

## PENGGUNAAN ICP-MS DALAM ANALISIS SAMPLING LINGKUNGAN UNTUK SAFEGUARDS

Eko Pudjadi\*, Petrus Zacharias\* dan Budi Prayitno\*\*

\* Pusat Teknologi Pengamanan Bahan Nuklir - BATAN

\*\* Pusat Pengembangan Teknologi Bahan Nuklir dan Daur Ulang - BATAN

---

### ABSTRAK

PENGGUNAAN ICP-MS DALAM ANALISIS SAMPLING LINGKUNGAN UNTUK *SAFEGUARDS*. Penggunaan ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry*) telah dianalisis dalam pengukuran sampel-sampel lingkungan untuk keperluan *safeguards*. Ada 2 isotop dalam sampling lingkungan yang biasa digunakan untuk mencari asal bahan nuklir atau untuk memverifikasi *undeclared* aktivitas nuklir, yaitu pertama, isotop uranium yang terdiri dari  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{236}\text{U}$  dan  $^{238}\text{U}$ ; serta kedua, isotop plutonium yang terdiri dari  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$  dan  $^{242}\text{Pu}$ . Isotop-isotop uranium biasanya digunakan untuk memverifikasi keberadaan suatu aktivitas PLTN, fasilitas pengkayaan atau fasilitas daur ulang. Sedangkan isotop plutonium digunakan untuk memverifikasi suatu bahan nuklir dari global *fallout* akibat percobaan senjata nuklir atau kecelakaan suatu fasilitas nuklir, maupun bahan nuklir untuk tujuan militer. Dalam hal lain, ICP-MS yang mampu mendeteksi kecilnya isotop dan unsur *trace* dengan konsentrasi ppb, dapat pula diaplikasikan untuk mengukur rasio isotop  $^{235}\text{U}$  dan ratio isotop  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ . Sensitivitas ICP-MS dengan presisi yang cukup tinggi dan biaya operasional yang cukup rendah membuat penggunaan ICP-MS untuk analisis sampling lingkungan dapat dipertimbangkan dalam pembuatan desain PLTN berbasis *safeguards* di negara berkembang.

### ABSTRACT

APPLICATION OF ICP-MS IN ENVIRONMENTAL SAMPLING ANALYSIS FOR *SAFEGUARDS*.

Environmental samples measured by ICP-MS were analyzed for *safeguards*. There are two isotopes in environmental sampling that is used to find out the origin of nuclear materials and verify undeclared nuclear activities. Uranium isotopes are  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{236}\text{U}$  and  $^{238}\text{U}$  and Plutonium isotopes are  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$  and  $^{242}\text{Pu}$ . Uranium isotopes are used to verify an existing of nuclear power plants, enrichment plants or reprocessing plants. Plutonium isotopes are used to clarify global fallout from nuclear weapon testing and accident of nuclear facility or military purposes. The high sensitivity of ICP-MS can detect the isotopic fingerprint and trace elements in ppb concentration; ICP-MS has been applied to measure  $^{235}\text{U}$  isotopic ratio and  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  isotopic ratios. The sensitivity of ICP-MS is high precision and low operational cost in environmental sampling and can be considered in nuclear power design based on *safeguards* for development countries.

---

### PENDAHULUAN

Setelah perang teluk tahun 1991, diduga bahwa Irak memiliki proyek untuk memproduksi senjata nuklir. Berawal dari situ, IAEA memprakarsai sebuah program bagi *safeguards*. Sebagai bagian dari sistem safeguard, teknik analisis sampling lingkungan telah diperkenalkan sebagai sebuah metode yang penting. Tujuan dari metode ini adalah untuk menemukan bahan dan aktivitas nuklir yang *undeclared* melalui analisis isotop dari bahan nuklir yang jumlahnya sangat kecil dan halus yang terkandung dalam

suatu sampel lingkungan yang diambil dari dalam maupun luar fasilitas nuklir. Teknik analitik yang sangat rumit untuk analisis sampel tsb, dibutuhkan bersamaan dengan kebutuhan *clean laboratory* berupa *clean room* yang dimaksudkan untuk menghindari kontaminasi dari lingkungan. Saat ini sampel lingkungan yang diambil oleh IAEA untuk keperluan safeguard dianalisis di beberapa laboratorium milik IAEA yang dinamakan *IAEA's Network Analytical Laboratories (NWAL)*. Dan tidak ada salahnya apabila kita dalam

mempersiapkan pembangunan PLTN di masa datang juga memasukkan konsep-konsep safeguard.

