

TEKNOLOGI ANALISIS U DAN Ce DARI CUPLIKAN HASIL VITRIFIKASI LARUTAN ELEMEN BAKAR BEKAS SECARA ICP-AES

SITI AMINI
Pusat Elemen Bakar Nuklir

ABSTRAK

TEKNOLOGI ANALISIS U DAN Ce DARI CUPLIKAN HASIL VITRIFIKASI LARUTAN ELEMEN BAKAR BEKAS SECARA ICP-AES. Pengkajian terhadap teknologi vitrifikasi sisa pelarutan bahan bakar bekas telah dilakukan di PNC-Tokai Works Jepang terutama segi analisis unsur-unsurnya. Teknik analisis unsur-unsur dalam cuplikan hasil vitrifikasi yang telah mantap diantaranya adalah cara ICP-AES. Pada penelitian 4 jenis cuplikan yang mengandung uranium ternyata diketahui bahwa penyimpangan hasil analisis sangat tinggi, tidak sesuai dengan acuan standar dan tinjauan aspek garis spektra emisi yang mungkin dihasilkan dari unsur-unsur yang terdapat dalam campuran cuplikan. Suatu hal baru ditemukan bahwa spektra emisi U yang mempunyai $\lambda=385,958$ nm dapat mempengaruhi intensitas spektra emisi Ce yang mempunyai $\lambda=413,765$ nm. Beberapa aspek yang dipelajari dari segi teknologi analisis dengan ICP-AES masih belum dikembangkan untuk menampilkan hasil akurat.

ABSTRACT

ANALYSIS TECHNOLOGY FOR DETERMINATION OF U AND Ce IN THE VITRIFIED SAMPLES OF THE SPENT FUEL BY ICP-AES. The assessment of vitrification technology from the waste of spent fuel solution has been performed at the PNC-Tokai Works, Japan particularly for those of the elemental analyses. One of the established elemental analysis technique was ICP-AES. The research was conducted to the four of vitrified samples consisted of uranium. The result revealed very high deviation of analysis and it was not in agreement with the standard reference and theoretical point of view related to the emission spectral lines aspect of possibly individual elements in the samples. It was found that the emission spectral lines of U which is $\lambda=385,958$ nm gives affects to the intensity of the spectral lines of Ce which is $\lambda=413,765$ nm. Some aspects of analysis technology based on ICP-AES have not been improved yet to show the accurate result.

PENDAHULUAN

Limbah dari hasil olah ulang bahan bakar merupakan limbah Trans Uranium (TRU) yang di *Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation* (PNC) pengolahannya dilakukan dengan cara vitrifikasi sehingga menjadi suatu padatan keramik yang pada akhirnya akan disimpan di suatu tempat dengan kedalaman ± 100 m. Difusi ion-ion dari/ke dalam tanah melalui aliran air sangat perlu diteliti. Oleh karenanya untuk menunjang penelitian tersebut, teknologi analisis terhadap ion-ion utama seperti U serta hasil fisi (yang mempunyai waktu paruh lama) yang terkandung di dalam cuplikan hasil vitrifikasi perlu dimantapkan untuk memperoleh data dan kesimpulan yang akurat. Selanjutnya data-data kinetika difusi akan memberikan asupan terhadap teknologi proses vitrifikasi.

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui teknik analisis unsur, terutama U dan Ce secara tepat dan cepat dengan menggunakan alat *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer* (ICP-AES) dan untuk

mengkaji penerapan ICP-AES pada analisis teknologi vitrifikasi limbah uranium.

Berawal dari praduga bahwa garis-garis emisi yang dihasilkan atom-atom netral pada temperatur tinggi (melalui absorpsi energi plasma) adalah sangat spesifik dan dapat diidentifikasi, pengukuran intensitas emisi suatu unsur dalam campurannya dengan unsur-unsur lain dapat dilakukan dengan tepat. Cara spektrometri emisi tersebut menggunakan sistim deteksi optik, sehingga cara itu sekaligus memisahkan spektrum emisi atom-atom dan menganalisa unsur-unsur dari campurannya¹. Jika ditentukan batas kepercayaan hasil analisis pada interval 99%, dan ketelitian alat pada variasi $2,5\sigma$, maka evaluasi hasil analisis harus memenuhi hipotesa nol berdasarkan nilai standar kalibrasi. Teknik analisis dengan ICP-AES telah terbukti merupakan cara yang paling tepat dan teliti jika dibandingkan dengan cara serapan atom.^{2,3,4}

Sasaran penelitian ini adalah perolehan informasi hasil analisis U dan Ce dengan cara

ICP-AES yang akurat dan tepat pada batas kepercayaan 99%.

