

PENENTUAN ELEKTROLIT PENDUKUNG DALAM PEMISAHAN TEKNESIUM-99m DARI MOLIBDENUM MELALUI TEKNIK ELEKTRODEPOSISI MENGGUNAKAN ELEKTRODE PLATINA

Yanuar Setiadi, M. Basit Febrian dan Titin Sri Mulyati

Pusat Sains dan Teknologi Nuklir Terapan, BATAN, Jl. Tamansari No. 71, Bandung, 40132
yanuar-setiadi@batan.go.id

ABSTRAK

PENENTUAN ELEKTROLIT PENDUKUNG DALAM PEMISAHAN TEKNESIUM-99m DARI MOLIBDENUM MELALUI TEKNIK ELEKTRODEPOSISI MENGGUNAKAN ELEKTRODE PLATINA. Salah satu pengembangan teknik pemisahan teknesium-99m dari molibdenum-99 yang diproduksi melalui reaksi aktivasi neutron dari molibdenum alam atau molibdenum diperkaya adalah melalui teknik elektrodeposisi. Penelitian ini dilakukan untuk mengidentifikasi elektrolit pendukung yang paling optimum pada proses elektrodeposisi teknesium-99m dalam media air. Tegangan sebesar 7 volt dialirkan pada selama 30 menit sel elektrokimia yang terdiri dari elektrode platina yang terpasang pada larutan teknesium-99m dan molibdenum-98 dalam delapan jenis elektrolit. Elektrolit pendukung NaOH, KOH, dan CH₃COONa menunjukkan persentase teknesium terdepositasi lebih tinggi dibandingkan lima jenis elektrolit lainnya yaitu HCl, H₂SO₄, CH₃COOH, NaCl dan NH₄OH. Pemisahan paling baik didapatkan pada penggunaan NaOH dengan nilai persentase teknesium-99m terdepositasi sebesar $53,1 \pm 8,6$ % dengan jumlah molibdenum-98 yang lolos sebesar $1,99 \pm 0,74$ %. NaOH dapat digunakan sebagai elektrolit pendukung dalam optimasi pemisahan teknesium-99m dari molibdenum melalui metode elektrodeposisi.

Katakunci: elektrodeposisi, teknesium-99m, molibdenum, elektrolit pendukung.

ABSTRACT.

DETERMINATION OF SUPPORTING ELECTROLYTE IN SEPARATION OF TECHNETIUM-99m FROM MOLYBDENUM BY ELECTRODEPOSITION PROCESS USING PLATINA ELECTRODES. One of separation techniques for technetium-99m from molybdenum-99 produced by neutron activation reaction of natural or enriched molybdenum is electrodeposition. This study was conducted to identify the optimum supporting electrolyte of electrodeposition process of technetium-99m in aqueous media. A 7 volts voltage given for 30 minutes to electrochemical cells consisting of platinum electrodes attached to a solution of technetium-99m and molybdenum-98 in eight types of electrolyte. Supporting electrolyte NaOH, KOH, and CH₃COONa showed higher percentage of technetium deposited than other five electrolytes. The best separation was obtained on using NaOH with high percentage of technetium-99m deposited were $53.1 \pm 8.6\%$ with the low molybdenum-98 deposited were $1.99 \pm 0.74\%$. NaOH can be used as a supporting electrolyte in optimization of technetium-99m separation from molybdenum through electrodeposition method.

Keywords: electrodeposition teknesium-99m, molibdenum, supporting electrolyte.