## TEORI

Komposisi isotop dari suatu bahan nuklir seperti uranium dan plutonium dalam sebuah sampel yang sangat halus adalah sangat penting untuk mengestimasi asal muasal bahan nuklir. Sebuah reaktor air ringan (LWR) yang diadopsi oleh PLTN komersial, membutuhkan uranium pengkayaan rendah sebagai bahan bakar sekitar 3 – 5%  $^{235}\text{U}$ . Dalam keadaan normal, pengkayaan uranium di fasilitas pengkayaan komersial kurang dari 5%. Dalam hal lain, uranium pengkayaan tinggi sampai 90% dibutuhkan untuk memproduksi senjata nuklir. Dengan demikian, keberadaan uranium pengkayaan tinggi pada fasilitas pengkayaan uranium mengindikasikan adanya aktivitas *undeclared*. Dalam sebuah instalasi pengkayaan,  $^{234}\text{U}$  juga diperkaya selama proses pengkayaan  $^{235}\text{U}$ . Oleh karena itu pencarian  $^{234}\text{U}$  yang diperkaya merupakan petunjuk keberadaan instalasi pengkayaan. Uranium-236 tidak terkandung dalam uranium alam tetapi diproduksi di dalam sebuah reaktor nuklir melalui reaksi  $^{235}\text{U}(n,\gamma)^{236}\text{U}$ . Untuk membuat uranium berkonten  $^{236}\text{U}$  maka perlu untuk memproses ulang elemen bakar bekas (*spent fuel*) dalam sebuah instalasi daur ulang (*reprocessing plant*). Dengan demikian,  $^{236}\text{U}$  adalah nuklida penting untuk mencari *undeclared reprocessing plant* <sup>(1)</sup>.

Isotop plutonium juga penting dari titik pandang safeguard. Kebanyakan plutonium di lingkungan berasal dari ledakan nuklir akibat percobaan senjata nuklir dan juga berasal dari kecelakaan fasilitas nuklir yang disebut *global fallout*. Rasio isotop  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  dalam global fallout adalah sekitar 0.18. Dalam hal lain, terdapat banyak PLTN di dunia dan sejumlah besar plutonium diproduksi dari uranium dalam suatu reaktor nuklir. Dalam reaktor,  $^{239}\text{Pu}$  diproduksi dari  $^{238}\text{U}$  melalui *neutron capture* (tangkapan neutron) sedangkan isotop plutonium yang lebih berat seperti  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$  dan  $^{242}\text{Pu}$  diproduksi dari isotop plutonium yang lebih ringan melalui tangkapan neutron. Untuk alasan ekonomi, *burn-up*

*spent fuel* dalam sebuah reaktor nuklir komersial adalah tinggi (30.000MWd/t atau lebih). Oleh karena itu, plutonium mencakup bahan bakar reaktor komersial yang mengandung banyak isotop plutonium.  $^{239}\text{Pu}$  kemurnian tinggi dimanfaatkan untuk senjata nuklir, sehingga plutonium untuk tujuan militer mencakup bahan bakar *burn-up* rendah karena tidak mengandung isotop plutonium berat dalam jumlah besar. Rasio isotop  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  untuk plutonium skala senjata adalah 0.06 dan plutonium skala reaktor komersial adalah lebih besar dari 0.2. Dengan demikian, rasio isotop  $^{240}\text{Pu}$  terhadap  $^{239}\text{Pu}$  dalam sampel lingkungan berguna untuk menentukan pemanfaatan plutonium.