Tinjauan teoritis analisis U ataupun Ce dimana intensitas tertinggi dari spektra emisi atom U yaitu pada $\lambda=385,958$ nm sedangkan dari Ce adalah pada $\lambda=413,765$ nm, dan dengan mengingat terjadinya kesalahan eksperimental pada penggunaan alat instrumen tersebut adalah kecil (dapat diabaikan), maka hasil analisis akan diuji apakah memenuhi persyaratan 'VAM' (*Valid Analytical Measurement*) atau tidak⁵.

PERCOBAAN

Bahan yang digunakan dalam percobaan ini adalah :

Vitrified samples, larutan standar (CRM) U dan Ce, larutan pereaksi.

Alat yang digunakan meliputi :

Peralatan gelas untuk pelarutan dan pengukuran volum yang presisi termasuk 'appendorf' pipet, ICP-AES 2000 merk Shimadzu

Cara kerja :

Lebih kurang 0,5 g dari cuplikan yang sudah ditimbang secara teliti dilarutkan dalam campuran asam nitrat, perklorat, HCl dan HF (1:1:2:1), kemudian dipanaskan. Setelah kering cuplikan itu ditambah HCl (1: 6) sampai larut, lalu diencerkan dengan air hingga volume tepat 250 ml. Larutan yang akan dianalisis untuk U diencerkan tepat 1:10 (v/v) dengan larutan HNO₃ 1:1, sedangkan yang untuk analisis Ce langsung digunakan tanpa pengenceran.

Alat ICPS dikalibrasi dengan larutan standar campuran, kemudian tekanan/ aliran gas argon, power serta posisi panjang gelombang emisi dan intensitasnya diatur sesuai dengan standar, lalu distabilkan. Analisis menggunakan kurva kalibrasi standar dengan larutan CRM 5, 10, 20 ppm U dan 2, 5, 10 ppm Ce. Analisis U diamati pada $\lambda=385,958$ nm sedangkan Ce pada $\lambda=413,765$ nm.

Pengaruh gangguan spektra diamati dengan cara melakukan analisis :

- masing-masing unsur tunggal, kemudian campurannya,
- U dengan penambahan Ce (10 s/d 1000 ppm),
- Ce dengan penambahan U (10 s/d 1000 ppm).
- cuplikan dibuat duplikat, dengan pengulangan pengukuran 10 kali.

Evaluasi data menggunakan uji statistik *student-t* dan ANOVA (*Analysis Of Variance*).

HASIL DAN BAHASAN

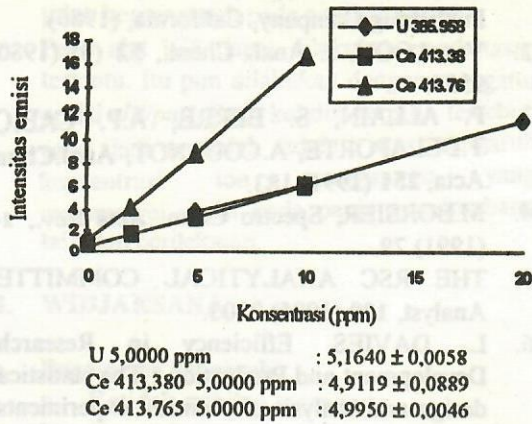
1. Analisis U dan Ce dari larutan standar CRM (*Certified Reference Materials*) dan cuplikan hasil vitrifikasi

Kurva kalibrasi ditampilkan pada Gambar-1. Masing-masing unsur U maupun Ce tunggal menunjukkan ketelitian yang memenuhi persyaratan 'VAM' (*Valid Analytical Measurement*) pada daerah penyimpangan $2,5\sigma$. Ketepatan hasil analisis keduanya baik dengan batas kepercayaan 99%.

