

OPTIMASI METODE EKSTRAKSI DAN *STRIPPING* DALAM ANALISIS ISOTOP ZIRKONIUM SEBAGAI MONITOR *BURN UP*

Yanlinastuti¹, Boybul², Iis Haryati³, S.Fatimah⁴, Aslina Br. Ginting⁵

PTBBN-BATAN, Tangerang Selatan, Indonesia, ellyhasta@yahoo.com

ABSTRAK

OPTIMASI METODE EKSTRAKSI DAN *STRIPPING* DALAM ANALISIS ISOTOP ZIRKONIUM SEBAGAI MONITOR *BURN UP*. Telah diperoleh optimasi parameter proses ekstraksi dan *stripping* untuk pemisahan unsur Zr standar maupun Zr dalam bahan bakar UZr pra iradiasi. Tujuan penelitian adalah untuk mempersiapkan metode pemisahan Zr yang terdapat dalam bahan bakar pra maupun pasca iradiasi. Hal ini diperlukan karena Zr merupakan salah satu monitor *burn-up* untuk isotop yang mempunyai umur paruh pendek. Pemisahan Zr dilakukan dengan metode ekstraksi yang dilanjutkan dengan proses *stripping*. Hasil pemisahan Zr dengan ekstraksi diperoleh unsur Zr berada dalam fasa organik. Zr dalam fasa organik tersebut di *stripping* dengan H₂SO₄. Proses ekstraksi dilakukan pada berbagai kondisi diantaranya adalah variasi waktu, variasi keasaman HNO₃, variasi pengeskrak dengan TBP (Tri Butyl Phosphate) dalam pengencer kerosen, sedangkan *stripping* dilakukan pada variasi waktu dan keasaman H₂SO₄. Larutan hasil ekstraksi dan *stripping* kemudian dianalisis dengan spektrofotometri UV-Vis menggunakan pengompleks arsenazo III, sehingga diperoleh kandungan Zr. Hasil ekstraksi dan *stripping*, diperoleh kondisi ekstraksi yang optimum dengan waktu ekstraksi 40-50 menit diperoleh koefisien distribusi 0,85 dan efisiensi 45% pada keasaman HNO₃ 5M dan perbandingan pengeskrak TBP/kerosen 50:50 %, sedangkan kondisi optimal proses *stripping* diperoleh pada keasaman H₂SO₄ 2M dengan waktu 40 menit. Optimasi parameter proses ekstraksi dan *stripping* digunakan untuk analisis unsur Zr di dalam paduan UZr 6% dan diperoleh rekoveri pemisahan unsur Zr sebesar 91,840%. Parameter optimal metode ekstraksi dan *stripping* untuk pemisahan unsur Zr dalam bahan bakar UZr selanjutnya dapat digunakan untuk pemisahan Zr dari hasil fisi lainnya dalam bahan bakar pasca iradiasi.

Kata kunci : *burn up*, zirkonium, ekstraksi, *stripping*, parameter, spektrofotometer UV-Vis

ABSTRACT

OPTIMIZATION OF EXTRACTION AND STRIPPING METHODS IN ANALYSIS OF ZIRCONIUM ISOTOPE AS BURN-UP MONITORING. Optimized extraction and stripping process parameters have been obtained both for standard Zr separation and Zr analysis in fresh fuel. The research aims to prepare separation method of Zr in both fresh and irradiated fuel. It is necessary since Zr is one of isotope for burn-up monitoring which has short half life. Separation of Zr was carried out by extraction method followed by stripping. The result of Zr separation by extraction process, Zr in the organic phase was stripped using H₂SO₄. The extraction process was carried out in various condition, i.e. time, acidity (HNO₃), and TBP (Tri Butyl Phosphate)/kerosene ratio variation, while the stripping process was carried out with time and acidity (H₂SO₄) variation. The extraction and stripping results were analyzed by UV-Vis spectrometry using arsenazo III complexing agent to obtain Zr content. The optimum extraction condition was found to be at extraction time of 40-50 minutes (distribution coefficient of 0.85 and efficiency of 45%) in HNO₃ 5M and TBP/kerosene ratio of 50:50 % volume, while the optimum condition for stripping process was at H₂SO₄ 2M acidity for 40 minutes. These optimized parameters in the extraction and stripping process were used as analysis of Zr in UZr 6% alloy, where was obtained separation recovery of Zr was 91,840%. The optimum parameters of extraction and stripping method for separation of Zr in UZr fuel was used in the separation of Zr from other fission products in irradiated fuel.

