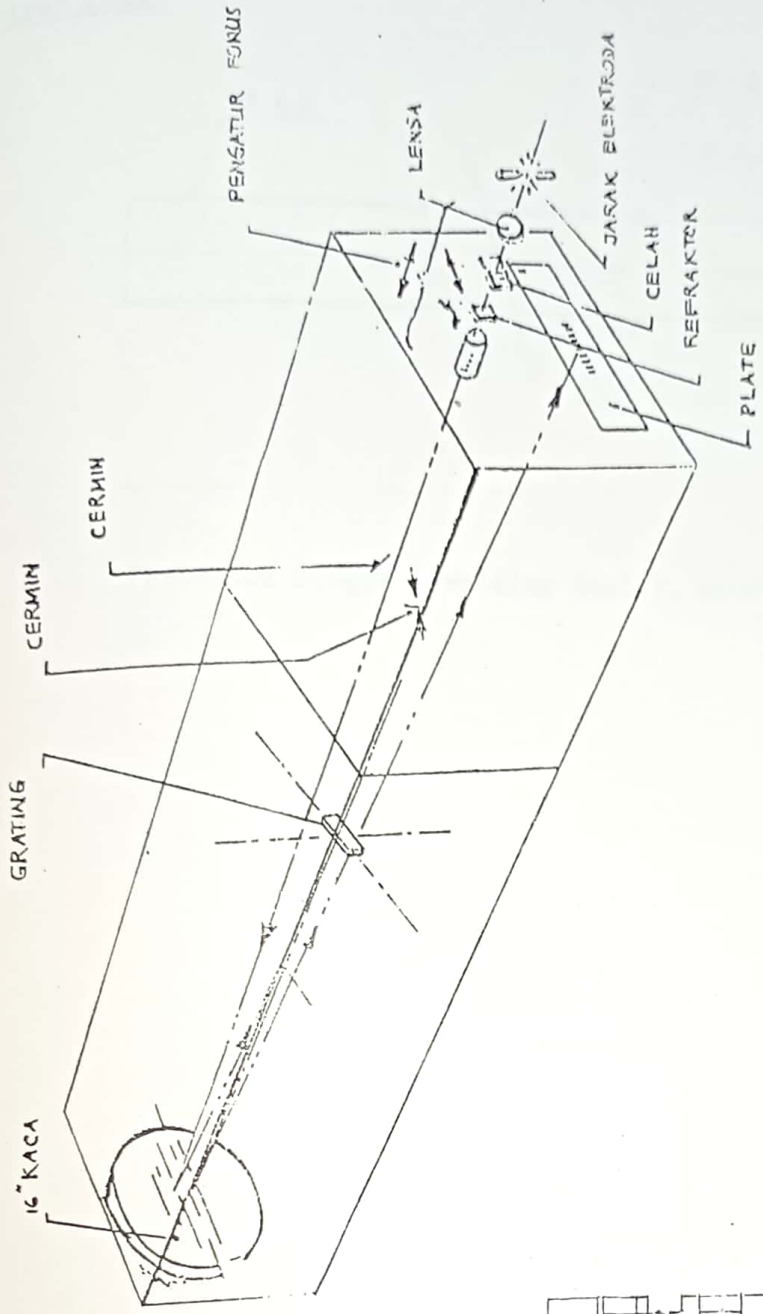
DAFTAR ACUAN

1. Harrison, G.R., Wavelength Tables of 100.000 Spectrum Lines, M.I.T., New York, John Willey & Sons (1939).
2. Scribner, B.F., Mallin, M.R., J. Research of National Bureau of Standards Vo. 37. 379 - 89 (1946).
3. Danniell, J.L., A detailed study of the carrier concentration method of spectrochemical analysis, Richland, Washington, Hanford Atomic Products Operation, General Electric Company (1960).
4. Murray, A.J., Marley, J.L., Scott, J.E., Spectrographic analysis response of a carrier to plutonium - uranium mixed oxides, NUMEC - 3524 - 76 , Nuclear Materials and Equipment Corporation Apollo, Pennsylvania (1970).
5. CEA, Methodes D'analyse CETAMA, No. 3 - No. 5, Presses Universitaires de France (1962 - 1970).
6. Catatan pribadi selama penulis mengikuti latihan kerja di CEN Fontenay-aux-Roses Perancis (1982).
7. Zaidi, S.M.H., Production of Nuclear Grade  $UO_2$  Powder, Kursus Teknologi Bahan Nuklir I, PPBMI - BATAN Yogyakarta (1983).

