

PENENTUAN KADAR URANIUM DENGAN TEKNIK PENGECERAN ISOTOP DAN PENAMBAHAN STANDAR MENGGUNAKAN SPEKTROMETER MASSA TERMOIONISASI

Imam Prayogo, Sudarmadji, Paul Pujiyono, Sihono
Pusat penelitian Nuklir Yogyakarta

ABSTRAK

PENENTUAN KADAR URANIUM DENGAN TEKNIK PENGECERAN ISOTOP DAN PENAMBAHAN STANDAR MENGGUNAKAN SPEKTROMETER MASSA TERMOIONISASI.

Telah dilakukan penentuan kadar uranium dengan teknik pengenceran isotop dan penambahan standar menggunakan spektrometer massa termoionisasi. Dalam teknik ini terlebih dahulu dilakukan optimasi alat dengan menggunakan U_3O_8 -NBS alam dan U_3O_8 -NBS 1%. Kemudian data yang diperoleh diolah secara manual dan diperoleh angka banding $^{235}U/^{238}U$. Selanjutnya data ini dipakai untuk menghitung konsentrasi uranium dalam cuplikan $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ -Merck dan U_3O_8 -PEBN. Dengan membuat variasi konsentrasi uranium pada cuplikan $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ -Merck didapatkan harga faktor koreksi rerata = 1,002. Dengan metoda penambahan standar pada cuplikan U_3O_8 -PEBN, didapatkan harga faktor koreksi rerata = 0,956 (secara perhitungan) dan = 1,0277 (secara ekstrapolasi sumbu-x).

ABSTRACT

DETERMINATION OF URANIUM LEVEL HAS BEEN CARRIED OUT USING ISOTOPE DILUTION AND STANDARD ADDITION METHODS AND ANALYZED BY THERMOIONIZATION MASS SPECTROMETER. Optimization of experimental condition was performed prior to the analysis of $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ -Merck and U_3O_8 -PEBN. Data processing was done manually to obtain the $^{235}U/^{238}U$ ratio which was then used in the calculation of the uranium concentration. Average correction factor of = 1.022 was obtained for $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ samples by varying the solution concentration. Using the standard addition method, the correction factor for U_3O_8 samples was found to be = 0.956 (calculated) and = 1.0277 (extrapolated to the x axis).

PENDAHULUAN

Uranium merupakan bahan bakar reaktor nuklir dan PLTN, baik dalam bentuk senyawa UO_2 maupun U_3O_8 . Untuk suatu proses pemurnian atau proses olah ulang harus selalu ditentukan kadar uranium dan perbandingan isotop $^{235}U/^{238}U$. Penentuan uji elemen bahan nuklir telah dilakukan di BATAN dengan berbagai metoda analisis antara lain elektrokimia, spektrometri, dll.

Salah satu peralatan spektroskopi yang mempunyai kemampuan cukup baik dalam pemisahan isotop adalah spektrometer massa termoionisasi. Alat ini dapat dipakai untuk menentukan kelimpahan isotop dari berbagai unsur dan sekaligus menentukan kualitas unsur tersebut.

Ada beberapa macam metoda dalam penentuan isotop menggunakan spektrometer massa termoionisasi, yaitu metoda pengenceran isotop dan metoda standar. Metoda pengenceran isotop merupakan teknik analisis yang penting, metoda ini berlaku untuk analisis sampel yang sangat kecil dan sampel perlu dalam keadaan murni, serta dapat diterapkan pada semua unsur-unsur kimia yang mempunyai dua atau lebih isotop.

Prinsip dari metoda ini adalah mencampur sampel yang tidak diketahui kuantitasnya dengan "spike" yaitu suatu larutan standar yang telah diketahui komposisi isotop dan kualitasnya dengan pasti. Komposisi dari sampel, "spike", campuran sampel dan spike mesti diketahui atau diukur. Untuk menghasilkan berat yang tidak diketahui (W_x) dari sampel :

$$W_x = W_t \frac{(R_t - R_m) (R_s \cdot M_1 + M_2)}{(R_m - R_s) (R_t \cdot M_1 + M_2)} \quad (1)$$

dengan W = berat yang diketahui dari spike, R_s = perbandingan isotop dalam sampel, R_t = perbandingan isotop dalam spike, R_m = perbandingan isotop dalam campuran, M_1 & M_2 = berat massa dari isotop 1 dan 2.