Keyword: *burn-up*, zirconium, extraction, *stripping*, UV-Vis spectrometry

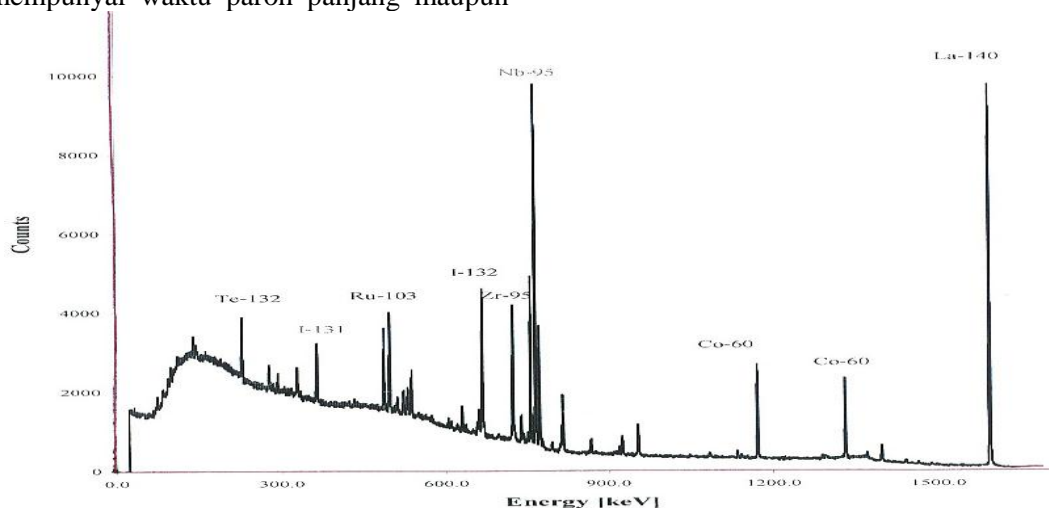
PENDAHULUAN

Pengujian *Post Irradiation Examination* (PIE) yang terkait dengan kegiatan uji fisikokimia adalah penentuan *burn up* (derajat bakar). *Burn up* bahan bakar ditentukan dari besarnya isotop ^{235}U yang telah mengalami reaksi fisi dengan neutron. Besar *burn up* bahan bakar yang diizinkan untuk pengoperasian reaktor RSG-GAS di Serpong adalah sebesar 56 % pada daya maksimal 30 MW. Bahan bakar yang telah diiradiasi dengan *burn up* 56 %, selanjutnya dikirim ke Instalasi Radiometalurgi (IRM) untuk dilakukan pengujian PIE, diantaranya adalah penentuan *burn up* secara merusak dengan analisis fisikokimia. Analisis uji fisikokimia bertujuan untuk mengetahui kandungan hasil fisi maupun *heavy element* (unsur bermassa berat) dalam bahan bakar untuk selanjutnya digunakan dalam perhitungan *burn up*. Besar *burn up* digunakan untuk membuktikan kesesuaian besar *burn up* yang diperoleh dengan menggunakan *software* Origin[1].

Isotop yang dapat digunakan sebagai monitor *burn up* adalah isotop yang mempunyai waktu paruh panjang maupun

dengan waktu paruh pendek. Ada beberapa isotop dengan waktu paruh panjang antara lain adalah ^{235}U , ^{239}Pu , ^{148}Nd , ^{137}Cs , ^{152}Eu , ^{90}Sr , ^{143}Ce , sedangkan isotop yang mempunyai waktu paruh pendek adalah ^{103}Ru , ^{95}Zr dan ^{95}Nb (waktu paruh isotop $^{103}\text{Ru} = 371,5$ hari, $^{95}\text{Zr} = 65$ hari dan isotop $^{95}\text{Nb} = 35$ hari[2,3]).

