

PEMBAKUAN METODE PEMISAHAN DAN ANALISIS Nd, Ce, DALAM LARUTAN PEB U₃Si₂/AI MENGGUNAKAN METODE KROMATOGRAFI PERTUKARAN ANION

Erlina Noerpitasari, Noviarty, Iis Haryati,
Sutri Indaryati, Syamsul Fatimah, Rosika Kriswarini
Pusat Teknologi Bahan Bakar Nuklir

ABSTRAK

Neodimium (Nd) merupakan salah satu produk fisi yang digunakan sebagai monitor *burn up* (derajat bakar) karena mempunyai sifat kimia, sifat fisika dan neutronik yang baik. Penentuan *burn up* merupakan parameter yang penting untuk mempelajari unjuk kerja suatu bahan bakar nuklir. Salah satu metode yang dapat digunakan untuk mengukur isotop monitor *burn up* dan residu logam berat yang terdapat pada bahan bakar nuklir pasca iradiasi adalah metode spektrometri massa. Penentuan unsur Nd sebagai monitor *burn up* menggunakan spektrometri massa, memerlukan pemisahan Nd dengan serium (Ce) secara kimia karena terdapat isotop Ce yang isobar dengan Nd yang dapat mengganggu pengukuran Nd. Pemisahan Nd dan Ce dilakukan dengan metode kromatografi pertukaran anion menggunakan resin Dowex 1-X4. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui nilai koefisien distribusi (KD) Ce dan Nd dalam larutan eluen HNO₃ 0,04 M : metanol 99,6% (1 : 9), serta untuk meningkatkan resolusi pemisahan Nd dan Ce agar diperoleh profil pemisahan yang lebih baik dari penelitian sebelumnya. Pemisahan dilakukan menggunakan kolom pemisah dengan diameter dalam kolom yang lebih besar yaitu 7 mm. Semakin lebar diameter kolom, semakin banyak resin yang digunakan, sehingga dapat menambah kontak antara resin dengan analit sehingga diperoleh pemisahan Nd dan Ce yang lebih baik. Hasil penelitian telah diperoleh nilai KD untuk Nd sebesar 9,52 dan Ce sebesar 57,61. Perbedaan nilai KD ini menunjukkan perbedaan migrasi Nd dan Ce dalam resin, sehingga Nd dan Ce dapat dipisahkan dalam kolom pemisah. Selain nilai KD, juga telah diperoleh profil elusi Nd dan Ce dari resin Dowex 1-X4. Nd dan Ce telah terpisah dengan baik dengan *recovery* pemisahan masing-masing 93,15% untuk Nd dan 83,27% untuk Ce.

Kata kunci : *burn up*, neodimium, pemisahan, kromatografi, pertukaran anion.

PENDAHULUAN

Neodimium (Nd) merupakan salah satu hasil fisi yang terdapat dalam bahan bakar nuklir pasca iradiasi dan merupakan salah satu indikator *burn up* (derajat bakar) yang baik. *Burn up* bahan bakar nuklir merupakan rasio atau perbandingan antara jumlah ²³⁵U yang terbakar (U_i) di reaktor dengan jumlah ²³⁵U mula-mula (U_o) yang terdapat di dalam elemen bakar. Besarnya *burn up* dapat dinyatakan dalam persen (%), namun yang paling populer adalah MWd/ton-U atau yang menyatakan jumlah energi yang telah dihasilkan dalam Mega Watt hari (MWd) dari tiap ton uranium. Analisis untuk penentuan *burn up* dapat dilakukan dengan 2 (dua) metode yaitu metode tidak merusak dan metode merusak. Penentuan *burn up* secara tak merusak dilakukan dengan menghitung kandungan ²³⁵U menggunakan program *Origen code* dan dengan mengetahui distribusi hasil fisi pada bahan bakar menggunakan *Gamma scanning*. Sementara itu, penentuan *burn up* dengan cara merusak

dilakukan dengan cara pemotongan dan pelarutan bahan bakar pasca iradiasi secara fisikokimia di dalam hot cell. Besar *burn up* yang diperoleh secara merusak digunakan untuk memverifikasi sekaligus untuk mengetahui kesesuaian nilai *burn up* yang diperoleh dengan cara tak merusak (*Origen code*)^[1,2].

