

ANALISIS RADIOKIMIA ISOTOP PLUTONIUM DI LINGKUNGAN

Mutiah, Endang Kurnia
Pusat Penelitian Teknik Nuklir-Badan Tenaga Atom Nasional

ABSTRAK

ANALISIS RADIOKIMIA ISOTOP PLUTONIUM DI LINGKUNGAN. Di lingkungan, isotop plutonium berasal dari *neutron capture* maupun *nucleogenesis*, berupa Pu-238, Pu-239, Pu-240, Pu-241, Pu-242 dan Pu-244, di mana sumber pencemar Plutonium bisa berasal dari percobaan bom nuklir, satelit yang terbakar di atmosfer atau pabrik bahan bakar nuklir. Untuk memperkecil serapan diri radiasi- α , dengan tujuan untuk menaikkan efisiensi pencacahan dan menurunkan batas deteksi, maka plutonium harus dipisahkan dari unsur-unsur matriks, zat organik dan isotop-isotop lain yang energinya berada di sekitar energi radiasi isotop plutonium. Metode analisis radiokimia ini diterapkan untuk penentuan yang cepat, tepat dan sensitif dari isotop plutonium di lingkungan. Mula-mula ke dalam abu cuplikan ditambahkan perunut Pu-238, kemudian dilindi dengan HNO₃, HF dan AL(NO₃)₃. Selanjutnya diekstraksi dengan TOPO (trioctyl phosphin oxide)/cyclohexan dan diekstraksi ulang dengan asam askorbat/HCl. Setelah pemurnian radiokimia dengan cara kopresipitasi dengan LaF₃ dan kromatografi penukar anion. Plutonium dilapiskan pada permukaan *stainless steel disc* dengan sistem elektro deposisi. Preparat diukur menggunakan spektrometer- α dengan detektor *surface barrier*. Metode di atas menghasilkan efisiensi kimia antara 50 % - 80 % dan batas deteksi untuk pencacahan 1000 menit dengan spektrometer- α yang memiliki efisiensi detektor 22% adalah < 0,64 mBq/cuplikan.

ABSTRACT

RADIOCHEMICAL ANALYSIS OF PLUTONIUM ISOTOPES IN ENVIRONMENTAL. The environmental Pu-238, Pu-239, Pu-241, Pu-242 and Pu-244 isotopes, which also originate from neutron capture, are manmade, arising mainly from nuclear weapon fallout, satellites burnt out in the earths at atmosphere, reprocessing plants, and nuclear fuel factories. In order to minimize self-absorption of the α -radiation in the counting sample and consequently, improve the physical efficiency and to get a good detection limit, the plutonium must be separated from all matrix elements, organic matter, and spurious α -emitters in the energy range of the Pu-isotopes under study. The method describes has a fast with high accuracy detection of Pu isotopes in the environment. The main steps of analysis are: Adding Pu-238 as tracer to ashed materials, double leaching by HNO₃/HF and HNO₃/Al(NO₃)₃, followed by double extraction with TOPO and re-extraction with ascorbic acid/HCl. After purification with coprecipitation of Pu with LaF₃ and anion exchange, immobilization Pu on stainless steel is carried out with electrodeposition method. Preparete is analyze by spectrometry- α with surface barrier detector. The chemical efficiency of this method is approximately of 50%-80%, and limit detection of 1000 minutes counting with spectrometer- α has detector efficiency of 22 % approximately < 0.64 mBq/sample.

PENDAHULUAN

Plutonium ialah unsur dengan radiotoksitas yang tinggi yang terdapat di lingkungan. Penyebabnya adalah energi tinggi dari pemancar- α yakni sekitar 5 MeV, serta memiliki waktu paruh fisik dan biologi yang panjang, sehingga akumulasi plutonium dalam tubuh mengakibatkan masalah radiasi interna yang perlu diperhatikan. Oleh karena itu penting untuk dilakukan pelatihan dan penyempurnaan prosedur analisis plutonium di lingkungan agar diperoleh prosedur standar yang akurat. Yang termasuk isotop-isotop alam plutonium adalah Pu-244 dari proses pembelahan inti dan Pu-239

produk dari U-238 dengan penangkapan neutron.

Isotop Pu-238 dan Pu-242 yang ada di lingkungan, dihasilkan dari penangkapan neutron, jatuhnya kecelakaan nuklir, satelit yang terbakar di atmosfer dan dari proses daur ulang bahan bakar nuklir.