1. PENDAHULUAN

Penggunaan technetium-99m (^{99m}Tc) dalam pencitraan medis mencapai 80% dari semua prosedur kedokteran nuklir, yaitu sekitar 30 juta pemeriksaan di seluruh dunia setiap tahunnya [1-

4]. Peran penting ^{99m}Tc ini sangat bergantung pada kemampuan pasokan ⁹⁹Mo sebagai induk dari ^{99m}Tc. Lebih dari 90% pasokan ⁹⁹Mo di dunia didapatkan melalui reaksi fisi *High Enriched Uranium* (HEU) di 5 reaktor nuklir yaitu *National Research Universal* (NRU), *High Flux Reactor*

(HFR), BR-2, OSIRIS, dan SAFARI-1[5,6]. Beberapa reaktor tersebut sudah mendekati waktu dekomisioning dan memerlukan perawatan yang intensif [5-7]. Selain itu, dengan adanya isu non-proliferasi nuklir terkait pembatasan yang menuju penghapusan penggunaan HEU[1,8], baik sebagai bahan bakar reaktor maupun sebagai target dalam memproduksi produk fisi, diperkirakan produksi ^{99}Mo tidak mampu memenuhi permintaan radioisotop tersebut [5]. Faktor ini menjadi suatu kekhawatiran yang besar terhadap keandalan dan konsistensi dalam penyediaan radioisotop ^{99}Mo . Kondisi ini akan berimbas pada penanganan pasien di berbagai negara.

Salah satu cara yang dapat dilakukan untuk mengurangi dampak melemahnya suplai ^{99}Mo adalah mengurangi ketergantungan pada produksi fisi ^{99}Mo dengan memaksimalkan produksi ^{99}Mo melalui aktivasi neutron pada molibdenum alam ataupun molibdenum diperkaya [3,5,8]. Namun, melalui proses ini, aktivitas jenis ^{99}Mo yang dihasilkan sekitar 300-1000 mCi/g, jauh lebih rendah dibandingkan hasil fisi HEU yang mencapai 104 Ci/g [5], maka sistem pemisahan $^{99\text{m}}\text{Tc}$ dari molibdenum melalui generator alumina menjadi kurang efisien karenaterbatasnya kapasitas alumina untuk menyerap ion molibdenum(2-20 mg/g alumina) [5].

Salah satu metode alternatif pemisahan $^{99\text{m}}\text{Tc}$ dari molibdenum adalah metode elektrokimia/elektrodeposisi. Pada metode ini, jenis elektrolit yang digunakan memiliki peranan penting. Penelitian ini merupakan kajian awal yang dilakukan untuk menentukan elektrolit pendukung yang paling sesuai dalam proses elektrodeposisi $^{99\text{m}}\text{Tc}$ dalam media air. Hasil penelitian ini digunakan dalam optimasi parameter elektrodeposisi dan digunakan sebagai pembanding dalam pengembangan elektrolit untuk meningkatkan efisiensi pemisahan.

2. TATAKERJA (BAHAN DAN METODE)

2.1. BAHAN DAN ALAT

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah sediaan $\text{Na}^{99\text{m}}\text{TcO}_4$ yang didapatkan dari generator (Polatom), molibdenum trioksida (Merck), elektrode platina (Sigma) serta HCl, H_2SO_4 , CH_3COOH , NaCl, CH_3COONa , NH_4OH , NaOH, dan KOH (Merck) sebagai elektrolit.

Instrumen yang digunakan dalam penelitian ini diantaranya adalah *Programmable Power*

Supply (BK Precision 1785 B), *Dose Calibrator* (Deluxe Isotop Caleb II 139000), dan Spektrofotometer UV-Vis (Hitachi Model 200-20).