Burn up bahan bakar secara merusak biasanya ditentukan dengan mengetahui kandungan isotop yang terdapat di dalam bahan bakar pasca iradiasi. Beberapa isotop hasil fisi yang dapat digunakan sebagai monitor *burn up*, diantaranya adalah ¹³⁷Cs, ²³⁵U dan ¹⁴⁸Nd. Khususnya ¹⁴⁸Nd, telah terbukti merupakan monitor *burn up* yang ideal berdasarkan sifat kimia dan sifat fisika neutronnya. Metode spektrometri massa digunakan untuk mengukur konsentrasi monitor *burn up* dan residu logam berat yang terdapat pada bahan bakar nuklir bekas^[3-7].

Penentuan Nd sebagai monitor *burn up* dilakukan menggunakan instrumentasi spektrometri massa, pengukuran ¹⁴²Nd penting dilakukan untuk mengoreksi kemungkinan adanya kontaminasi Nd alam, namun terdapat isobar yang mengganggu pengukuran isotop ¹⁴²Nd, yaitu isotop ¹⁴²Ce. Isotop ¹⁴²Nd memiliki nomor isotop yang sama dengan ¹⁴²Ce, sehingga instrumentasi spektrometer massa tidak dapat membedakan kedua isotop tersebut. Oleh karena itu, keberadaan ¹⁴²Ce harus dihilangkan sebelum diukur menggunakan spektrometer massa dengan cara melakukan pemisahan Nd dan Ce secara kimia. Pada penelitian yang dilakukan oleh Kim *et al.* (1989 dan 2015), pemisahan Nd dan Ce dengan metode kromatografi pertukaran anion menggunakan resin Dowex 1-X4 dalam kolom pemisah dengan ID (\varnothing 4 mm), proses elusi dilakukan dengan menggunakan HNO₃ 0,04 M : metanol 99,6% dengan perbandingan (1 : 9). Hasil penelitian telah diperoleh Nd dan Ce yang sudah terpisah, namun puncak antara Nd dengan Ce masih sedikit berhimpit, serta belum ada informasi mengenai koefisien distribusi Nd dan Ce dalam eluen yang digunakan^[8,9]. Oleh karena itu, penelitian pemisahan Nd diawali dengan pembakuan metode agar diperoleh parameter yang optimal untuk pemisahan unsur Nd dan Ce menggunakan sampel standar. Salah satu parameter yang harus diketahui adalah koefisien distribusi (Kd). Nilai koefisien distribusi Ce dan Nd dilakukan dalam larutan HNO₃ 0,04 M : metanol 99,6% (1 : 9), serta untuk meningkatkan pemisahan neodimium dan serium agar diperoleh profil pemisahan yang lebih baik. Pemisahan dilakukan menggunakan kolom pemisah dengan diameter dalam kolom yang lebih besar yaitu 7 mm. Semakin lebar diameter kolom, semakin banyak resin yang digunakan, sehingga akan menambah kontak antara resin dengan analit agar diperoleh pemisahan Nd dan Ce yang lebih baik. Manfaat dari penelitian ini yaitu akan menjadi dasar preparasi sampel untuk analisis isotop Nd pada penentuan *burn up* dengan indikator Nd. Parameter yang optimal

nantinya akan digunakan untuk pemisahan Nd dan Ce di dalam bahan bakar pasca iradiasi.