Dalam hal lain, pemanfaatan ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry*) banyak digunakan untuk pengukuran sampel konsentrasi rendah atau sangat rendah baik secara kualitatif maupun kuantitatif. Dengan range pengukuran yang sangat rendah 0.01 – 0.1 ppb (part per billion, satu per semilyar), ICP-MS dapat digunakan untuk menganalisis unsur-unsur dengan konsentrasi sangat kecil (trace elements) dan juga dapat digunakan untuk analisis isotop <sup>(2,4)</sup>. Oleh karena itu, ICP-MS sering digunakan untuk mencari jejak suatu unsur/nuklida melalui analisis rasio isotop suatu unsur. Teknik ICP-MS ini dapat menentukan rasio isotop secara cepat dan biaya rendah. Batas ketelitian berkisar 0.1% - 1%, sehingga dengan tingkat presisi yang cukup tinggi tersebut, ICP-MS dapat digunakan untuk membedakan / memverifikasi bahan nuklir dengan tingkat kepercayaan tinggi secara statistik. Dengan karakteristik yang demikian itu maka ICP-MS dapat dimanfaatkan untuk menganalisis sampel-sampel lingkungan yang konsentrasinya sangat rendah (ber-orde ppb) untuk kepentingan safeguard.

## PENGAMBILAN CUPLIKAN DENGAN MENGGUNAKAN TES USAP

Pengambilan sampel lingkungan biasanya dilakukan menggunakan metode tes usap (*smear test*). Tes usap ini adalah metode yang biasa digunakan oleh para inspektur IAEA. Dengan tes usap ini, seorang inspektur bisa mengambil cuplikan di sembarang tempat sesuai dengan yang dikehendaki / dicurigai.

Tes usap merupakan metode yang sudah sangat familiar di lingkungan fasilitas nuklir. Seperti pengalaman di P2TBDU, pelaksanaan tes usap dilakukan secara rutin untuk pemantauan tingkat kontaminasi permukaan di tempat-tempat operasional (*operating area*) dan *service area* di Instalasi Radiometalurgi (IRM) dengan mengambil cuplikan di beberapa titik cuplikan. Untuk tujuan keselamatan (radiasi interna), parameter yang diukur adalah aktivitas kontaminasi alpha. Lokasi pengukuran berupa permukaan seluas 100 cm<sup>2</sup>. Kertas pencuplik berupa kertas filter tes usap Whatman berdiameter 52 mm. Biasanya aktivitas kontaminasi radioaktif alpha di permukaan biasanya menggunakan fraksi sampel yang terambil adalah 10%, dan ditentukan menggunakan persamaan (3):

$$A_k = C_c \times \frac{1}{A} \times \frac{1}{E} \times \frac{1}{P}$$

dimana:

- $A_k$  = aktivitas kontaminasi radioaktif  
 $\alpha$ , Bq/cm<sup>2</sup>  
 $C_c$  = cacah netto cuplikan, cps  
 $A_c$  = luas permukaan yang diusap,  
100 cm<sup>2</sup>  
 $E$  = efisiensi alat cacah, %  
 $P$  = fraksi yang terambil dalam tes  
usap (10%)

Fraksi cuplikan yang terambil 10% merupakan teknik pengambilan cuplikan tes usap berupa satu kali keliling lingkaran. Teknik pengambilan cuplikan seperti persamaan di atas adalah untuk kepentingan keselamatan dengan parameter radioaktivitas tanpa melihat radionuklidanya. Akan tetapi untuk kepentingan safeguards, teknik pengambilan tidak perlu terpaku dengan 10% fraksi terambil dengan satu kali usapan berupa keliling lingkaran, tetapi dimungkinkan pula berulang-ulang diusapkan untuk mendapatkan konsentrasi yang terdeteksi. Dari sinilah ICP-MS dapat dipakai untuk menentukan konsentrasi isotop serta rasionya. Dengan mengambil contoh fasilitas uji pasca iradiasi elemen bakar bekas di IRM-P2TBDU maka isotop <sup>236</sup>U dan <sup>240</sup>Pu merupakan nuklida yang harus dianalisis, mengingat <sup>236</sup>U dihasilkan dari reaksi <sup>235</sup>U(n, $\gamma$ )<sup>236</sup>U di dalam reaktor. Dengan demikian, setelah dilakukan

pengambilan cuplikan maka dilanjutkan dengan preparasi cuplikan di *clean room* serta isotop <sup>236</sup>U dan <sup>240</sup>Pu dianalisis menggunakan ICP-MS. Untuk kepentingan *safeguards*, selanjutnya hasil akhir analisis isotop tersebut dicocokkan dengan data elemen bakar bekas yang diuji.