2.2. PROSES ELEKTRODEPOSISI DAN UJI KUALITAS PEMISAHAN

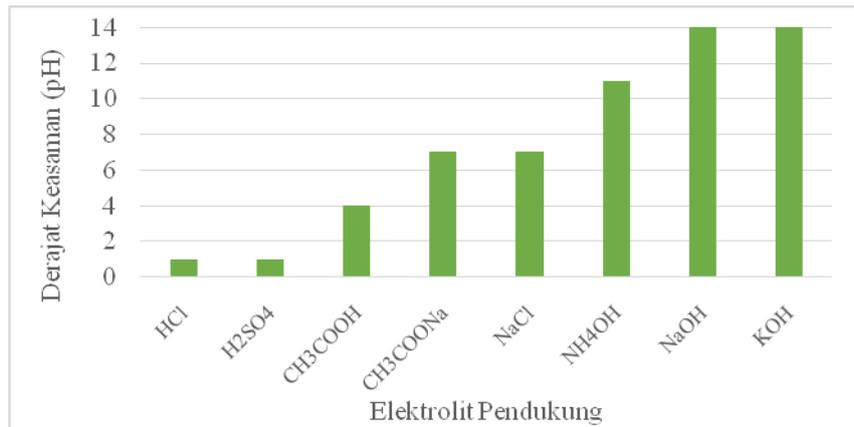
Pada 0,5 mL larutan Mo 16.667 ppm ditambahkan 1 mL $\text{Na}^{99\text{m}}\text{TcO}_4$ (~ 50-300 μCi). Kemudian 1 mL larutan elektrolit pendukung 2 M ditambahkan ke dalam campuran tersebut. pH larutan yang terbentuk diukur dengan menggunakan pH universal. Spesi teknesium dalam larutan diukur melalui pengujian kemurnian radiokimia menggunakan metode kromatografi kertas pada sistem ITLC-aseton kering dan Whatman 3MM-NaCl serta didukung dengan pengujian spesi menggunakan metode elektroforesis kertas pada kertas Whatman 3MM menggunakan 350 V selama 1 jam.

Elektrode platina dicelupkan ke dalam larutan kemudian dihubungkan pada sumber tegangan (*programmable power supply*). Elektrodeposisi dilakukan selama 30 menit pada tegangan 7 volt. Proses pelepasan (*leaching*) $^{99\text{m}}\text{Tc}$ terdesposisi dilakukan pada 3 mL larutan salin dengan mencelupkan elektrode dengan posisi katoda dan anoda yang dibalik kemudian diberikan tegangan 12 volt selama 1 menit. Proses dilakukan lima kali pengulangan untuk setiap penggunaan elektrolit yang berbeda.

Uji kualitas pemisahan $^{99\text{m}}\text{Tc}$ dari molibdenum dilakukan melalui penentuan radioaktivitas $^{99\text{m}}\text{Tc}$ dan konsentrasi molibdenum pada larutan yang dihasilkan pada proses pelepasan dibandingkan dengan aktivitas dan konsentrasi awal sebelum proses elektrodeposisi. Pengujian radioaktivitas $^{99\text{m}}\text{Tc}$ dilakukan menggunakan *dose calibrator* dan konsentrasi molibdenum diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis memakai metode tiosianat.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Sebagai uji pendahuluan pemisahan $^{99\text{m}}\text{Tc}$ dari ^{99}Mo yang merupakan hasil aktivasi neutron ^{98}Mo di dalam reaktor nuklir, dilakukan proses elektrodeposisi pada sediaan perteknetat/ $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ dicampurkan dengan molibdenum non-radioaktif/ ^{98}Mo . Elektrolit basa, asam atau netral kemudian ditambahkan ke dalam campuran tersebut tanpa dilakukan pengaturan pH. Gambar 1 menunjukkan derajat keasaman campuran sama dengan pH elektrolit yang digunakan.



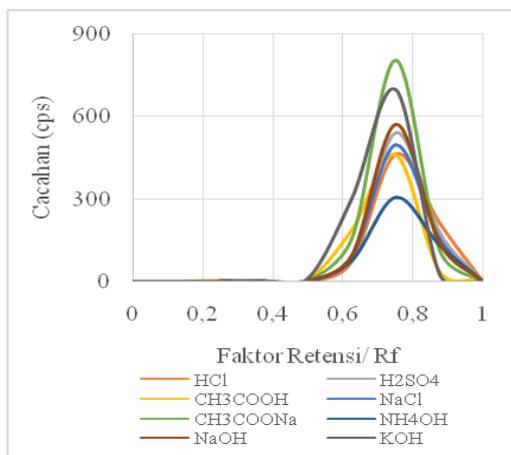
Gambar 1. pH sampel pra-elektrodeposisi.