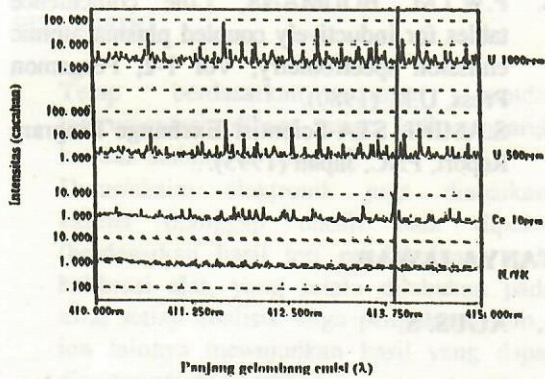
Pengukuran Ce pada $\lambda = 413,380$ nm yang secara teoritis mempunyai 'batas pengukuran minimum' relatif lebih rendah daripada Ce pada $\lambda = 413,765$ nm, juga pada penelitian ini ditunjukkan bahwa sensitivitas alat pengukur Ce pada $\lambda = 413,765$ nm adalah lebih tinggi daripada sensitivitasnya pada $\lambda = 413,380$ nm. Selanjutnya diputuskan untuk melakukan pengukuran pada $\lambda = 413,765$ nm.

Pada analisis campuran U dan Ce (Tabel 1) tampak jelas adanya penyimpangan yang sangat tinggi khususnya pada analisis Ce. Hasil analisis U berbeda dari nilai standardnya, namun masih dalam batasan penyimpangan $2,5\sigma$, dimana nilai uji- $t < t_{0,01/1;10}$ Gangguan atom U terhadap sistim pendeteksian spektra emisi Ce, ditinjau dari segi teknologi ICP-AES, dapat disebabkan oleh beberapa aspek, diantaranya adalah :

1. Gangguan garis spektra yang berdekatan sehingga tidak dapat dipisahkan oleh sistim detektor yang mempunyai daya resolusi tertentu.
2. Perubahan sensitivitas, yang juga dapat mengakibatkan perubahan nilai batas pengukuran minimum.
3. Kondisi yang berkaitan dengan sifat fisik dan kimia unsur-unsur matrik.
4. Kurva garis spectra emisi U dan Ce ditampilkan pada Gambar 2, tampak tidak jelas adanya pengaruh gangguan spektra emisi dari/kepada kedua unsur tersebut. Aspek perubahan sensitivitas jelas tampak terjadi pada garis spektra Ce atas pengaruh unsur U. Adapun aspek kondisi teknis pada penelitian ini dibuat konstan dan dapat diabaikan.



Gambar 1. Kurva kalibrasi emisi unsur U dan Ce



Gambar 2. Spektrum emisi U dan Ce

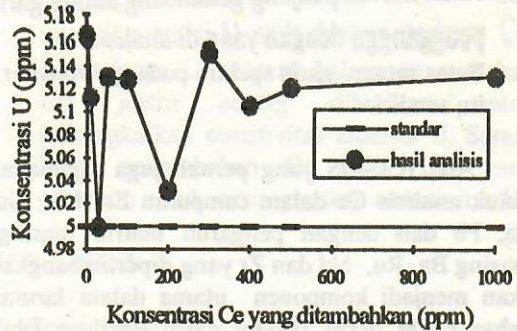
Tabel 1. Hasil analisis U dan Ce dalam cuplikan yang divitrifikasi

No. Cuplikan	Data Standar (%)		Pengukuran rerata (%)	
	U	Ce	U	Ce
1.	5,00	0,51	4,91 ± 0,28	0,81 ± 0,02
4.	5,00	0,51	5,12 ± 0,15	0,85 ± 0,08
6.	5,00	0,49	4,70 ± 0,23	0,75 ± 0,05
8.	5,00	0,50	5,16 ± 0,20	0,95 ± 0,11

2. Pengaruh Ce terhadap hasil analisis U

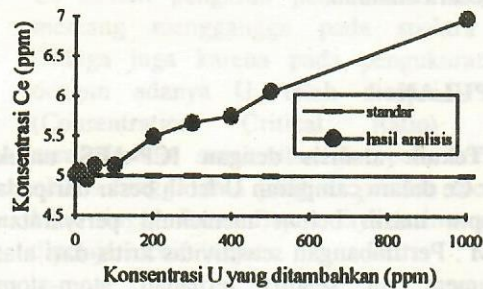
Gambar 3 menunjukkan hasil analisis U dengan adanya penambahan Ce. Hasil rerata dari pengukuran tersebut adalah $5,108 \pm 0,050$. Terdapat penyimpangan yang tidak melebihi batas $2,5 \sigma$ dimana nilai uji- $t < t_{0,1;10}$. Hal tersebut memberikan gambaran bahwa teknologi analisis U dengan ICP-AES adalah tepat dan ketelitiannya pun baik dengan batas kepercayaan

99%, sehingga ada peluang untuk memvalidasi metoda analisis U di laboratorium Radiometalurgi-PEBN. Untuk proses penerapan validasi dan penyempurnaan metoda, diperlukan *inter laboratory analysis* dengan menggunakan sejenis instrumen dan cuplikan yang sama.