Berdasarkan penelitian[2] dari Chile melakukan perhitungan *burn up* menggunakan isotop ^{95}Zr dengan waktu pendinginan 30 hari. Pemilihan isotop ini bertujuan untuk mengetahui kandungan hasil fisi dengan waktu paruh pendek yang terdapat di dalam suatu bahan bakar pasca iradiasi dan selalu dibandingkan dengan kandungan isotop ^{137}Cs . Perbandingan kandungan isotop ^{95}Zr dengan ^{137}Cs dalam perhitungan *burn up* didasarkan kepada besar *fission yield* antara ^{95}Zr dengan ^{137}Cs hampir sama yaitu masing masing 6,49 % untuk ^{95}Zr dan 6,02 % untuk ^{137}Cs . Hal ini penting dilakukan sebagai faktor koreksi terhadap kandungan isotop ^{95}Zr . Beberapa isotop hasil fisi yang dihasilkan setelah mengalami proses pendinginan selama 30 hari dianalisis menggunakan spektrometer gamma seperti ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Spektrum isotop hasil fisi dengan ^{103}Ru , ^{95}Zr , ^{95}Nb dan ^{140}La [3]

Gambar 1 menunjukkan dengan waktu pendinginan yang cukup singkat diperoleh beberapa isotop hasil fisi yang mempunyai waktu paruh pendek seperti ^{103}Ru , ^{95}Zr , ^{95}Nb dan ^{140}La .

Di beberapa negara perhitungan *burn up* secara radiokimia dilakukan menggunakan beberapa isotop hasil fisi sebagai monitor *burn up*. Di Korea

menggunakan isotop Nd, U dan Pu, di Chile menggunakan isotop ^{95}Zr dan di India maupun Amerika menggunakan isotop Cs, U dan Pu sebagai monitor *burn up*. Di Laboratorium IRM telah dilakukan perhitungan *burn up* bahan bakar PEB $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ pasca iradiasi dengan menggunakan isotop Cs, U dan Pu (waktu paruh isotop $^{137}\text{Cs} = 30,17$ tahun dan isotop

U, ($^{234}\text{U} = 2,45 \cdot 10^5$ tahun, $^{235}\text{U} = 7,04 \cdot 10^8$ dan $^{238}\text{U} = 4,48 \cdot 10^9$ tahun, dan isotop $^{239}\text{Pu} = 2,41 \times 10^4$ tahun)[4,5,6].

Upaya untuk mendukung penentuan *burn up* melalui perhitungan kandungan hasil fisi dengan waktu paruh pendek, maka pada penelitian ini dipersiapkan metode pemisahan unsur Zr menggunakan larutan standar Zr. Pemisahan Zr dilakukan dengan cara ekstraksi dan *stripping* dan dianalisis menggunakan spektrofotometer UV-Vis seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Spektrofotometer UV-Vis Perkin Elmer Lamda 15

Proses ekstraksi merupakan suatu komponen campuran homogen menggunakan pelarut cair berdasarkan prinsip perbedaan kelarutan[7,8]. Proses ekstraksi dapat memisahkan unsur Zr dari kadar rendah sampai dengan kadar tinggi. Pemisahan U dengan Zr pada proses ekstraksi dapat mengubah logam Zr menjadi senyawa kompleks Zr-arsenazo yang dapat larut dalam fase organik. Fase organik mempunyai gugus ligan yang dapat bereaksi selektif terhadap salah satu atau beberapa unsur logam yang ada dalam fase air. Pada proses ekstraksi cair-cair pemilihan solven sangat penting, karena solven berperan dalam kecepatan pemisahan, peningkatan efisiensi, dan faktor pemisahan[8]. Salah satu jenis solven yang umum digunakan pada proses ekstraksi adalah TBP(Tri Butyl Phosphate). Pada banyak proses ekstraksi, ekstraktn dilarutkan dengan suatu pengencer yang tidak saling bereaksi yang disebut diluen. Pemakain diluen terutama untuk memperbaiki sifat fisika dari fasa organik mempunyai berat jenis dan kekentalan yang tinggi, sehingga menyebabkan sukarnya proses pemindahan solut dari fasa air ke fasa organik. Upaya

untuk mempermudah proses ekstraksi tersebut kekentalan fasa organik harus diturunkan dengan cara penambahan organik. Salah satu pengencer organik yang sering digunakan adalah kerosen[9,10].