Karakterisasi sampel pra-elektrodeposisi dengan melalui metode kromatografi kertas menggunakan fasa diam Whatman 3MM dan eluen NaCl fisiologis (Gambar 2) menunjukkan teknesium dalam delapan sampel dominan dalam bilangan oksidasi VII ($^{99m}\text{TcO}_4^-$) dan sedikit/hampir tidak ada dalam bilangan oksidasi IV ($^{99m}\text{TcO}_2$). Dalam kromatogram pada sistem Whatman 3MM – NaCl fisiologis, posisi puncak $^{99m}\text{TcO}_2$ terletak pada Rf 0, sedangkan puncak $\text{Na}^{99m}\text{TcO}_4^- / \text{Na}$ -pereteknetat pada Rf 0,7 – 1 [9]. Persentase kedua jenis spesi kimia teknesium tersebut (Tabel 1) memiliki persentase yang relatif sama kecuali pada sampel dengan elektrolit

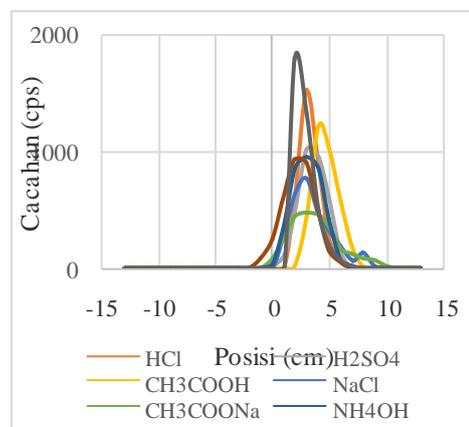
H_2SO_4 yang menunjukkan persentase $^{99m}\text{TcO}_2$ yang lebih besar dibandingkan dengan sampel lainnya. Dalam asam sulfat pekat, teknesium (VII) dapat tereduksi, sehingga pada sampel dengan adanya SO_4^{2-} , memungkinkan jumlah Tc(IV) meningkat. Data tersebut diperkuat dengan kurva elektroforesis sampel (Gambar 3) yang dihasilkan dari proses elektroforesis menggunakan kertas Whatman 3MM dan elektrolit buffer posfat selama 1 jam pada tegangan 350 V. Posisi puncak elektroforesis delapan sampel berada pada posisi +2 sampai +5 yang menunjukkan puncak $^{99m}\text{TcO}_4^-$ dan hampir tidak terlihat puncak pada posisi 0 yang merupakan puncak $^{99m}\text{TcO}_2$.

Tabel 1. Spesi ^{99m}Tc pada sampel pra-elektrodeposisi.

Spesi ^{99m}Tc	HCl	H ₂ SO ₄	CH ₃ COOH	NaCl	CH ₃ COONa	NH ₄ OH	NaOH	KOH
$^{99m}\text{TcO}_4^-$ (%)	99,93	98,05	99,98	99,70	99,85	99,94	100,00	99,66
^{99m}Tc lainnya (%)	0,07	1,95	0,02	0,30	0,15	0,06	0,00	0,34



Gambar 2. Kromatogram sampel pra-elektrodeposisi pada sistem Whatman 3MM – NaCl 0,9 %.



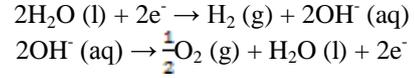
Gambar 3. Kurva elektroforesis sampel pra-elektrodeposisi pada tegangan 350 V Selama 1 jam.

Penelitian ini menggunakan teknik potensial/tegangannya terkontrol untuk menghasilkan reaksi kimia secara kontinu selama proses [10]. ^{99m}Tc dapat dipisahkan secara selektif melalui pengaturan tegangan dikarenakan dalam media air logam Mo tidak dapat terbentuk/ terdepositasi. Hal ini disebabkan rendahnya beda potensial hidrogen dan tingginya beda potensial pelepasan MoO_4^{2-} . Standar potensial reduksi ion MoO_4^{2-} and TcO_4^- dalam air sebagai berikut [5]:
 $\text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightarrow \text{Mo} + 8\text{OH}^-$, $E_0 = -1.05 \text{ V}$
 $\text{TcO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{TcO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, $E_0 = +0.738 \text{ V}$