Nilai $t = 1,07 < t_{0,1;10}$

Gambar 3. Pengaruh Ce terhadap hasil analisis U dengan ICP-AES



Gambar 4. Pengaruh U terhadap hasil analisis Ce dengan ICP-AES

3. Pengaruh U terhadap analisis Ce

Hasil analisis Ce dengan dan tanpa pengaruh penambahan U dari 10 hingga 1000 ppm ditunjukkan pada Gambar 4. Tampak bahwa pengaruh U mulai nyata jika konsentrasinya melebihi 50 ppm. Hal itu berarti bahwa terdapat suatu kondisi kritis dimana sensitivitas alat dipengaruhi oleh emisi cahaya pada panjang gelombang tertentu (di sekitar 413,765 nm) sehingga ketelitian analisis pun berubah.

Jika ditinjau dari segi ketelitian analisisnya, cara tersebut baik ⁶, yaitu dengan batas kepercayaan 99%, yang ditunjukkan pada Tabel-1. Namun demikian masalah ketepatan pada teknik analisis Ce ini masih perlu ditinjau lebih seksama lagi, karena adanya gangguan garis spektra U (lihat Gambar 2) yang menimbulkan perubahan sensitivitas pada pendeteksian Ce.

Dari segi teoritis^{7,8} spektrum emisi ion-ion dapat mempengaruhi sensitivitas analisis, diantaranya disebabkan oleh faktor-faktor berikut:

1. Angka banding sensitivitas dari ion pengganggu terhadap garis yang dianalisis
2. Angka banding konsentrasi ion pengganggu terhadap analit
3. Jarak daerah panjang gelombang antara garis pengganggu dengan yang di analisis
4. Batas satuan garis spektra pada spektrometer itu sendiri.

Alat ICP-MS yang pernah juga digunakan untuk analisis Ce dalam campuran Eu, Mo, Gd, Ta, Pb dan dengan pengaruh matrik masing-masing Ba, Ru, Nd dan Zr yang dipertimbangkan akan menjadi komponen utama dalam larutan bahan bakar bekas reaktor daya. Hasilnya lebih tepat, teliti dan cepat⁹, walaupun tanpa campuran uranium yang mempunyai isotop di alam 234, 235, 236, 238 dan tidak ada kemungkinan menjadi pengganggu garis spektra massa Ce yang mempunyai isotop 136, 138, 140, 142 secara alamiah.

SIMPULAN

Teknik analisis dengan ICP-AES untuk unsur Ce dalam campuran U lebih besar daripada 50 ppm masih belum memenuhi persyaratan 'VAM'. Pertimbangan sensitivitas kritis dari alat instrument itu sendiri terhadap atom-atom tertentu masih harus diteliti secara seksama.

Secara umum, teknik analisis U tunggal dengan metoda ICP-AES adalah tepat dan ketelitiannya sangat baik dalam batas simpangan baku $2,5\sigma$ dan dengan tingkat kepercayaan 99,00%. Teknologi analisis unsur Ce masih perlu dikaji dan dikembangkan dari segi sistim pendeteksian dan sensitivitas.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Bapak Ir. Hasbullah Nasution sebagai Ka. IRM, juga Bapak Ir. Asmedi Suripto sebagai Ka. PEBN serta para pejabat di PUSDIKLAT, BIRO BINA PROGRAM BATAN, yang telah memberikan peluang serta dukungannya untuk melaksanakan penelitian singkat di PNC, Jepang.

DAFTAR PUSTAKA

1. H.H.WILLARD, L.L. MERRITT, Jr., J.A.DEAN, F.A. SETTLE, Jr., Instrumental

methods of analysis, 7th-ed., Wadsworth Publishing Company, California, (1986).

