

PENENTUAN KONSENTRASI URANIUM DALAM SAMPEL SERBUK UO_2 DAN U_3O_8 MENGGUNAKAN ANALISIS AKTIVASI NEUTRON INSTRUMENTAL PADA UJI PROFISIENSI LABORATORIUM BATAN

Diah Dwiana Lestiani⁽¹⁾, Muhayatun⁽¹⁾ dan Natalia Adventini⁽¹⁾

1. Pusat Teknologi Nuklir Bahan dan Radiometri (PTNBR)-BATAN

Jln. Tamansari 71, Bandung

Email: diahdwiana@batan-bdg.go.id

ABSTRAK

PENENTUAN KONSENTRASI URANIUM DALAM SAMPEL SERBUK UO_2 DAN U_3O_8 MENGGUNAKAN ANALISIS AKTIVASI NEUTRON INSTRUMENTAL PADA UJI PROFISIENSI LABORATORIUM BATAN. Teknik analisis aktivasi neutron (AAN) merupakan salah satu teknik analisis nuklir yang telah banyak dimanfaatkan untuk analisis unsur pada berbagai matriks sampel. Pada kegiatan ini, telah dilakukan aplikasi teknik analisis aktivasi neutron instrumental dalam penentuan uranium pada serbuk UO_2 dan U_3O_8 dalam rangka program uji profisiensi di bidang bahan bakar nuklir BATAN. Sampel diiradiasi selama 1 menit pada fasilitas iradiasi rabbit reaktor TRIGA 2000 Bandung dengan fluks neutron $\sim 10^{13}$ n.cm⁻².s⁻¹, selanjutnya dicacah menggunakan spektrometri gamma detektor HPGe. Konsentrasi uranium diidentifikasi dengan radionuklida ²³⁹Np pada energi 106,3 keV yang terbentuk berdasarkan reaksi ²³⁸U(n, γ)²³⁹U (waktu paruh 23,47 menit) setelah terjadi peluruhan beta. Hasil analisis menunjukkan konsentrasi uranium pada sampel A1, A2, B1 dan B2 masing-masing 78,03; 74,79; 71,13 dan 71,48%. Nilai Z-score untuk sampel A adalah -1,59 sedangkan untuk sampel B, Z-score antar lab dan intra lab masing-masing -0,51 dan -0,92. Komparasi metode AAN dengan metode lain seperti UV-Vis juga dilakukan, dimana keduanya memberikan hasil yang memuaskan. Dari hasil tersebut, menunjukkan bahwa NAA dapat diaplikasikan dalam penentuan kadar uranium dalam serbuk UO_2 dan U_3O_8 dengan akurasi dan presisi yang baik.

Kata kunci: analisis aktivasi neutron, uranium, UO_2 , U_3O_8 , Z-score, uji profisiensi.

ABSTRACT

DETERMINATION OF URANIUM CONCENTRATION IN UO_2 AND U_3O_8 POWDER BY INSTRUMENTAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS IN BATAN LABORATORY PROFICIENCY TEST. Neutron activation analysis (NAA) is one of nuclear analytical techniques that has been applied in several matrix samples. In this activity, the application of Instrumental Neutron Activation Analysis for determination of uranium in UO_2 and U_3O_8 powder was carried out for proficiency test program in BATAN. Samples were irradiated in rabbit facility of TRIGA 2000 Bandung reactor with neutron flux $\sim 10^{13}$ n.cm⁻².s⁻¹ for 1 minute and counted with HPGe detector of gamma spectrometry. The concentration of uranium in these samples were identified at 106.3 keV energy peak of ²³⁹Np, according to reaction of ²³⁸U(n, γ)²³⁹U (23,47 minute half-life) after beta particle decay. The result gave the concentration of uranium in A1, A2, B1 and B2 samples were

78.03; 74.79; 71.13 and 71.48% respectively. The Z-score value for A samples was -1.59, meanwhile the Z score values of between laboratory and intra laboratory were -0.51 and -0.92 for B1 dan B2 samples respectively. The comparison of NAA method with other method such as UV-Vis was also carried out and both methods gave satisfactory results. It can be concluded that NAA is applicable in determination of uranium concentration in UO₂ and U₃O₈ with good accuracy and precision.

Keywords: neutron activation analysis, uranium, UO₂, U₃O₈, Z-score, proficiency test.

PENDAHULUAN

Analisis aktivasi neutron (AAN) merupakan salah satu teknik analisis nuklir yang memiliki keunggulan, non destruktif, multi elemen, sensitif dan limit deteksi mencapai orde nanogram. Teknik ini mampu menganalisis unsur-unsur runutan dalam berbagai matriks sampel^[1]. Aplikasi teknik AAN pada berbagai matriks sampel telah berkembang secara pesat dan memiliki keunggulan jika dibandingkan dengan metode analisis konvensional lain, diantaranya mampu menganalisis sampel meskipun bobot yang sangat kecil ~10 mg dan jumlah sampel dapat mencapai ratusan atau lebih^[2].