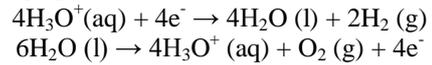
Dalam media air/ non-air, konduktivitas larutan dipengaruhi oleh konsentrasi elektrolit pendukung/ konsentrasi ion. Elektrolit yang paling banyak digunakan berupa larutan yang mengandung spesies ionik seperti H^+ , Na^+ dan Cl^- [10]. Laju elektrodeposisi ^{99m}Tc pada saat tegangan diberikan sangat tergantung pada jenis anion yang terkandung pada elektrolit pendukung. Jumlah ^{99m}Tc terdepositasi dalam berbagai jenis elektrolit pendukung ditunjukkan pada Gambar 4.

Persentase ^{99m}Tc terdepositasi paling tinggi didapatkan pada elektrolit dengan anion OH^- . Urutan anion berdasarkan tinggi persentase ^{99m}Tc terdepositasi adalah $\text{OH}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$. Sampel dengan spesi kation NH_4^+ yang merupakan elektrolit lemah memiliki persentase lebih kecil daripada sampel dengan K^+ dan Na^+ yang merupakan elektrolit kuat walaupun pada anion yang sama (OH^-). Elektrolit lemah terdisosiasi sedikit dalam air sehingga mempengaruhi jumlah spesi yang berpengaruh dalam proses elektrodeposisi. Sama halnya dengan asam asetat 0,4 M yang sebanding dengan 0,3 % CH_3COOH yang terdisosiasi, NH_4OH memiliki konstanta disosiasi hampir sama dengan CH_3COOH ($\sim 10^{-5}$).

Selama elektrodeposisi berlangsung terbentuk gelembung-gelembung udara yang menunjukkan adanya reaksi reduksi-oksidasi/ elektrolisis yang terjadi pada air. Dalam suasana basa, reaksi elektrolisis air sebagai berikut[11]:

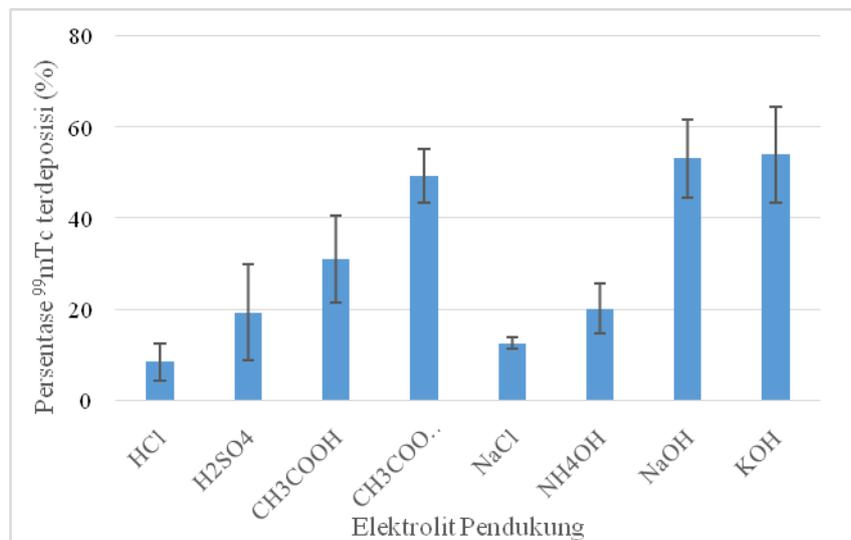


Dalam suasana asam, reaksi elektrolisis air sebagai berikut[12]:

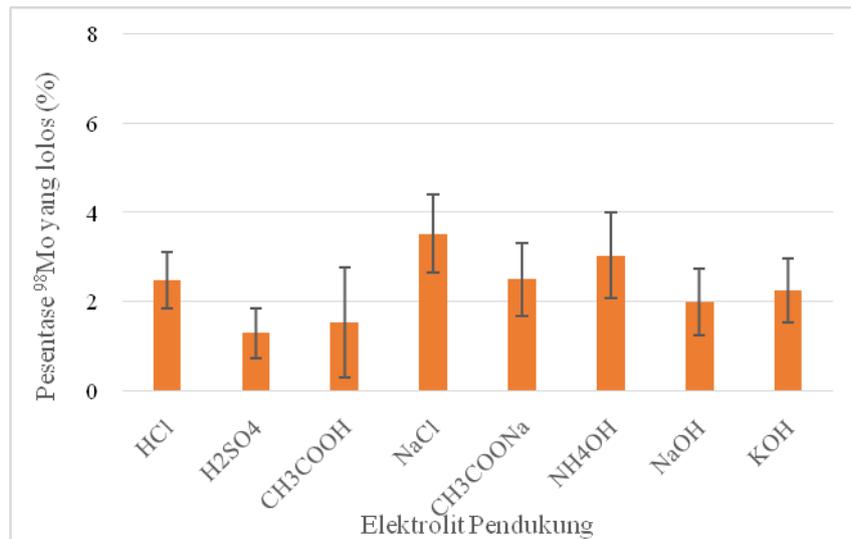


Dengan adanya gas H_2 yang terbentuk pada elektrode, proses transfer elektron serta deposisi ^{99m}Tc pada elektrode platina terganggu. Hal ini yang merupakan salah satu penyebab rendahnya persentase ^{99m}Tc yang terdepositasi dan merupakan salah satu kekurangan teknik elektrodeposisi dalam media air. Persentase ^{99m}Tc terdepositasi paling tinggi didapatkan pada penggunaan KOH , NaOH dan CH_3COONa secara berturut-turut 54 % $\pm 10,5$ %, 53,1 % $\pm 8,6$ % dan 49,4 % $\pm 5,9$ %.

Dalam proses elektrodeposisi dalam media air, Mo(VI) tidak tereduksi di bawah bilangan oksidasi Mo(III) . Dengan asumsi tersebut, reduksi dan deposisi Mo terjadi membentuk MoOx . Dalam larutan asam, molibdenum terdepositasi dalam bentuk MoO_3 selain MoO_2 , sedangkan dalam larutan basa selain MoO_2 juga terdapat Mo(OH)_3 . Dalam elektrolit pendukung yang mengandung anion klorida atau sulfat, Mo terdepositasi juga membentuk Mo_2O_5 [13]. Dalam pH rendah (pH 1-6), hidrolisis asam dapat menyediakan spesies tambahan berupa $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ dan $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ [10] yang terlarut dalam media air.



Gambar 4. Presentase ^{99m}Tc terdepositasi dalam berbagai variasi elektrolit pendukung.



Gambar 5. Presentase ⁹⁸Mo terdeposisi dalam berbagai variasi elektrolit pendukung.

Presentase jumlah Mo yang terdeposisi atau terjerap selama proses elektrodeposisi berlangsung dalam berbagai jenis elektrolit pendukung ditunjukkan dalam Gambar 5. Data ini didapatkan dengan membandingkan jumlah/ konsentrasi Mo yang terkandung dalam larutan hasil proses *leach out* dengan jumlah Mo dalam sampel pra-elektrodeposisi. Konsentrasi Mo didapatkan melalui pembentukan kompleks tiosianat dan diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis.

Pembentukan deposit Mo lebih kompleks dibandingkan dengan ^{99m}Tc. Hampir tidak ada perbedaan yang signifikan untuk masing-masing jenis elektrolit pendukung yang digunakan. Bila dilihat dari rerata Mo terdeposisi, persentase Mo terdeposisi dalam basa lebih tinggi dibandingkan pada kondisi asam. Hal ini dimungkinkan dengan adanya hidrolisis asam yang menyebabkan pembentukan spesies Mo₇O₂₄⁶⁻ dan Mo₈O₂₆⁴⁻ yang terlarut dalam air. Dalam larutan HCl, nilai Mo terdeposisi meningkat disebabkan pembentukan Mo(V)/Mo₂O₅ yang ikut terdeposisi pada elektrode platina selain MoO₂ dan MoO₃. Persentase Mo terdeposisi paling rendah didapatkan pada penggunaan H₂SO₄ (1,29 % ± 0,55 %) kemudian CH₃COOH (1,52 % ± 1,24 %) dan NaOH (1,99 % ± 0,74 %).