2. Van LOON, J. Anal. Chem., 52 (8) (1980) 955A.
3. P. ALLAIN, S. BERRE, A.P. CABIC, T.DELAPORTE, A.COURNOT, Anal.Chim. Acta, 251 (1991) 183.
4. M.BORSIER, Spectro Chim. Acta Rev., 14 (1991) 79.
5. THE RSC ANALYTICAL COMMITTEE, Analyst, 120 (1995) 2303.
6. L. DAVIES, Efficiency in Research, Development and Production : The statistical design and analysis of chemical experiments, The Royal Society of Chemistry, Salford, U.K. (1993).
7. Z.U.BAE, S.H.LEE, S.HAK LEE, Analytical Sciences, 11 (1995) 809.
8. P.W.J.M. BOUMANS, Line coincidence tables for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, Vol 1-2, Pergamon Press, U.K. (1980).
9. S.AMINI, STA-Scientist Exchange Program Report, PNC, Japan (1995).

TANYA JAWAB

1. AGUS. S

- Untuk saran penelitian lanjutan, mohon diperhatikan stabilitasi suhu ruangan dan kelembabannya. Karena sistem elektronik, terutama untuk peralatan analisis, sangat dipengaruhi oleh suhu dan kelembaban yang dapat memberikan penyimpangan.

SITI AMINI

- Terima kasih, memang benar! saran bapak saya terima..

2. YUSUF NAMPIRA

- Apakah pengaruh media tidak menyebabkan ketidak-telitian pengukuran ?
- Bagaimana dengan pembatasan panjang gelombang kerja apakah tidak dapat dilakukan dengan dilakukan dengan pembatasan panjang gelombang hingga memberikan faktor interferensi yang kecil.

SITI AMINI

- Ya, pengaruh mediapun dapat menyebabkan ketidak-telitian pengukuran. Namun pada hal

ini parameter tersebut dibuat tetap sehingga tidak berpengaruh pada analisis tersebut.

- Pada alat ICP dapat dilakukan pembatasan tertentu. Itu pun dilakukan dengan mengatur posisi *slit/pmt*. Pada kondisi terpilih tersebut, yang jadi masalah adalah atas pengaruh konsentrasi ion pengganggu yang mempunyai emisi pada panjang gelombang lain dan berdekatan.

3. WIDJAKSANA

- Bagaimana pengaruh :
 - a. Ketidak-stabilan tegangan,
 - b. Umur/sistem elektronik,
 - c. Ketidak-stabilan aliran serta kapasitas dari gas yang digunakan terhadap ketelitian/kesalahan alat?

SITI AMINI

- Tetap berdasarkan aturan standar instrumentasi, dibuat tetap. Jadi pengaruh ketidak-stabilan di perkecil.
- Umur/sistem elektronik juga diabaikan, karena dianggap masih baik dipakai (berdasarkan hasil test pendahuluan) pada kalibrasi alat, yang selalu dilakukan pada awal setiap analisis. Juga pengukuran ion - ion lainnya mewujudkan hasil yang dapat dipertanggung jawabkan.
- Aliran gas juga tetap 1,2 l/menit, jadi pengaruhnya diperkecil. Demikian juga impuritas gas yang digunakan 99,99%.

4. GUNANDJAR

- Gangguan Ce terhadap pengukuran/analisis U, menurut hemat saya bukan karena pengaruh spektra (karena panjang gelombang spektra emisi U dan Ce cukup jauh), tetapi gangguan tersebut karena pada suhu tinggi Ce dapat menekan ionisasi U sehingga intensitas emisi U naik dengan naiknya Ce. Jadi adanya Ce (seperti halnya penambahan La) justru sering diberikan untuk meningkatkan sensitivitas analisis U. Saran: Perlu penambahan Ce (atau La) yang optimum untuk meningkatkan sensitivitas U.

SITI AMINI

- Terima kasih atas saran Bapak. Hal tersebut memang benar, dapat saya terima namun kondisi tersebut berlaku untuk analisis U. Pada keadaan sebaliknya, yaitu analisis Ce (atau La) mungkin jadi masalah kalau ada U. Permasalahan yang ditemukan pada analisis Ce adalah pengaruh penambahan U yang memang mengganggu pada spektra Ce. Diduga juga karena pada pengukuran Ce dengan adanya U, telah dicapai C.C.R. (Concentration Critical Ratio) yang menimbulkan sensitivitas alat pada tersebut naik sehingga data yang di peroleh menjadi lebih tinggi. Saran Bapak saya terima untuk dipelajari lebih lanjut.