Penelitian bertujuan untuk mengetahui parameter yang berpengaruh terhadap hasil pemisahan Zr dengan cara ekstraksi dan *stripping* menggunakan bahan standar. Parameter tersebut antara lain keasaman larutan umpan, larutan pengeksrak dan waktu ekstraksi, sedangkan parameter proses *stripping* yang dilakukan adalah waktu *stripping* dan keasaman umpan. Indikator keberhasilan proses pemisahan Zr ditunjukkan dengan perubahan besaran efisiensi dan koefisien distribusi (Kd). Menurut hukum distribusi Nerst[9] bila ke dalam dua pelarut yang tidak saling bercampur dimaksudkan solut yang dapat larut dalam kedua pelarut tersebut maka akan terjadi pembagian kelarutan. Solut akan terdistribusi dengan sendirinya ke dalam dua pelarut tersebut setelah dikocok dan dibiarkan terpisah. Perbandingan konsentrasi solut di dalam kedua pelarut tersebut tetap dan merupakan suatu tetapan. Tetapan tersebut disebut tetapan distribusi atau koefisien distribusi. Koefisien distribusi dinyatakan dengan persamaan[11]

$$Kd = \frac{C_o}{C_a} \quad (1)$$

dengan :

K_d : koefisien distribusi dan

C_o dan C_a , masing-masing adalah konsentrasi solut pada pelarut organik dan air. Bila harga K_d besar, solut secara kuantitatif akan cenderung terdistribusi lebih banyak ke dalam pelarut organik, sedangkan sebagai indikator keberhasilan suatu ekstraksi digunakan besaran berupa efektifitas yang dinyatakan dengan persen solut terekstrak dalam fasa organik dan dapat diperoleh dengan persamaan (2).[12]

$$E = \frac{C_2}{F} \times 100\% \quad (2)$$

dengan :

E : efisiensi ekstraksi (%),

C_2 : konsentrasi solut dalam fasa organik dan

F: konsentransi umpan untuk ekstraksi.

Sementara itu, untuk mengetahui keberhasilan suatu proses *stripping* dapat dilakukan dengan menghitung besar efisiensi dengan menggunakan persamaan (3)(13,14].

$$\text{Efisiensi stripping} = \frac{\text{Zr fasa air internal}}{\text{Zr Fasa organik}} \times 100\% \quad (3)$$

Parameter optimal dari metode ekstraksi dan *stripping* standar Zr digunakan untuk pemisahan unsur Zr dalam bahan bakar UZr dan selanjutnya pada penelitian mendatang dapat digunakan untuk pemisahan Zr dari hasil fisi lainnya.

METODOLOGI

A. Optimasi parameter ekstraksi

Larutan standar Zr sebanyak 10 mL dengan konsentrasi 100 ppm diekstraksi dengan TBP/kerosen yaitu pada perbandingan 10:90; 20:80; 30:70; 40:60; 50:50 dan 60:40 % volume dan variasi waktu ekstraksi 10; 20; 30; 40 dan 50 menit. Hasil ekstraksi Zr kemudian diukur fasa cair dari proses *stripping* diukur dengan UV-VIS menggunakan pengomplek Arsenazo III 0,1%. Hasil pengukuran diperoleh hubungan absorbansi dengan konsentrasi Zr di dalam larutan sampel. Parameter optimal dengan indikator

HASIL DAN PEMBAHASAN

a. Optimasi parameter proses ekstraksi dan *stripping*

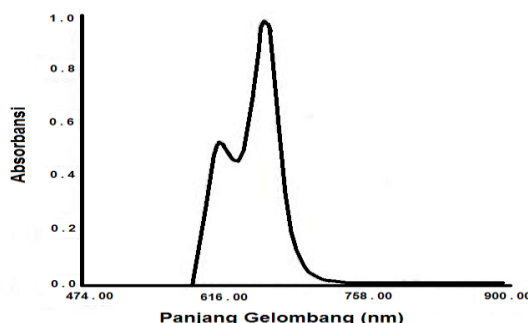
menggunakan UV-Vis dan diperoleh perbandingan TBP/kerosin optimal pada 50:50 dengan waktu 40-50 menit. Kondisi optimal tersebut selanjutnya digunakan untuk mengekstraksi standar Zr pada variasi keasaman HNO₃ dengan konsentrasi 1 ;2; 3; 4; 5; 6 dan 7 M sehingga diperoleh parameter keasaman HNO₃ pada 5M. Parameter optimal untuk ekstraksi Zr dengan konsentrasi umpan 100 ppm yang diperoleh yaitu pada waktu 40-50 menit, perbandingan TBP/kerosin 50:50 dan keasaman HNO₃ pada 5 M kemudian digunakan untuk mengekstraksi larutan Zr.