Berdasarkan hasil elektrodeposisi selama 30 menit pada tegangan 7V menggunakan elektrode platina, penggunaan NaOH sebagai elektrolit paling efektif (^{99m}Tc terdeposisi tinggi dan Mo terdeposisi rendah) dibandingkan dengan elektrolit lainnya. Elektrolit lain yang mungkin untuk digunakan adalah KOH dan CH₃COONa. Untuk meningkatkan *yield*^{99m}Tc terdeposisi, diperlukan

optimasi parameter tegangan, waktu dan konsentrasi elektrolit.

4. KESIMPULAN

NaOH dapat digunakan sebagai elektrolit pendukung dalam pemisahan teknesium-99m dari molibdenum melalui metode elektrodeposisi namun masih perlu dilakukan optimasi parameter elektrodeposisi untuk meningkatkan *yield* teknesium-99m terdeposisi.

5. UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terimakasih kami sampaikan kepada kepada rekan-rekan di Bidang Senyawa Bertanda dan Radiometri BATAN atas kontribusimereka dalam pelaksanaan penelitian ini.

6. DAFTAR PUSTAKA

1. M. AHMAD. Molybdenum-99/ Technetium-99m Management Race Against Time. *Ann Nucl Med*, 25(2011)677-679
2. HAROON J., Tesis Magister, University of Ontario Institute of Technology, Kanada (2014).
3. A. DASH, F. F. KNAPP Jr., M. R. A. PILLAI. ⁹⁹Mo/^{99m}Tc Separation: An Assessment of Technology Options. *Nucl. Med. Biol.* 40 (2) (2013)167-176.
4. S. C. VAN DER MARCK, A. J. KONING, K. E. CHARLTON. The Options for the Future

- Production of the Medical Isotope ^{99}Mo . *Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging*. 37, 10(2010)1817–1820.
5. CHAKRAVARTY, M. VENKATESH, A. DASH. A Novel Electrochemical $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ GENERATOR. *J Radioanal Nucl Chem*, 290(2011)45-51.
 6. SRIYONO, H. LUBIS, ABIDIN, HERLINA, HAMBALI, Evaluasi Pembuatan ^{99}Mo Hasil Reaksi (n,γ) Terhadap Sasaran MoO_3 Alam. Di PRR-BATAN Periode Tahun 2006– 2011 (Prosiding Seminar Penelitian dan Pengelolaan Perangkat Nuklir), Pusat Teknologi Akselerator dan Proses Bahan, Yogyakarta (2012) 90-95.
 7. P. PEYKOV, R. CAMERON. Are Radioisotope Shortages a Thing of the Past?. *Eur. Res. React. Conf. 2014*, pp. 1–9.
 8. A. V. MATYSKIN, D. RIDIKAS, V. S. SKURIDIN, J. STERBA, G. STEINHAUSER. Feasibility Study for Production of $^{99\text{m}}\text{Tc}$ by Neutron Irradiation of MoO_3 in a 250 kW TRIGA Mark II Reactor. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 298(2013) 413–418.
 9. T. HAFIZ AW., MISYETTI, Studi Banding Karakteristik Fisiko-kimia $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -CTMP dan $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -MDP Sebagai Radiofarmaka Penyidik Tulang (Prosiding Seminar Nasional Sains dan Teknologi Nuklir), Pusat Teknologi Nuklir Bahan dan Radiometri, Bandung (2011) 238–246.
 10. SERRANO P. N., Tesis Magister, University of Nevada, United States (2011).
 11. KOPONEN J., Tesis Magister, Lappeenranta University of Technology, Finlandia (2015).
 12. O. SAVADOGO. (2000). Water Electrolysis in Acid Medium. *Chem. ind.* 54, no. 3: 95–101.
 13. MOHAMED H. H. A. E.-H, Tesis Magister, Fayoum University, Mesir (2014).