Sedangkan teknik penambahan standar adalah berdasarkan pengukuran beberapa larutan yang mengandung cuplikan dengan jumlah yang sama dan unsur dengan jumlah divariasi, penambahan standar mulai dari 0 (nol) hingga konsentrasi tertentu. Kemudian larutan yang telah divariasi tersebut ditentukan perbandingan isotop $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$. Langkah selanjutnya adalah membuat kurva konsentrasi dengan persamaan :

$$y = ax + b \quad (2)$$

dengan $y = ^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$, x = konsentrasi U.

Konsentrasi ditentukan dengan cara :

1. ekstrapolasi pada sumbu x
2. menghitung $(C_x) = b/a$.

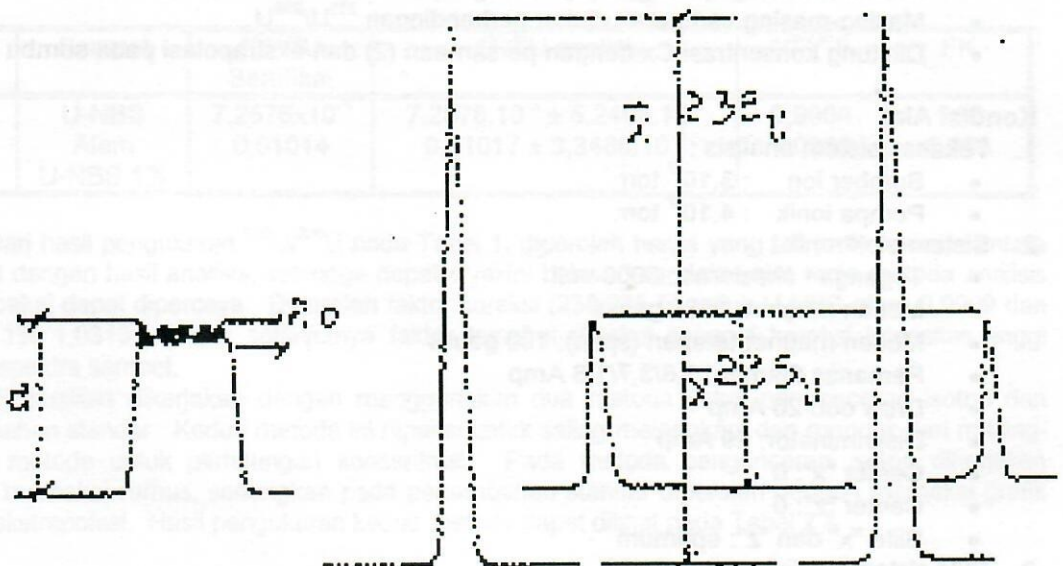
TATA KERJA DAN PERCOBAAN

Dalam percobaan data spektra hasil analisis dengan metoda ini diolah secara manual. Didapatkan spektra yang menunjukkan nomor massa sebagai absis dan intensitas sebagai ordinat (Gambar 1.).

$$C_b = F \sqrt{\frac{X}{S}} \quad \dots(3) ; F = \frac{e}{\sqrt{d}} \quad (4)$$

$$\text{Intensitas sebenarnya} = (X - C_b) S \quad (5)$$

dengan C_b = koreksi tinggi puncak, e = setengah lebar "fluktuasi" puncak rata-rata yang tercatat dalam beberapa puluh detik pada sebuah puncak, d = tinggi puncak dari tanda garis dasar, X = rerata tinggi puncak, S = perbandingan faktor sensibilitas, F = faktor koreksi.



Gambar 1. Spektra uranium yang dihasilkan secara manual dengan sensibilitas berbeda

Untuk kalibrasi, dicari faktor perbandingan : 235/238 F ; 236/235 F ; 238/235F.
dimana :

$$238 / 235 F = \frac{235 / 238 \text{ (sertifikat)}}{235 / 238 \text{ (intensitas sebenarnya)}} \quad (6)$$

Peralatan yang Dipakai

1. Spektrometer massa termoisotasi 900 A
2. Timbangan analitik sartorius
3. Pemanas filamen
4. Filamen tipe tripel filamen
5. Kompor listrik
6. Peralatan gelas : labu ukur 5 cc; gelas beker; gelas arloji; erlen meyer; pipet mikro; dll.