#### PENGAMBILAN CUPLIKAN UDARA BUANGAN KE LINGKUNGAN

Selain metode tes usap, metode lain yang bisa dicoba sebagai bahan perbandingan terhadap hasil tes usap adalah hasil analisis pemantauan udara buang. Hal ini dimungkinkan mengingat semua partikel yang ada di dalam udara laboratorium di suatu fasilitas nuklir dilewatkan melalui cerobong udara buang instalasi. Walaupun untuk fasilitas nuklir aliran udara buangan ke lingkungan dilewatkan terlebih dahulu melalui filter HEPA, namun dengan efisiensi 99.97% untuk partikel berukuran 0.3  $\mu$ m maka masih memungkinkan adanya radionuklida yang lolos (5,6). Dengan demikian semua aktivitas yang dilakukan pekerja nuklir memungkinkan untuk dipantau.

Dengan dasar pemikiran di atas maka penelusuran/pelacakan asal suatu bahan nuklir atau aktivitas nuklir dilakukan berdasarkan jenis fasilitas nuklirnya. Dan seperti telah disebutkan sebelumnya, pemilihan isotop yang dianalisis tetap mengacu pada isotop U dan Pu. Oleh karena sedemikian kecilnya konsentrasi isotop / nuklida yang mungkin terdeteksi maka ICP-MS dapat dimanfaatkan untuk pengukuran isotop tersebut.

Seperti diketahui, pengambilan cuplikan udara buang merupakan bagian dari monitoring keselamatan radiasi lingkungan. P2TBDU dalam melakukan pemantauan radiasi interna selain menggunakan tes usap, juga melakukan pengambilan cuplikan udara buangan ke lingkungan untuk kepentingan keselamatan radiasi pekerja dan lingkungan kawasan sekitar. Untuk kepentingan keselamatan, analisis biasanya dilakukan menggunakan parameter aktivitas radiasi dan juga jenis radionuklidanya menggunakan gamma spektrometri. Selain itu, P2TBDU juga memiliki fasilitas *hot cell* untuk uji pasca iradiasi yang didesain untuk pengujian

elemen bakar bekas tipe pelat produksi PT. BANTEK. *Hot cell* ini, dalam aktivitasnya akan menghasilkan jejak produk fisi dan aktivasi. Data komposisi isotop U baik komposisi awal, *burn-up* maupun waktu pendinginan di kolam reaktor merupakan dasar rujukan untuk analisis rasio  $^{236}\text{U}$  maupun  $^{240}\text{Pu}$  menggunakan ICP-MS. Untuk kepentingan *safeguard*, ICP-MS dapat digunakan untuk menganalisis cuplikan tersebut.

Pengambilan cuplikan udara dilakukan di dalam dan di luar gedung. Hal ini dimaksudkan untuk mengetahui perbedaan radionuklida antara udara masuk dan udara keluar gedung, sehingga dapat menghasilkan data radionuklida yang merupakan aktivitas instalasi yang kita analisis. Jangan sampai terjadi udara yang masuk ke fasilitas adalah udara kotor (terkontaminasi) sehingga udara buangnya juga akan terkontaminasi. Dan ini pernah terjadi di IRM-P2TBDU ketika terjadi kegagalan filter pada cerobong buang instalasi di sekitarnya.<sup>(5)</sup>

#### ANALISIS CUPLIKAN

Analisis sampel untuk penentuan rasio isotop uranium maupun plutonium didasarkan pada jenis sampel yang dianalisis. Pada intinya, sampel-sampel tersebut harus di-treatment sedemikian hingga menjadi larutan yang siap dianalisis menggunakan ICP-MS. Larutan standar yang dipakai untuk kalibrasi biasanya menggunakan CRM U015 (NBL)

untuk uranium dan SRM 947 (NBL) untuk plutonium. Sebuah kertas cuplikan (apabila pengambilan cuplikan berupa kertas filter dan sejenisnya) yang telah dijaga dari pengaruh kontaminasi lain, dipotong 2.5cm x 2.5cm dan dimasukkan ke dalam *teflon beaker*, kemudian dianalisis menggunakan metode dekomposisi asam. 10 ml asam nitrat dimasukan kedalam teflon beaker tertutup berisi sampel dan dipanaskan menggunakan *hot plate* sekitar 180°C selama 6-8 jam dalam sebuah lemari asam. Sampel dibiarkan mengering karena penguapan. Selanjutnya ekstrak sampel tersebut dibawa ke *clean room* dan dibiarkan sampai dingin. Ekstrak sampel termasuk yang menempel di dinding teflon beaker dilarutkan menggunakan asam nitrat 10 ml. Larutan tersebut dimasukan ke dalam *volumetric flask* 50 ml dengan tambahan air murni (biasanya menggunakan air Milli-Q buatan Millipore, USA). Larutan 50 ml ini siap untuk dianalisis menggunakan ICP-MS. Analisis tersebut harus dilakukan secara hati-hati agar tidak terjadi kontaminasi yang tidak diinginkan.