Lampiran I. Macam, komposisi "carrier distillation" serta pemakainya.

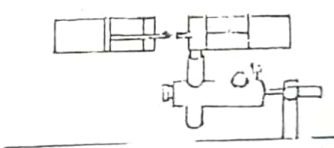
Carrier Distillation	Jumlah yang ditambahkan ( % )	Pemakai
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	Argonne National Laboratory (ANL)
		National Bureau of Standard (NBS)
		Batelle North West (BNW)
		Monsanto Research Corporation (MRC)
		New Brunswick Laboratory (NBL)
	3	Goodyear Atomic Corporation (GAC)
	4	Savannah River Plant (SRP)
AgCl	6	Los Alamos Scientific Laboratory (LASL)
		Batelle Memorial Institute (BMI)
		Batelle North West (BNW)
		Springfields Works
		Los Alamos Scientific Lab. (LASL)
KCl	2 - 5	International Atomic Energy Commission (IAEC)
	5 - 7	Springfield Works
NaCl	2 - 3	Springfield Works
	5 - 7	
	6	Goodyear Atomic Corporation (GAC)
AgCl-LiF (11/1)	7,5	Lawrence Radiation Laboratory (LLNL)
	10	National Lead Company (NLC)
	10	Mallinckrodt Chemical Works (MCW)
AgCl-SrF <sub>2</sub>	6	Union Carbide Corporation
	15	CEN Grenoble
	15	CEN Grenoble
	10	CEN Fontenay-aux-Roses
	16,7	Union Carbide Corporation
AgCl-AgF (4/1)	16,7	Union Carbide Corporation

\* Note technique No.SCAA.B.69.02 CEN Fontenay-aux-Roses.