Penentuan plutonium secara radiokimia di lingkungan dapat dilakukan terhadap cuplikan tanah, endapan, air dan makanan. Aktivitas isotop plutonium ditentukan dengan metode spektrometer- α . Masalah yang timbul

adalah adanya serapan diri dari radiasi- α tersebut. Untuk memperkecil serapan diri dalam mencacah cuplikan maka yang perlu dilakukan adalah pemisahan plutonium dari semua unsur-unsur matriksnya, zat organik dan emisi- α nuklida-nuklida lain yang muncul pada daerah energi plutonium. Pemisahan plutonium dari matriksnya juga dapat meningkatkan efisiensi pencacahan dan menurunkan batas deteksinya. Pada dasarnya preparasi cuplikan untuk analisis Pu dapat dibagi dalam tiga tahap, tahap pengabuan, tahap pemurnian dan terakhir preparasi Pu untuk pencacahan.

Dalam penelitian ini plutonium yang ditentukan adalah Pu-238 sampai dengan Pu-240. Sedangkan Pu-241 lebih sulit untuk ditangkap, isotop ini meluruh menjadi Am-241 dengan waktu paruh 14,89 th. Isotop anaknya ini memiliki radiotoksitas yang lebih tinggi dari plutonium. Dan Pu-241 ini tak dapat terdeteksi oleh spektrometer- α , karena murni merupakan pemancar- β energi rendah.

Pengabuan cuplikan

Setelah pengabuan, diharapkan semua residu organik sudah teroksidasi. Untuk menyempurnakan proses, dilakukan 2x pengabuan, pertama pengabuan kering dilanjutkan dengan pengabuan basah menggunakan HNO_3 pekat. Pengabuan pada temperatur 550 °C, semua senyawa Pu kecuali untuk plutonium fosfat akan menjadi PuO_2 , yang mudah larut dalam HNO_3 .

Pemurnian plutonium

Untuk analisis plutonium digunakan perunut Pu-236 yang tidak terdapat di alam. Perbandingan aktivitas Pu-236 awal dengan akhir preparasi merupakan efisiensi kimia. Tahap pemurnian awal adalah mengekstraksi larutan cuplikan dengan TOPO (trioctyl phosphin oxide) dalam sikloheksan. Kemudian dilakukan reeks-traksi dengan asam askorbat yang akan mereduksi Pu^{4+} menjadi Pu^{3+} yang tak larut dalam TOPO.

Pelindian plutonium

Pelucutan ganda dilakukan dengan HNO_3/HF dan $\text{HNO}_3/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Plutonium pada abu cuplikan dalam bentuk $\text{PuO}_2, \text{PuPO}_4$ dan PuP_2O_7 yang mudah dilarutkan dalam HNO_3 8 M, bila diperlukan dapat ditambahkan HF dan $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ yang akan membentuk kompleks AlF_6^{3-} .

Pertukaran anion

Dengan pengelusi larutan HCl plutonium tetap tinggal dalam kolom resin sebagai

kompleks PuCl_6^{2-} . Beberapa turunan thorium seperti Pb-212 akan turut terelusi, sedangkan Bi-212 dan Po-212 hanya sebagian yang terelusi dan dianggap tidak mengganggu karena energi sinar- α yang dipancarkan jauh dari daerah energi Pu dan waktu paruhnya pendek. Plutonium sendiri terelusi oleh HF.

Preparasi cuplikan untuk dicacah

Ada berbagai metode untuk preparasi plutonium antara lain sublimasi pada ruang hampa, penguapan, kopresipitasi mikro dan elektrodeposisi. Yang digunakan dalam percobaan ini adalah metode elektrodeposisi. Metode ini menggunakan Pt sebagai anoda dan katodanya digunakan plasket *stainless steel*. Pada pH=2, Pu^{4+} akan mengendap pada katoda sebagai $\text{Pu}(\text{OH})_4$ berdasarkan reaksi sebagai berikut:



Elektrolisis terbaik menurut [1] yang digunakan adalah $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{HCl}$.