Penentuan rasio isotop dilakukan dengan menghitung perkalian antara rasio sampel dan rasio yang tercantum pada sertifikat CRM U015 (NBL) atau SRM 947 (NBL) kemudian dibagi dengan rasio larutan standar. Sebagai contoh, rasio isotop  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  dihitung menggunakan persamaan <sup>(4)</sup>:

$$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu} = \text{Cacah}(^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu})_{\text{sampel}} \times \frac{(^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu})_{\text{sertifikat}}}{\text{Cacah}(^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu})_{\text{larutan standar}}}$$

Perhitungan rasio isotop yang dihasilkan melalui pengukuran cuplikan dengan ICP-MS selanjutnya dianalisis dengan data-data aktivitas/kegiatan fasilitas dalam menangani bahan nuklir. Dan untuk kepentingan safeguard, analisis tersebut harus dilakukan secara cermat dan teliti.

#### KESIMPULAN

Pengukuran sampel-sampel lingkungan untuk kepentingan safeguard dimaksudkan untuk mencari asal suatu nuklida atau *undeclared* kegiatan nuklir. Mengingat nuklida/unsur dalam sampling lingkungan memiliki konsentrasi yang sangat halus maka ICP-MS dapat dimanfaatkan untuk pengukuran sampel-sampel tersebut. Teknik pengoperasian yang mudah dan cepat, biaya relatif rendah dan sensitivitas yang tinggi menjadikan penggunaan ICP-MS untuk analisis isotop dan unsur diminati banyak orang sehingga dapat dipertimbangkan bagi negara-negara berkembang.

#### DAFTAR PUSTAKA

[1]. Magara, M., **Environmental Sample Analysis for Safeguards, Regional Training Course on State Systems of**

*Accounting for and Control of Nuclear Material*, JAERI, 18 November-6 Desember 2002, Jepang.

- [2]. Vandecasteele, C., dan Block, C. B., **Modern Methods for Trace Element Determination**, John Wiley & Sons, 1993.
- [3]. P2TBDU-BATAN, **Prosedur Tes Usap dan Pengukuran Hasil Tes Usap**, Rev. 2, Agustus 2000.
- [4]. Pudjadi, E., **Measurement of Lead Isotope Ratio in Tree Rings and Its Application to Analyze Lead Pollutants**, Tesis Master, Hiroshima University, 2001.
- [5]. Prayitno, B., dkk., **Analisis Radionuklida Udara Masuk Sistem Ventilasi di Instalasi Radiometalurgi**, Prosiding pada Presentasi Ilmiah Daur Bahan Bakar Nuklir, Jakarta, 1-2 Desember 1998.
- [6]. Yuwono, I., dan Pudjadi, E., **Penyebaran Radioaktivitas dan ke Lingkungan dari Pengujian Elemen Bakar Bekas di IRM**, Prosiding Pertemuan dan Presentasi Ilmiah PPNY-BATAN, Yogyakarta 25-27 April 1995.

---

#### DISKUSI

➤ Yusuf Nampira:

*Apakah untuk analisis tersebut pre-treatment diperlukan?*

Eko Pudjadi:

Ya. Kunci utamanya adalah preparasi sampel sebelum analisis menggunakan ICP-MS, mengingat sampel lingkungan sangat beragam.

➤ Sofyan Yatim:

*Th 1995 kawasan Serpong pernah melakukan pengukuran sampel lingkungan dengan smear tes, lalu sampel tersebut dibawa ke Jerman menggunakan ICP-MS.*

Eko Pudjadi:

Terimakasih atas informasinya.

➤ Rahayu Chosdu:

*Mengapa ICP-MS memiliki kemampuan untuk mendeteksi ppb?*

Eko Pudjadi:

Karena sampel ICP-MS dibuat dalam bentuk plasma yang kemudian oleh medan electromagnet di dalamnya dalam bentuk ion, pengukuran menjadi lebih sensitif.