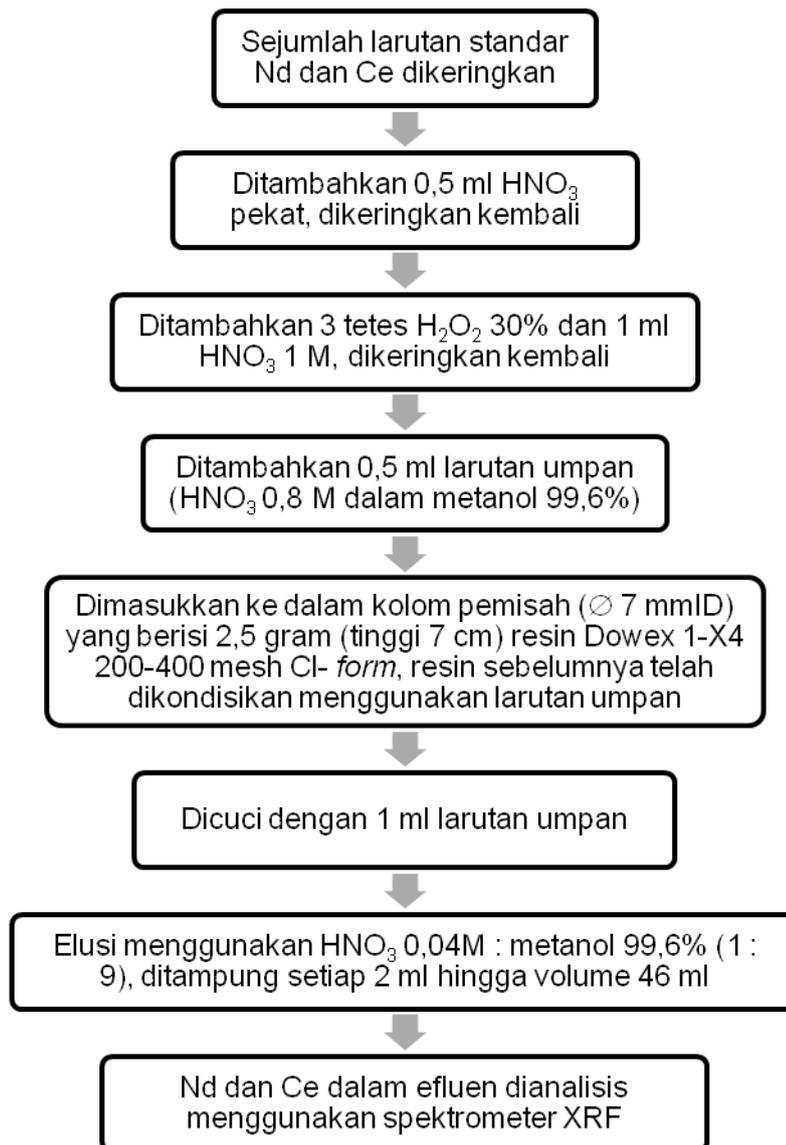
METODOLOGI

Penentuan Koefisien Distribusi Nd dan Ce

Koefisien distribusi (KD) dalam larutan eluen ditentukan dengan cara *batch*. Sebanyak 2 mL larutan ion logam dalam larutan eluen dimasukkan dalam tabung reaksi yang berisi 0,1 g resin Dowex 1-X4. Tabung ditutup, dan dikocok selama 1 jam (hingga mencapai kesetimbangan) menggunakan *shaker*. Setelah selesai pengocokan, dilakukan sentrifugasi pada 1000 rpm selama 5 menit. Kemudian supernatan dipisahkan, dan konsentrasi Nd dan Ce dalam supernatan dianalisis menggunakan Spektrofotometer UV-Vis.

Penentuan Profil Pemisahan Nd dan Ce Menggunakan Resin Dowex 1-X4

Profil pemisahan Nd dan Ce pada resin Dowex 1-X4 ditentukan dengan melakukan pemisahan standar Nd dan Ce pada kolom pemisah (diameter 7mm) dengan tinggi resin 7 cm (berat resin 2,5 g). Larutan Nd dan Ce dikondisikan dan dilarutkan dalam larutan umpan asam nitrat 0,8M dalam metanol 99,6%. Larutan tersebut dilewatkan melalui resin dan dielusi menggunakan larutan eluen HNO₃ 0,04M: metanol 99,6% (1:9). Efluen ditampung setiap 2 mL hingga volume 46mL. Konsentrasi Nd dan Ce dalam setiap fraksi dianalisis menggunakan spektrometer XRF. Kromatogram pertukaran anion atau profil pemisahan Nd dan Ce dibuat dengan membuat kurva hubungan volume eluen terhadap konsentrasi Nd atau Ce. Berikut merupakan diagram alir cara kerja pemisahan Nd dan Ce.