TATAKERJA

1. Cuplikan air (5 l untuk air limbah dan 50 l untuk air minum) diasamkan dengan HNO_3 65% sebanyak 70 ml untuk setiap 1 l cuplikan. Cuplikan rumput (tumbuhan) diabukan pada 550 °C. Untuk cuplikan tanah cukup dikeringkan pada temperatur 110 °C.
2. Pu-236 sebagai perunut ditambahkan sebanyak 1 ml yang mengandung 37-74 mBq Pu.
3. Abu cuplikan dilarutkan dalam 290 ml campuran HNO_3 8 M : HF 0,9 M = 1 : 1, dididihkan selama 30 menit dan ditambahkan dengan hati-hati 2,5 g NaNO_2 , didinginkan dan disentrifuga. Larutan supernatan didkantasi, sedangkan residunya sekali lagi ditambah 250 ml campuran HNO_3 5 M : $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 1 M = 1 : 1, dididihkan lagi selama 30 menit. Sambil ditambahkan 2,5 g NaNO_2 , larutan dibiarkan dingin dan disentrifuga. Supernatan ditampung dalam gelas piala, digabungkan dengan supernatan pertama dan ditambahkan air sampai 500 ml. Residu dibuang.
4. Larutan diekstraksi 2 kali dalam labu pisah selama 15 menit dengan larutan TOPO/sikloheksan 0,2 M. Fase cair, berada di bagian dasar, dibuang.
5. Larutan di re-ekstraksi dengan 25 ml campuran asam askorbat 0,5 M dan HCl 1 M dalam labu pisah, pengocokan dilakukan selama 15 menit, fase organik, pada bagian atas dibuang. Selanjutnya fase cair dicuci 3 kali dengan 50 ml CHCl_3 .

6. Fase cair dipindahkan ke dalam tabung sentrifuga PE, ditambahkan 10 ml HF 40% dan 2 ml $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 10%. Diaduk, kemudian disentrifuga selama 10 menit pada 3000 rpm. Diulang penambahan $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ terhadap supernatan dan residu dicuci dengan 15 ml HF 1,5 M.
7. Endapan LaF_3 dilarutkan dalam campuran larutan 10 ml H_3BO_3 jenuh, 10 ml HNO_3 65% panas dan 0,25 ml NaNO_2 1,5 M, dibiarkan 15 menit.
8. Larutan dilewatkan pada kolom resin pada kecepatan 1 ml/menit. Pencucian dilakukan mula-mula dengan 50 ml 7,2 M HNO_3 dan dilanjutkan dengan 10 ml 9 M HCl. Kemudian dielusi dengan 10 ml campuran HCl 0,36 M dan HF 0,01 M, diulangi dengan 1 ml HCl 32%.
9. Eluat dipindahkan dalam sel elektrolisis dari *flexiglass*, dan elektrolisis dijalankan setelah eluat ditambah dengan 10 ml $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 4% dengan arus 300 mA selama 2 jam.
10. Planset katoda dibakar untuk imobilisasi Pu yang terelektrodeposisi pada planset.
11. Planset dicacah selama 1000 menit dengan spektrometer- α .

HASIL DAN PEMBAHASAN

Dari percobaan diperoleh hasil sebagai berikut :

Tabel 1 : Data Hasil Analisis Plutonium

| Cuplikan | Efisiensi kimia |
|----------|-----------------|
| air | > 80 % |
| tanah | > 50 % |
| rumpuk | > 55 % |

Data-data efisiensi kimia yang ditunjukkan pada Tabel 1 di atas, tergantung dari keterampilan dan pengalaman analisis yang mengerjakannya. Makin terampil makin tinggi efisiensi yang didapat meskipun tidak akan pernah mencapai efisiensi kimia lebih dari 90 % untuk cuplikan air.

Plutonium yang diperoleh kemurniannya sangat tinggi, pertama karena plutoniumnya dapat dipisahkan dari semua unsur-unsur matriks yang mengganggu (seperti Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} dan Fe^{3+} karena serapan diri radiasi pada cuplikan) yakni dengan ekstraksi meng-

gunakan TOPO (trioctylphosphinoxide)/ sikloheksan dan ekstraksi ulang menggunakan asam askorbat/HCl. Diketahui pereaksi TOPO adalah pengestraksi kuat untuk Pu^{4+} . Oleh karenanya sangat penting bahwa Pu dalam larutan harus dalam bentuk kation Pu^{4+} . Kedua, Pu yang diperoleh lebih dimurnikan lagi dengan kopresipitasi menggunakan LaF_3 , dan pada tahap ini Pu yang masih tinggal dielus pada kolom resin dengan menggunakan HCl dan HF secara berulang. Tahap ini mampu membersihkan TOPO dari matriks yang mungkin masih ada seperti Fe^{3+} , Am/Cm dan protactinium. Penggunaan asam askorbat/HCl akan mereduksi Pu^{4+} menjadi Pu^{3+} yang tidak larut dalam TOPO, sehingga benar-benar plutonium dalam keadaan murni. Pengaturan pH larutan pada saat ekstraksi juga sangat berpengaruh pada perolehan plutonium. Dan pH optimum yang diterapkan adalah pada konsentrasi larutan 5-8 M. Dengan pH optimum ini perolehan plutonium lebih maksimal.