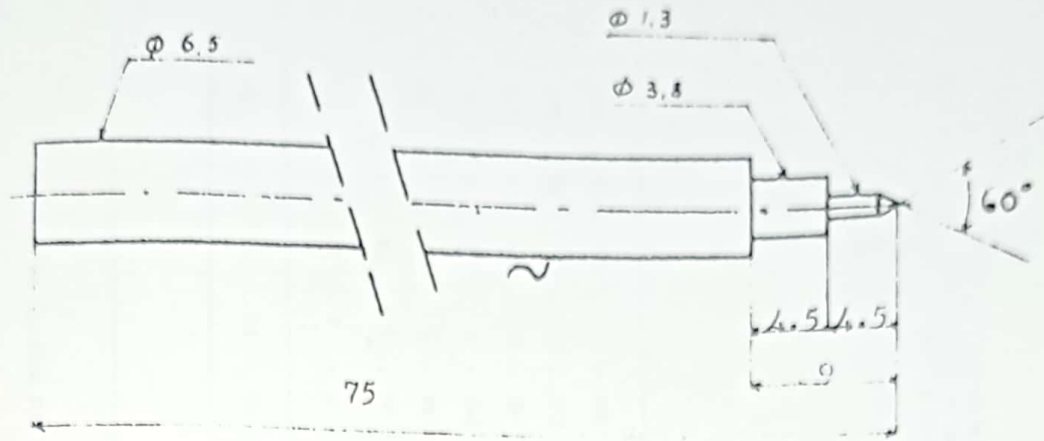


Lampiran II. DIAGRAM OPTIC EBERT SPEKTROGRAF 3.4 M

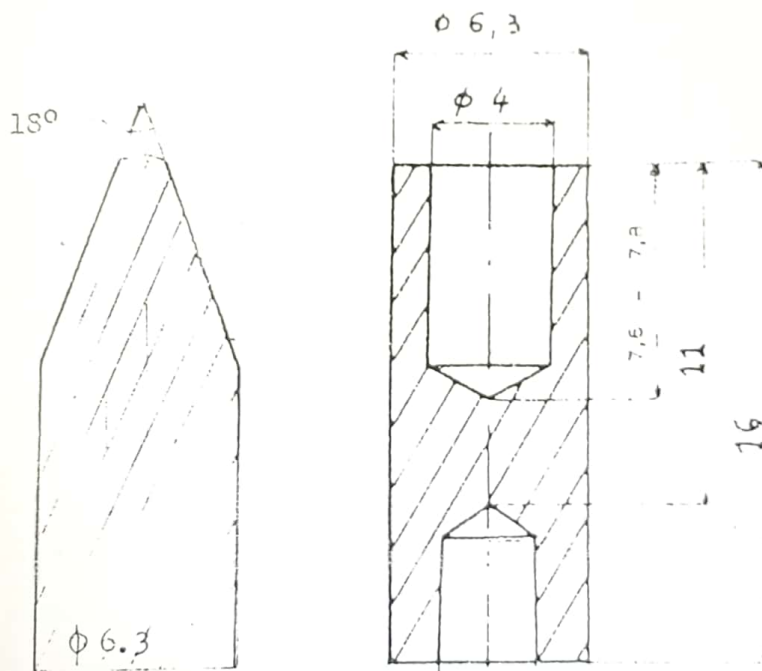
Sumber eksitasi



Lampiran III.



Pembentuk rongga ( venting tool ), ukuran mm.



Elektroda grafit: katoda

anoda

Lampiran IV: Komposisi unsur yang terkandung dalam standar logam uranium dan SPEX MIX No. Cat. 1000.

Unsur pengotor (ppm.)

Standar	Ag	Al	B	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Mi	Pb	Si	Sn	Zn
A	0,5	15	0,2	1	3,5	2	25	3,5	1	7	1	10	2	-
B	0,5	40	0,2	4	5	12	70	6	7	24	1,5	70	2	25
C	0,5	40	0,6	4	32	55	140	25	20	190	5	22	4	55
D	0,6	90	0,8	8	140	72	450	32	30	290	2	40	7	70
E	1,2	120	1,5	15	15	7	35	4	50	50	15	13	20	110
F	1,3	150	0,4	26	17	23	200	60	95	110	25	110	20	150
G	10	210	2,2	55	115	100	480	120	210	320	23	230	50	240