B. Optimasi parameter *stripping*

Hasil ekstraksi diperoleh unsur Zr berada dalam fasa organik dan unsur lainnya berada dalam fasa cair. Upaya mengetahui kandungan Zr dalam fasa organik dilakukan proses *stripping* menggunakan H₂SO₄ dengan variasi keasaman 0,5; 1; 2; 3 dan 4 M dan variasi waktu 10; 20; 30; 40 dan 50 menit sehingga terpisah fasa cair dan fasa organik. Kandungan Zr dalam

keberhasilan mengacu kepada besaran efisiensi ekstraksi, efisiensi *stripping* dan koefisien distribusi (Kd) sampel standar Zr selanjutnya digunakan untuk pemisahan Zr dalam paduan (ingot) UZr 6% yang telah dilarutkan menggunakan HNO₃ dan HF

Hasil pengukuran dengan spektrofotometer UV-Vis senyawa kompleks Zr-arsenazo III terlihat absorbansi pada panjang gelombang 666,3 nm, seperti terlihat pada Gambar 2[4].

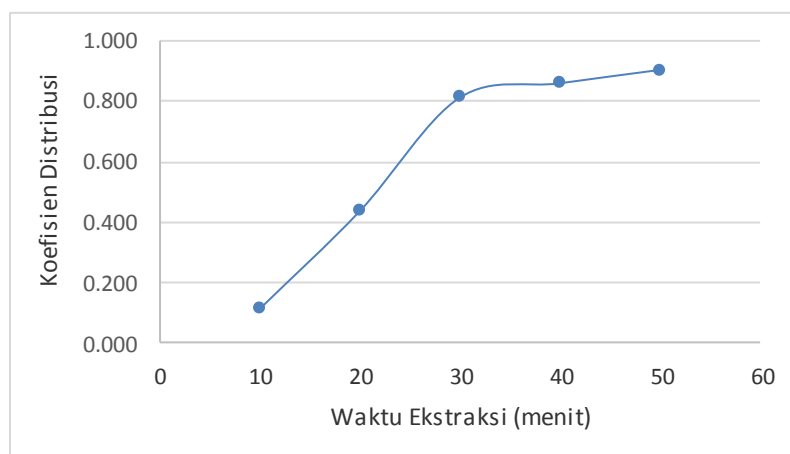


Gambar 2. Spektrum serapan pengomplek zirkonium dengan arsenazo III

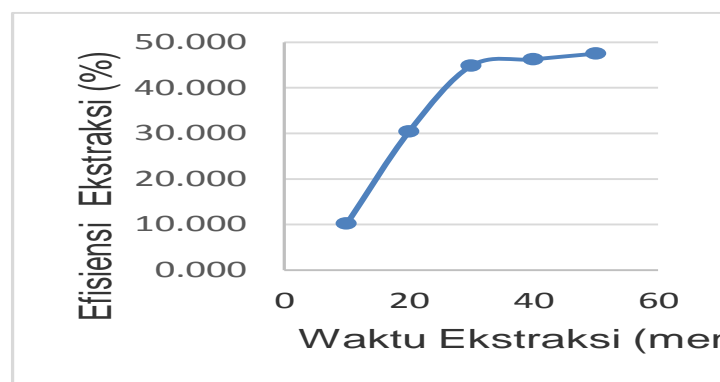
Hasil ekstraksi unsur Zr dengan variasi waktu 10;20; 30; 40 dan 50 menit dan perbandingan volume TBP/kerosen 50:50

diperoleh koefisien distribusi antara 0,113 hingga 0,905 dan efisiensi ekstraksi sebesar

10,17 hingga 47,50 % seperti yang ditunjukkan pada Gambar 3 dan 4.



Gambar 3. Pengaruh waktu ekstraksi terhadap koefisien distribusi



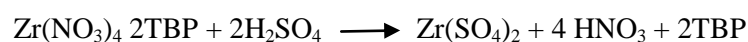
Gambar 4. Pengaruh waktu ekstraksi terhadap efisiensi ekstraksi

Dari Gambar 3 dan 4 diketahui bahwa waktu proses ekstraksi terjadi pada waktu 30 menit dengan koefisien distribusi 0,813 dan efisiensi ekstraksi sebesar 44,83 %. Meningkatnya waktu ekstraksi Zr hingga 30 menit, unsur Zr yang terekstraksi ke dalam fasa organik semakin besar. Untuk waktu ekstraksi 40 hingga 50 menit diketahui bahwa waktu kesetimbangan proses ekstraksi sudah tercapai. Hal ini terlihat dengan kandungan unsur Zr yang berada

dalam fasa organik relatif sama dan konstan. Fenomena ini menunjukkan pada waktu ekstraksi 10 hingga 30 menit, TBP mudah mengekstrak Zr dan pemilihan kerosen sebagai pengencer dalam TBP dapat meningkatkan efisiensi pemisahan Zr dan memperbesar kemampuan ekstrak dalam membentuk kompleks dengan Zr. Reaksi kimia yang terjadi pada proses ekstraksi pemisahan Zr terjadi seperti berikut[10,11]:



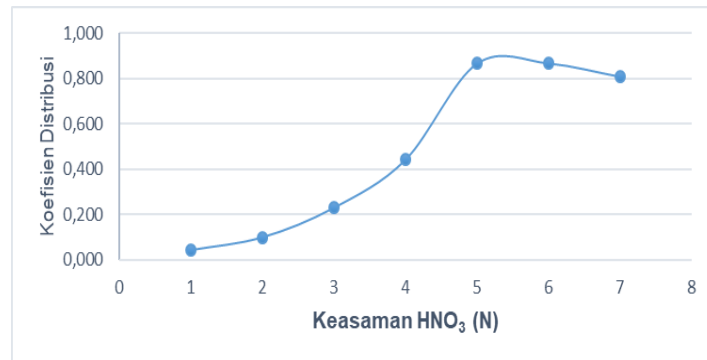
Senyawa kompleks $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$ dan TBP berada dalam fasa organik seperti kemudian di *stripping* menggunakan H_2SO_4 sehingga terpisah Zr berada dalam fasa cair reaksi berikut:



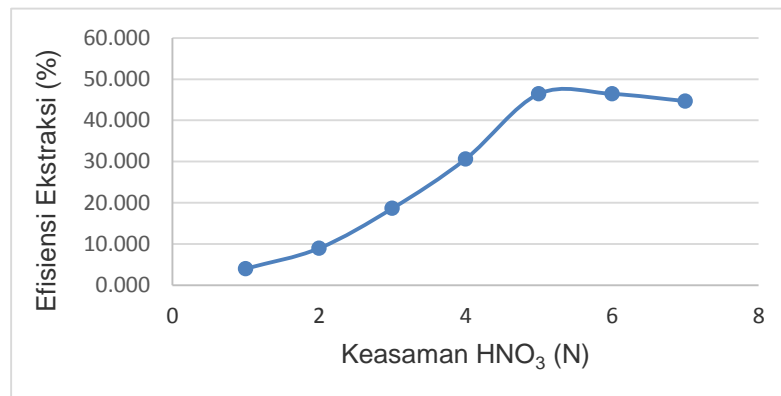
Selain pengaruh waktu, parameter lain yang diamati dalam proses ekstraksi ini adalah pengaruh keasaman HNO_3 dan perbandingan ekstrak TBP/kerosen.

Pengaruh keasaman HNO_3 terhadap koefisien distribusi dan koefisien ekstraksi dengan variasi keasaman HNO_3 dari 1

sampai dengan 7 N ditunjukkan pada Gambar 5 dan 6.



Gambar 5. Pengaruh keasaman HNO_3 terhadap koefisien distribusi



Gambar 6. Pengaruh keasaman HNO_3 terhadap efisiensi

Gambar 5 dan 6 menunjukkan bahwa konsentrasi keasaman cukup berpengaruh terhadap koefisien distribusi dan efisiensi ekstraksi zirkonium. Semakin tinggi konsentrasi keasaman HNO_3 hingga 5N semakin besar koefisien distribusi dan efisiensi ekstraksi. Koefisien distribusi dan efisiensi ekstraksi diperoleh pada keasaman HNO_3 5N masing-masing sebesar 2,560 dan 71,91%. Keasaman umpam berfungsi sebagai *salting out agent* yang turut mendorong impuritas keluar dari fasa organik. Apabila keasaman umpam ditingkatkan lebih dari 5N menyebabkan koefisien distribusi dan efisiensi ekstraksi justru semakin menurun. Hal ini disebabkan

solvent TBP/kerosen yang semestinya berfungsi sebagai pengikat lebih dahulu terdekomposisi menjadi *mono buthyl phosphate* (MBP) dan *Dibuthyl phosphate* (DBP) akibatnya konsentrasi asam tinggi dan koefisien distribusi serta efisiensi ekstraksi semakin menurun[18].

Parameter lain yang berpengaruh pada proses ekstraksi adalah konsentrasi ekstraktan TBP% dalam pengencer kerosen. Besarnya konsentrasi ekstraktan yang optimal terhadap koefisien distribusi dan efisiensi ekstraksi ditunjukkan pada Gambar 7 dan 8.