Gambar 1. Diagram alir pemisahan Nd dan Ce menggunakan resin Dowex 1-X4

Penentuan *Recovery* Pemisahan

Penentuan *recovery* pemisahan dilakukan dengan tahapan yang sama dengan penentuan profil pemisahan, namun elusi dilakukan hanya 2 tahap, yaitu hingga volume eluen saat Nd telah keluar seluruhnya dari resin (25 mL), dan tahap selanjutnya hingga volume eluen pada saat Ce telah keluar seluruhnya dari resin (25 mL). Volume eluen tersebut ditentukan dari profil pemisahan yang diperoleh.

Analisis Nd dan Ce dalam Efluen Menggunakan Spektrometer XRF

Konsentrasi Nd dan Ce dalam efluen dianalisis menggunakan spektrometer XRF. Spektrometer XRF yang terdapat di fasilitas Instalasi Radiometalurgi tidak mendukung untuk sampel berbentuk cairan, oleh karena itu memerlukan preparasi terlebih dahulu

dengan cara diteteskan ke media kertas saring (\varnothing 27 mm) sebanyak 5 x 10 μ l sambil dikeringkan di bawah lampu infra merah. Untuk menghilangkan faktor-faktor yang mempengaruhi analisis, ditambahkan standar lanthanum (La) sebagai standar internal.

HASIL DAN PEMBAHASAN

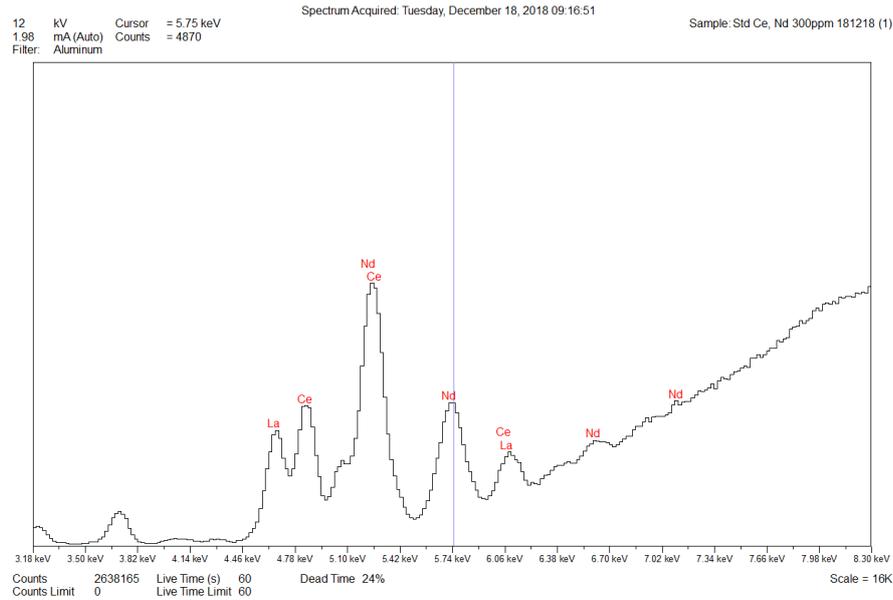
Hasil analisis Nd dan Ce dalam larutan supernatan menggunakan spektrofotometer UV-Vis diperoleh nilai KD Nd dan Ce pada larutan eluen HNO₃ 0,04 M: metanol 99,6% (1:9) yang tercantum pada Tabel 1.

Tabel 1. Koefisien distribusi neodimium dan serium

Unsur	C awal (ppm)	C dalam supernatan (ppm)	Volume larutan (mL)	Berat resin (gram)	KD
Neodimium	1000	678,35	2	0,1027	9,52
Serium	1000	244,28	2	0,1074	57,61