CERTIFICATE OF ANALYSIS

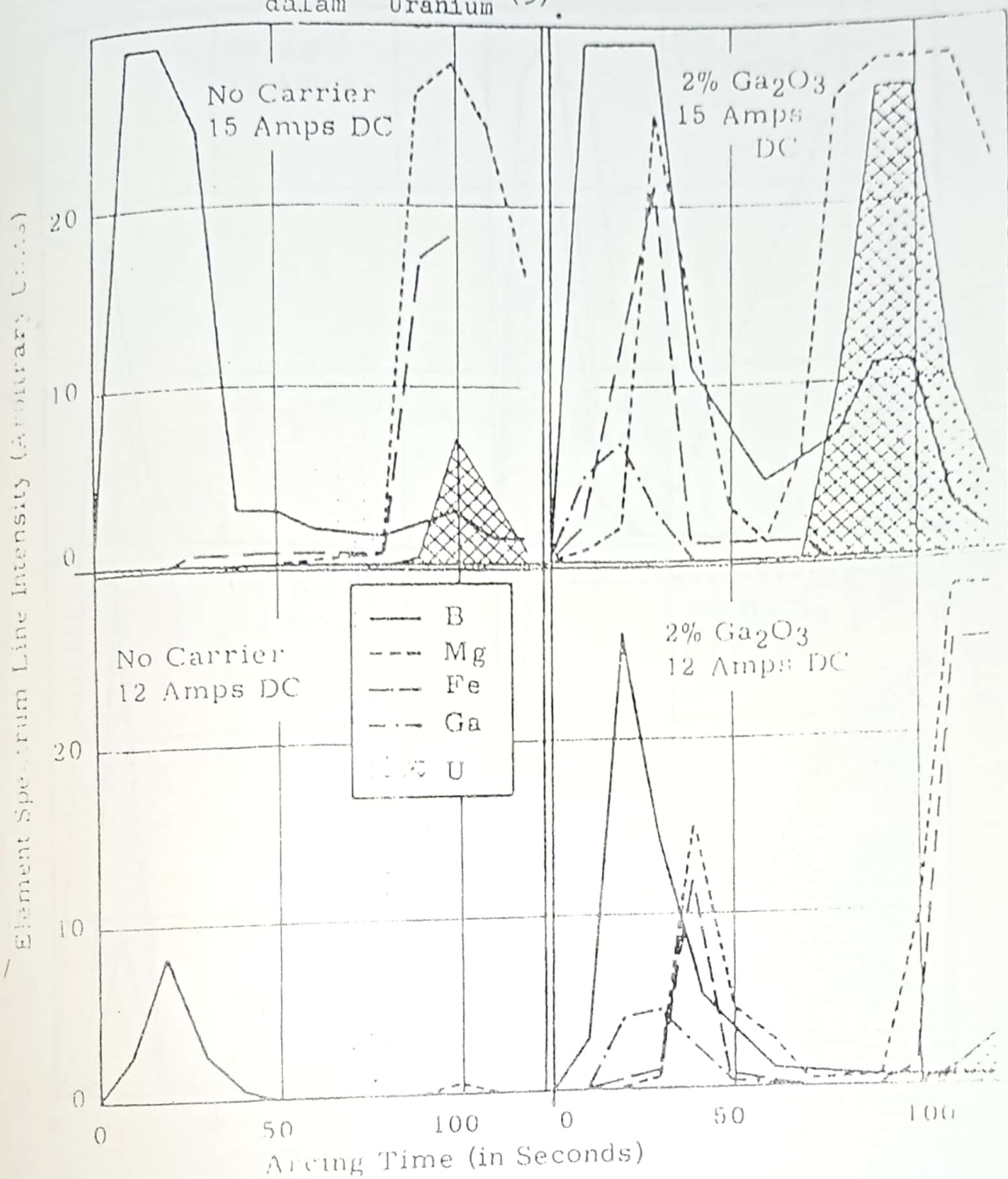
MATERIAL: Spex Mix  
 CAT NO: 1000  
 LOT NO: #1230