Bahan yang Dipakai

1. $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ - Merck PA
2. U_3O_8 - NBS 1% (50 ppm); U-NBS alam (100 ppm)
3. U_3O_8 - PEBN Serpong (0.75 mg/ml)
4. HNO_3 - pekat
5. HNO_3 0,1 N.

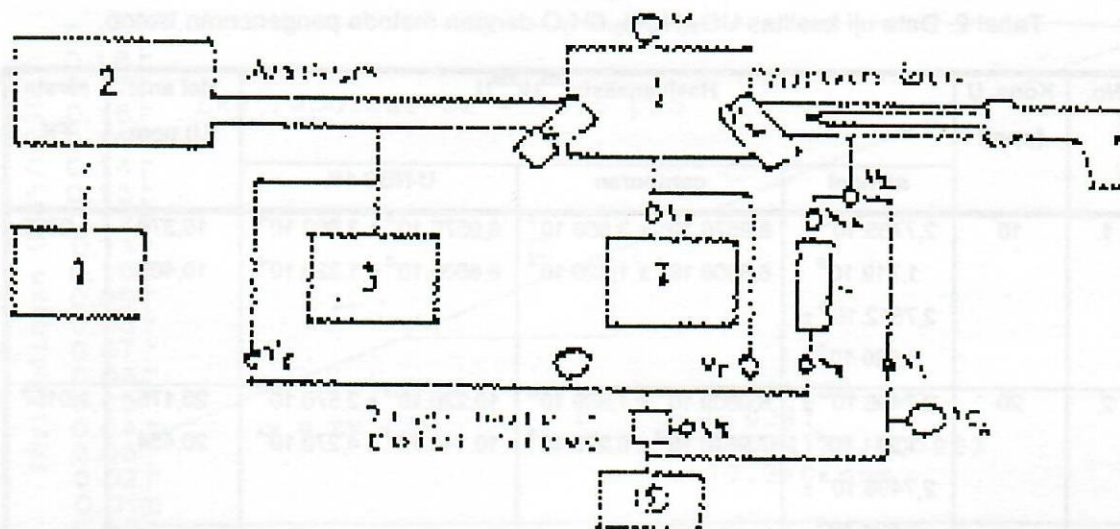
Cara Kerja

1. Pengenceran isotop
 - Dibuat konsentrasi U dari $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ masing-masing 10; 20; 30; 50 ppm
 - Kemudian masing-masing konsentrasi tersebut ditambahkan U-NBS 1% (50 ppm) dengan perbandingan volume 1 : 1
 - Diukur perbandingan $^{235}U/^{238}U$ dari masing-masing konsentrasi : U-NBS 1% ; $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ dan campuran
 - Dihitung Wx dengan persamaan (1).
2. Penambahan standar
 - Dibuat konsentrasi U dari larutan induk U_3O_8 , masing-masing dibuat konsentrasi : 0; 15; 30; 45; 60; 75 ppm dalam labu ukur 5 cc
 - Sebelum dipaskan pada labu, masing-masing konsentrasi ditambahkan Cx 10 μ l dari larutan induk U_3O_8 dengan (U) = 9 mg/ml
 - Masing-masing campuran diukur perbandingan $^{235}U/^{238}U$
 - Dihitung konsentrasi Cx dengan persamaan (2) dan ekstrapolasi pada sumbu x.

Kondisi Alat

1. Tekanan sistem analisis :
 - Sumber ion : $3 \cdot 10^{-7}$ torr
 - Pompa ionik : $4 \cdot 10^{-7}$ torr.
2. Sistem elektronik :
 - Tegangan akselerasi: 8000 volt
 - Medan magnet: 5620 gauss
 - Medan magnet tetapan (span): 100 gauss
 - Pemanas filamen: 1,6/3,7/1,6 Amp
 - Drow out: 26 Amp
 - Diskriminator: 29 Amp
 - Center "x": 0
 - Center "z": 0
 - Slite "x" dan "z": optimum
3. Slite sistem analisis :

	Slite	Kanan	Kiri
Depan		10 - 35	10 - 35
Belakang		8 - 14,75	12 - 10,25



Keterangan Gambar 2:

1. Sumber ion $V_1 - V_{10}$: Valve 1 - 10
2. Kolektor V_3 & V_4 : Valve pneumatic
3. Pompa ionik TC_1 & TC_2 : Termocouple
4. Pompa difusi IG : Gauge ionisasi
5. Pompa rotari

Gambar 2. Sistem "by pass" spektrometer massa termoionisasi

HASIL DAN PEMBAHASAN

Langkah pertama yang harus dikerjakan pada penelitian ini adalah kalibrasi alat. Hal ini penting dikerjakan sebelum melangkah pada langkah yang selanjutnya. Kalibrasi dikerjakan dengan sampel standar U-NBS alam dan U-NBS 1% yang hasilnya pada Tabel 1.