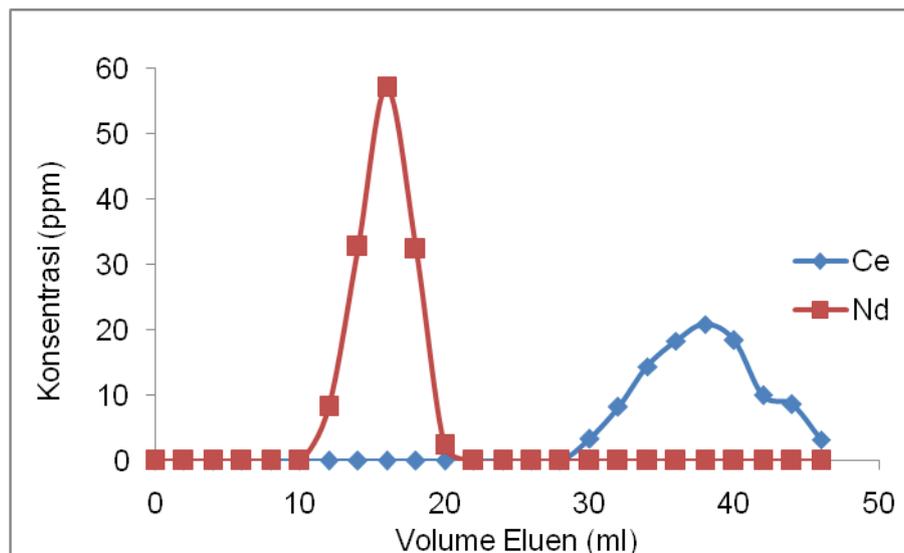
Dari Tabel tersebut, terlihat bahwa koefisien distribusi Ce lebih besar dari Nd. Hal ini menunjukkan bahwa kecepatan migrasi Nd lebih tinggi dari Ce pada resin Dowex 1-X4 menggunakan larutan eluen HNO₃ 0,04 M : metanol 99,6% (1:9), sehingga saat diterapkan ke dalam kolom, Nd lebih dahulu terelusi daripada Ce. Pemisahan dapat terjadi apabila koefisien distribusi komponen sampel berlainan. Komponen dengan nilai KD lebih besar terpisah lebih lambat daripada komponen dengan nilai KD lebih kecil^[10].

Sementara itu, hasil pengukuran dengan XRF, unsur Nd terdeteksi pada energi 5,25 keV (L α) dan 5,75 keV (L β), Ce terdeteksi pada energi 4,84 keV (L α) dan 5,26 keV (L β), sedangkan standar internal La terdeteksi pada energi 4,65 keV (L α) dan 5,04 keV (L β). Intensitas yang dipilih untuk digunakan pada perhitungan hasil analisis yaitu intensitas pada energi yang tidak saling berhimpitan, yaitu Nd pada energi 5,75 keV (L β), Ce pada energi 4,84 keV (L α) dan La pada energi 4,65 keV (L α). Spektrum XRF untuk standar Ce dan Nd dengan konsentrasi 300 ppm ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Spektrum XRF standar campuran Nd dan Ce konsentrasi 300 ppm

Kurva kalibrasi untuk Nd dan Ce dibuat dengan memplotkan konsentrasi deret standar terhadap rasio Intensitas Nd/La dan Ce/La. Dari kurva tersebut diperoleh persamaan linear $y = ax + b$. Konsentrasi Nd dan Ce dalam sampel efluen dapat dihitung menggunakan persamaan tersebut. Berdasarkan perhitungan hasil analisis Ce dan Nd dalam efluen, diperoleh profil elusi atau kromatogram pertukaran anion Nd dan Ce yang ditunjukkan pada Gambar 3.



Gambar 3. Profil pemisahan Nd dan Ce pada resin Dowex 1-X4 menggunakan larutan eluen HNO_3 0,04M : metanol (1:9)

Berdasarkan Gambar 3 tersebut disesuaikan dengan nilai KD yang diperoleh sebutkan, unsur Nd keluar dari kolom terlebih dahulu yaitu pada volume 10 - 20 mL, sedangkan unsur Ce keluar setelah volume 30 mL. Gambar 3 menunjukkan bahwa diperoleh bentuk puncak yang baik, karena unsur Nd sudah terpisah dari Ce sepenuhnya, dan tidak terdapat puncak yang berhimpit. Namun masih dibutuhkan volume eluen yang lebih banyak pada pemisahan ini, yaitu hampir 50 mL. Tabel 2 berikut ini merupakan hasil perhitungan *recovery* Nd dan Ce.