ASSAY: 1.27% of each of the following 49 elements

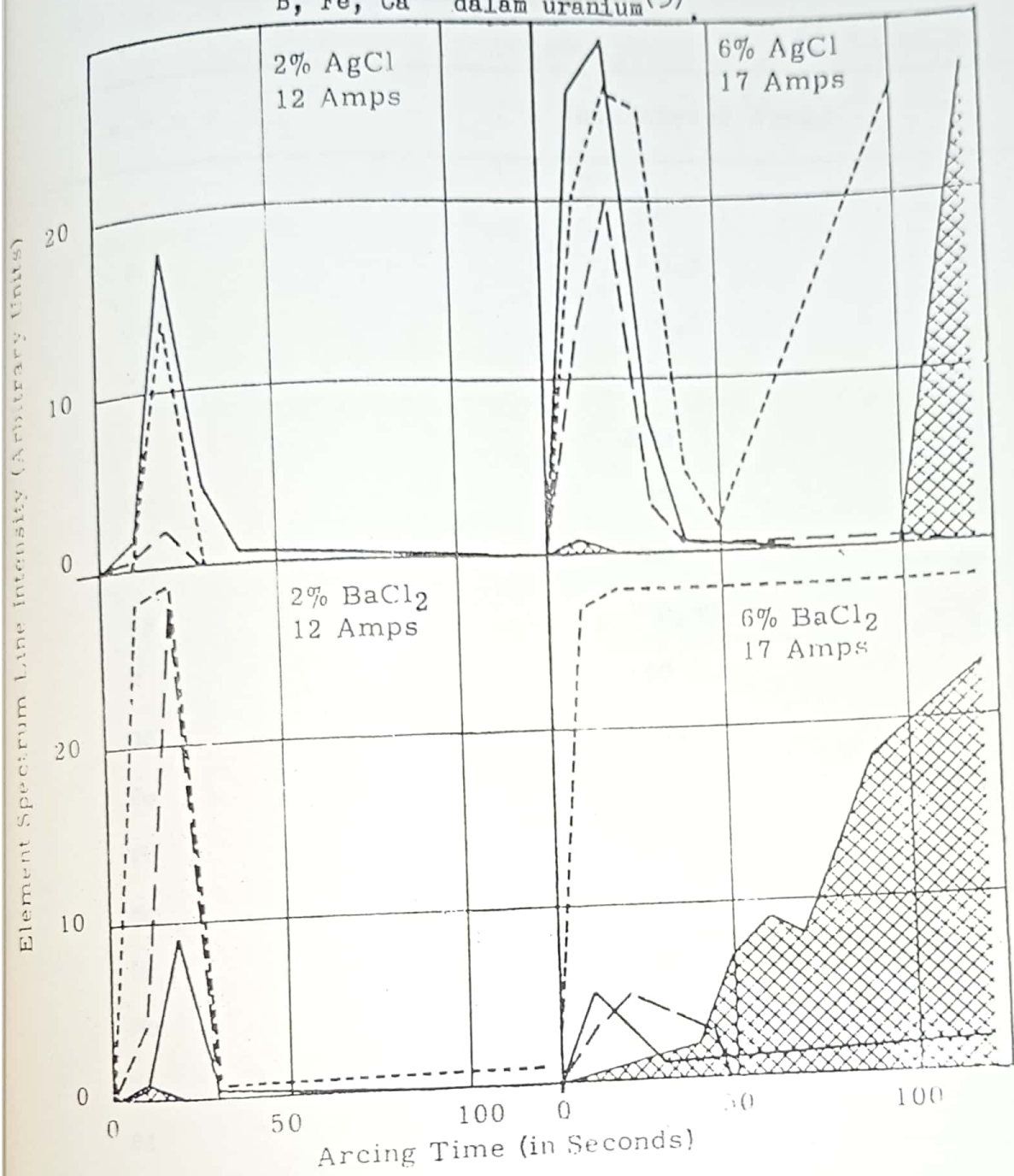
- Ag, Al, As, Bi, Ba, Be, B, Br, Ca, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, F, Fe, Ga, Ge, Hg, I, In, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Te, Th, Ti, U, V, W, Zn, Zr.



Lampiran V. Pengaruh  $Ga_2O_3$  terhadap B, Mg, Fe dalam uranium (3).



Lampiran VI. Pengaruh AgCl dan BaCl<sub>2</sub> terhadap B, Fe, Ca dalam uranium<sup>(3)</sup>.



Carriers. AgCl; BaCl<sub>2</sub>  
 Elements: Impurity Group I — (B)  
 II - - (Fe)  
 III . . . (Ca)  
 Uranium xxxx

WESTINGHOUSE WASH

Dijital dengan CamScanner

Lampiran VII.

Spesifikasi  $UO_2$  Canada ( Canadian specification of  $UO_2$  powder ).

U n s u r	Konsentrasi (ppm)
Al	25
B	0,3
Cd	0,2
Ca	50
C	200
Cr	15
Cu	10
Dy	0,15
F	30
Gd	0,1
Fe	50
Pb	-
Mg	10
Mn	5
Mo	2
Ni	20
Si	30
Na	-
Th	200
V	-
Zn	-