Tabel 1. Data-data kalibrasi dengan sampel U-NBS alam dan U-NBS 1%

No.	Sampel	$^{235}/^{238}\text{U}$ Sertifikat	$^{235}/^{238}\text{U}$ analisis	$^{238}/^{235}\text{F}$	FK
1.	U-NBS	$7,2576 \times 10^{-3}$	$7,2578 \cdot 10^{-3} \pm 5,2498 \cdot 10^{-5}$	0,9909	1,00
2.	Alam U-NBS 1%	0,01014	$0,01017 \pm 3,3486 \cdot 10^{-3}$	1,0319	1,003

Dari hasil pengukuran $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ pada Tabel 1, diperoleh harga yang tak jauh berbeda antara sertifikat dengan hasil analisis, sehingga dapat diyakini bahwa keandalan alat serta metoda analisis yang dipakai dapat dipercaya. Diperoleh faktor koreksi ($^{238}/^{235}\text{F}$) untuk U-NBS alam 0,9909 dan U-NBS 1% 1,0313. Untuk selanjutnya faktor tersebut dipakai sebagai koreksi intensitas tinggi puncak spektra sampel.

Uji kualitas dikerjakan dengan menggunakan dua metoda yakni pengenceran isotop dan penambahan standar. Kedua metoda ini dipakai untuk saling melengkapi dan mengecek dari masing-masing metoda untuk perhitungan konsentrasi. Pada metoda pengenceran isotop dikerjakan dengan memakai rumus, sedangkan pada penambahan standar diperoleh dengan memakai grafik yang diekstrapolasi. Hasil pengukuran kedua metoda dapat dilihat pada Tabel 2 & 3.

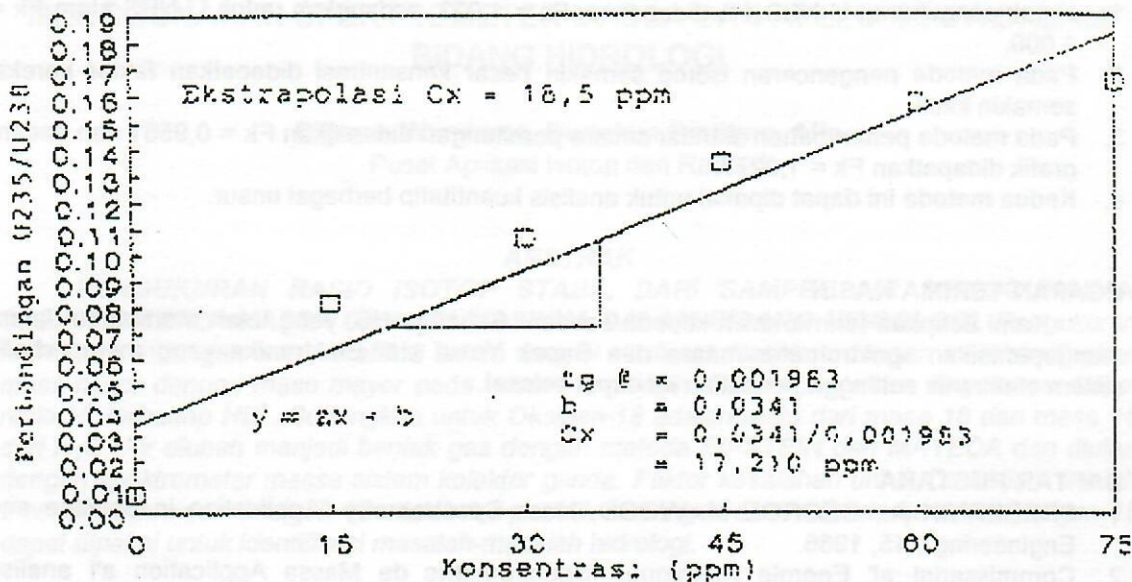
Tabel 2. Data uji kualitas $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ dengan metoda pengenceran isotop