Tabel 2. *Recovery* pemisahan Nd dan Ce pada resin Dowex 1-X4

Sampel	Konsentrasi (ppm)		<i>Recovery</i> (%)	
	Nd	Ce	Nd	Ce
Efluen Nd	186,3059	-0,7028	93,15	-0,35
Efluen Ce	1,0052	166,5352	0,50	83,27

Berdasarkan data pada Tabel 2 diperoleh bahwa dalam 25 mL larutan efluen dari kolom pertama hanya mengandung Nd saja dengan *recovery* cukup besar yaitu 93,15%. Dalam larutan efluen tersebut tidak terdapat Ce maupun Ce yang masih terdapat di dalam resin. Pada volume 25 mL efluen berikutnya masih terdapat sedikit Nd yaitu 0,50% dan Ce terdapat dalam larutan tersebut sebesar 83,27%. Hal ini disebabkan terdapat kemungkinan Ce masih tertinggal sedikit di resin dan perlu volume eluen lebih banyak untuk mengeluarkan Ce seluruhnya dari resin.

KESIMPULAN

Telah diperoleh koefisien distribusi (KD) dan profil pemisahan unsur neodimium dan serium. Profil pemisahan unsur Nd dan Ce diperoleh lebih baik dari penelitian sebelumnya, namun membutuhkan volume eluen yang relatif banyak. Oleh karena itu diperlukan penelitian lanjutan yaitu optimasi pemisahan agar diperoleh pemisahan yang baik namun tetap efisien.

DAFTAR PUSTAKA

1. Nugroho A, Boybul, Anggraini D, Ginting AB. Metode Analisis Fisikokimia Pada Bahan Bakar. J Forum Nukl. 2015;9:9–19.

2. Ginting AB, Boybul, Yanlinastuti, Nugroho A, Anggraini D, Kriswarini R, et al. Pengembangan Metode Baku Uji Fisikokimia PEB. In: Hasil-Hasil Penelitian EBN Tahun 2015. 2015. p. 234–57.
3. Devida C, Betti M, Peerani P, Toscano EH, Goll W. *Quantitative Burnup Determination: A Comparison of Different Experimental Methods*. In: “HOTLAB” Plenary Meeting. Halden, Norway; 2004. p. 106–13.
4. Bera S, Balasubramanian R, Datta A, Sajimol R, Nalini S, S. Lakshmi Narasimhan T, et al. *Burn-Up Measurements on Dissolver Solution of Mixed Oxide Fuel Using HPLC-Mass Spectrometric Method*. *Int J Anal Mass Spectrom Chromatogr*. 2013;01(01):55–60.
5. Gueguen F, Isnard H, Nonell A, Vio L, Vercoouter T, Chartier F. *Neodymium isotope ratio measurements by LC-MC-ICPMS for nuclear applications: Investigation of isotopic fractionation and mass bias correction*. *J Anal At Spectrom*. 2015;30(2):443–52.
6. Krtil J, Sus F, Bulovic V, Klosova E, Maksimovic Z. *Experience with The Neodymium Method for Determination Of Nuclear Fuel Burn-Up*. *J Radioanal Nucl Chem*. 1984;1:61–6.
7. Regge PDE, Boden R. *Determination Of Neodymium Isotopes As Burnup Indicator Of Highly Irradiated (U, Pu)O₂ Imfbr fuel*. *J Radioanal Chem*. 1977;35(19 77):173–84.
8. Kim JS, Han SH, Suh MY, Joe KS, Eom TY. *Burnup Measurement of Irradiated Uranium Dioxide Fuel by Chemical Methods*. *J Korean Nucl Soc*. 1989;21(4):277–86.
9. Kim JS, Jeon YS, Park SD, Ha YK, Song K. *Analysis of high burnup pressurized water reactor fuel using uranium, plutonium, neodymium, and cesium isotope correlations with burnup*. *Nucl Eng Technol [Internet]*. 2015;47(7):924–33. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.net.2015.08.002>.
10. Wiryawan A, Retnowati R, Sabarudin A. *Kimia Analitik*. Departemen Pendidikan Nasional; 2008. 188 p.