Tahap pertukaran anion bertujuan untuk memisahkan beberapa nuklida pemancar- α seperti Th dan turunannya. Untuk tujuan ini Pu dioksidasi menjadi Pu^{4+} dengan NaNO_2 . Pu^{4+} seperti juga Th akan membentuk kompleks dengan ion NO_3^- yang menempel pada penukar anion untuk memisahkan Pu dengan Th dielus dengan HCl. Pu yang tertinggal dalam kolom sebagai PuCl_2 . Setelah terpisah, Pu kemudian dielus dengan HF.

Preparasi cuplikan yang akan dicacah dipilih menggunakan metode elektrodeposisi karena beberapa alasan berikut. Metode sublimasi kurang baik karena adsorpsi Pu oleh dinding sangat tinggi. Metode penguapan menghasilkan endapan yang tak homogen pada planset. Sedangkan metode elektrodeposisi menghasilkan preparat yang homogen dan persen perolehan kembali (recovery) yang tinggi.

Efisiensi yang terbatas 50%-80% kemungkinan lain disebabkan juga oleh efisiensi detektor spektrometer- α yang hanya 22 %. Pada saat ini ada alternatif lain dengan menggunakan peralatan yang memiliki efisiensi detektor 99,7 % yakni PERALS-spektrometer (Photon-Electron-Rejecting Alpha Liquid Scintillation) produk Oak Ridge Detector Laboratory, Inc.. Dengan efisiensi detektor yang cukup tinggi tersebut (99,7%) akan meningkatkan sensitivitas pencacahan dan berarti pula meningkatkan efisiensi kimianya.

Dengan efisiensi detektor $\pm 22\%$ selama 1000 menit pencacahan latar belakang, didapatkan batas deteksi 0,64 mBq untuk setiap cuplikan. Menurut data aktivitas spesifik dari Schuttelkopf [1] batas deteksi Pu-238 yang bernilai 0,64 mBq itu adalah sebanding dengan $0,64/6,27 \cdot 10^{14}$ fg untuk setiap cuplikan.

KESIMPULAN

1. Prosedur analisis plutonium dari cuplikan lingkungan dengan metode tersebut di atas dapat menghasilkan kemurnian plutonium

yang tinggi, serapan diri dapat ditekan se-rendah mungkin, tidak ada nuklida kontaminan yang terdeteksi bersama-sama plutonium, sehingga prosedur ini cukup teliti dan akurat untuk penentuan plutonium lingkungan.

2. Efisiensi kimia untuk air antara 80% - 90%, sedangkan untuk cuplikan tanah dan rumput $\approx 50\%$, masih cukup rendah dan masih dimungkinkan dilakukan penelitian lebih lanjut untuk memperbaikinya.

DAFTAR PUSTAKA

1. Godoy, J.M., Schuttelkopf, H., Pimpl, M., Die Bestimmung von Pu- 241 durch Flussigszintillationsspektrometrie in der Umgebung des Kernforschungszentrum Karlsruhe, Hauptabteilung Sicherheit, Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 3531 (April 1983).
2. Schuttelkopf, H., Entwicklung einer analysemethode fur Plutonium im Femtogram/Gram - Bereich und ihre Anwendung auf Umweltproben, Hauptabteilung Sicherheit, Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 3035 (September 1981).
3. Pimpl, M., Schuttelkopf, H., A fast radiochemical procedure to measure Np, Pu, Am, and Cm in environmental monitoring and radioecological research, 5th International Conference On Nuclear Methods in Environmental and Energy Research, Mayaguez, Puerto Rico (April 2-6 1984).
4. Grunes, Andreas, Radiochemical Analysis and Spectrometric Assay for Plutonium Isotopes, Internal Report, Central Safety Department, Karlsruhe Nuclear Research Center (1989).