No.	Kons. U (ppm)	Hasil analisis $^{235}U/^{238}U$			Hsl anal (U) ppm	rerata FK
		sampel	campuran	U-NBS 1%		
1.	10	$2,7765 \cdot 10^{-3} \pm 1,719 \cdot 10^{-5}$	$8,9576 \cdot 10^{-3} \pm 3,860 \cdot 10^{-4}$	$8,9576 \cdot 10^{-3} \pm 3,860 \cdot 10^{-4}$	10,379	1,0392
		$2,7612 \cdot 10^{-3} \pm 3,939 \cdot 10^{-5}$	$8,8606 \cdot 10^{-3} \pm 1,320 \cdot 10^{-4}$	$8,8606 \cdot 10^{-3} \pm 1,320 \cdot 10^{-4}$	10,403	
2.	20	$2,7496 \cdot 10^{-3} \pm 1,231 \cdot 10^{-4}$	$8,0609 \cdot 10^{-3} \pm 1,989 \cdot 10^{-3}$	$10,220 \cdot 10^{-3} \pm 2,570 \cdot 10^{-4}$	20,175	1,0157
		$2,7496 \cdot 10^{-3} \pm 2,524 \cdot 10^{-3}$	$7,9830 \cdot 10^{-3} \pm 6,276 \cdot 10^{-3}$	$10,140 \cdot 10^{-3} \pm 4,270 \cdot 10^{-4}$	20,454	
3.	30	$2,7430 \cdot 10^{-3} \pm 2,521 \cdot 10^{-4}$	$7,3424 \cdot 10^{-3} \pm 2,490 \cdot 10^{-4}$	$10,220 \cdot 10^{-3} \pm 2,570 \cdot 10^{-4}$	31,053	1,0280
			$7,3660 \cdot 10^{-3} \pm 2,251 \cdot 10^{-4}$		30,641	
4.	50	$2,7430 \cdot 10^{-3} \pm 2,210 \cdot 10^{-4}$	$6,4747 \cdot 10^{-3} \pm 1,323 \cdot 10^{-4}$	$10,220 \cdot 10^{-3} \pm 2,053 \cdot 10^{-4}$	49,815	1,0050
			$6,4399 \cdot 10^{-3} \pm 1,262 \cdot 10^{-4}$		50,751	

Tabel 3. Data uji kualitas sampel U_3O_8 PEBN dengan metoda penambahan standar

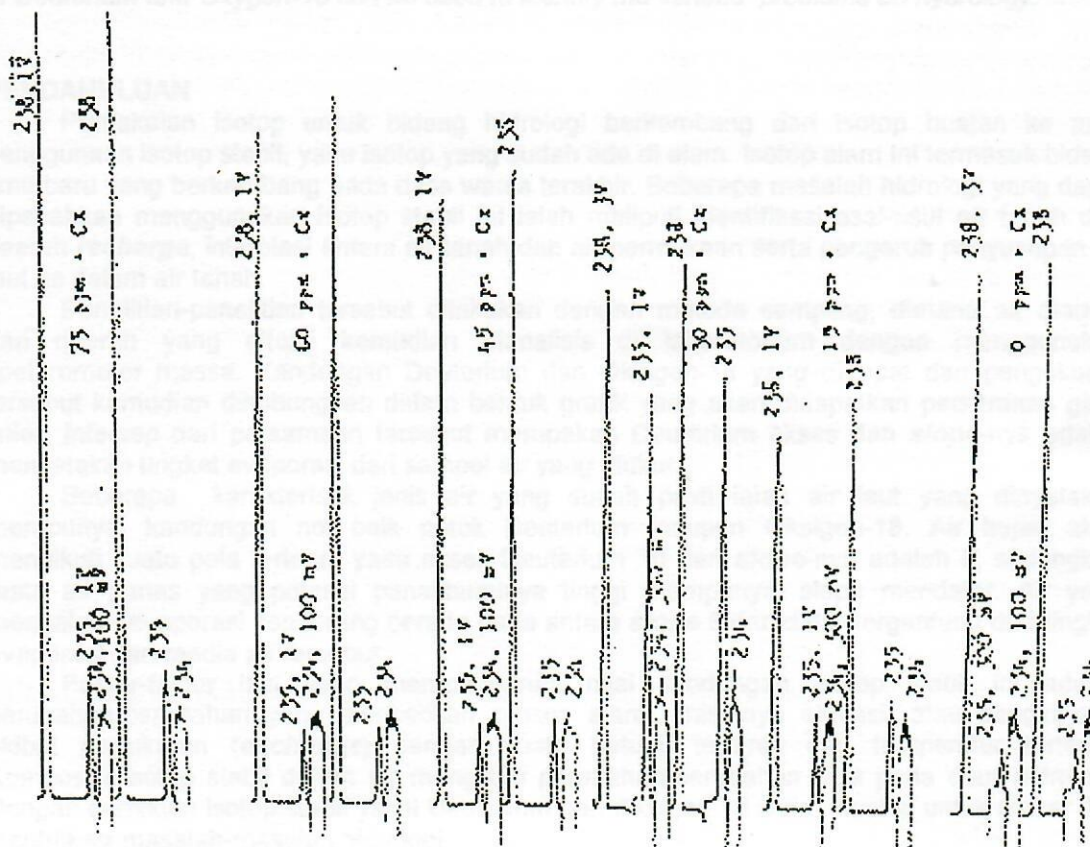
No.	Konsentrasi	$^{235}U/^{238}U$
1.	$0 \pm Cx$	$7,35 \pm 2,6200 \cdot 10^{-4}$
2.	$15 \pm Cx$	$0,08166 \pm 1,8400 \cdot 10^{-3}$
3.	$30 \pm Cx$	$0,1062 \pm 2,1531 \cdot 10^{-3}$
4.	$45 \pm Cx$	$0,1343 \pm 2,4090 \cdot 10^{-3}$
5.	$60 \pm Cx$	$0,1567 \pm 1,3817 \cdot 10^{-3}$
6.	$75 \pm Cx$	$0,165 \pm 2,4723 \cdot 10^{-3}$

Sampel dibuat duplo dan pengukuran dilakukan 5 pengulangan. Dari data-data yang tertera dalam Tabel 2 diperoleh hasil yang mendekati antara hasil pengukuran dengan hasil analisis. Untuk lebih meyakinkan hasil analisis, percobaan ini diuji lagi dengan memakai metoda penambahan standar dengan konsentrasi sampel (C_{sampel}) = 18 ppm dan konsentrasi U yang divariasi dari 0; 15; 30; 45; 60; dan 75 ppm. Dari percobaan ini akan diperoleh persamaan $y = 1,983 \cdot 10^{-3} X + 0,0341$. Diperoleh harga $tg@ = 0,00198$ dan $Cx = 17,210$ dan bila diekstrapolasi akan memotong sumbu X ($Cx = 18,5$). Hasil tersebut masih mendekati konsentrasi sampel.



Gambar 3. Grafik (U) vs perbandingan isotopik $^{235}U/^{238}U$ untuk sampel U_3O_8 PEBN

$$\text{Faktor koreksi (FK)} = \frac{(U) \text{ hasil analisis}}{(U) \text{ sampel}}$$



Gambar 4. Spektra uranium pada metoda penambahan standar

KESIMPULAN

1. Untuk pengukuran U-NBS 1% didapatkan $F_k = 1,003$, sedangkan untuk U-NBS alam $F_k = 1,000$.
2. Pada metoda pengenceran isotop semakin besar konsentrasi didapatkan faktor koreksi semakin kecil.
3. Pada metoda penambahan standar secara perhitungan didapatkan $F_k = 0,9561$ dan secara grafik didapatkan $F_k = 1,0277$.
4. Kedua metoda ini dapat dipakai untuk analisis kuantitatif berbagai unsur.

UCAPAN TERIMA KASIH

Kami ucapkan terima kasih kepada saudara Suhardjo HS. yang telah membantu dalam mengoperasikan spektrometer massa dan Bapak Yusuf staf Elektronika yang memperbaiki sistem elektronik sehingga penelitian ini dapat selesai.

DAFTAR PUSTAKA

1. FREDERICK A., GEORGE M. WOOD, Mass Spectrometry "Application in Science and Engineering", 45, 1986.
2. Commissariat al' Energie Atomique, "Spectrometric de Massa Application a'l analyse chimique", Editeur Eyralles, Paris, 1974.
3. RUKIHATI, ICP-MS, "Metode Baru dalam Spektroskopi", PPSM, 15-16, 1989.