Untuk menjamin mutu hasil pengujian dan mengevaluasi kinerja laboratorium yang merupakan salah satu persyaratan dalam ISO/IEC 17025:2005, suatu laboratorium diwajibkan untuk mengikuti uji profisiensi atau interkomparasi^[3]. Uji profisiensi atau interkomparasi antar laboratorium umumnya digunakan sebagai alat untuk karakterisasi sampel yang akan dijadikan standar, dan juga dapat menggambarkan kondisi unjuk kerja suatu laboratorium^[4]. Pada kegiatan ini, laboratorium PTNBR mengikuti uji profisiensi di lingkungan BATAN yang diselenggarakan oleh Pusat Teknologi Bahan Nuklir (PTBN) bekerjasama dengan Komite Akreditasi Nasional (KAN)^[5]. Kegiatan ini bertujuan untuk mengukur unjuk kerja laboratorium dalam analisis kandungan uranium, menjamin mutu hasil pengujian dan meningkatkan kemampuan pengembangan metode analisis

unsur untuk sampel uranium terkait dengan tuntutan analisis bahan bakar nuklir. Konsentrasi uranium dalam sampel serbuk UO₂ dan U₃O₈ ditentukan menggunakan teknik analisis AAN. Pada saat ini berbagai metode analisis telah diterapkan dalam penentuan kandungan uranium seperti titrimetri^[6,7], alpha spektrometri^[8], ICP-MS^[9] dan AAN^[10,11]. Hanya terdapat sedikit publikasi terkait dengan aplikasi AAN dalam penentuan uranium. Di Indonesia, analisis uranium dalam sampel bahan bakar nuklir menggunakan AANI jarang dilakukan dan dipublikasikan. Melalui penelitian ini, diharapkan pengembangan metode AAN pada sampel uranium dapat diaplikasikan secara lebih luas.

TEORI

Dasar dan prinsip dari teknik AAN telah banyak dipublikasikan sejak ditemukannya teknik ini oleh Hevesy dan Levi pada tahun 1936. Dasar dari teknik AAN adalah analisis unsur yang didasarkan pada pengukuran radioaktivitas imbas jika suatu cuplikan diiradiasi dengan neutron^[12]. Besarnya radioaktivitas imbas dinyatakan dengan persamaan:

$$A = N\phi\sigma(1 - e^{-0.693ti/T})e^{-0.693td/T} \quad (1)$$

dimana A adalah radioaktivitas imbas paska iradiasi (*disintegration per second*), N adalah jumlah atom yang diiradiasi dalam sampel, ϕ adalah fluks neutron (neutron cm⁻² detik⁻¹), σ adalah tampang lintang serapan neutron

(cm^2), t_i adalah waktu iradiasi (detik), t_d adalah waktu peluruhan (detik) dan T adalah waktu paruh radionuklida yang terbentuk (detik)^[12].

Dalam kegiatan ini, digunakan teknik analisis aktivasi neutron dengan metode pembandingan. Pada metode pembandingan, standar dan sampel diiradiasi bersamaan sehingga diperoleh kondisi yang sama pada saat iradiasi. Kadar unsur dalam sampel dapat dihitung dengan membandingkan aktivitas sampel (A_{sampel}) dengan aktivitas standar (A_{std}) yang diketahui kadarnya. Kadar unsur dalam sampel (C_{sampel}) dihitung dengan persamaan (2)^[12].

$$C_{\text{sampel}} = \frac{A_{\text{sampel}} / W_{\text{sampel}}}{A_{\text{std}} / W_{\text{std}}} \quad (2)$$

dimana W_{sampel} adalah berat sampel sedangkan W_{std} adalah berat standar.

Unjuk kerja metode yang digunakan dinilai dengan cara menghitung *Z-score*. Nilai *Z-score* dihitung berdasarkan persamaan (3)^[13].

$$z - \text{score} = \frac{xi - X}{s} \quad (3)$$

dimana xi = nilai yang dilaporkan peserta; X = nilai acuan; s = simpangan baku menurut Horwitz.

Perhitungan *Zb-score* (*Z-score* antar laboratorium) dihitung menggunakan persamaan (4)^[13].

$$Zbi = \frac{Si - \text{Median}(Si)}{\text{IQR}(Si) \times 0,7413} \quad (4)$$

dimana,

$$Si = \frac{(Ai + Bi)}{\sqrt{2}}$$

IQR(Si) merupakan inter quartile range yaitu selisih kuartil bawah dengan kuartil atas.

Perhitungan *Zw-score* (*Z-score* intra laboratorium) dilakukan dengan persamaan (5)^[13].

$$Zwi = \frac{Di - \text{Median}(Di)}{\text{IQR}(Di) \times 0,7413} \quad (5)$$

dimana,

$$Di = \frac{(Ai - Bi)}{\sqrt{2}} \quad \text{bila median } Ai > \text{median } Bi$$

$$Di = \frac{(Bi - Ai)}{\sqrt{2}} \quad \text{bila median } Bi > \text{median } Ai$$

Ai = hasil uji sampel 1 dari laboratorium i ; Bi = hasil uji sampel 2 dari laboratorium i ; Median = nilai tengah dari sekelompok data n hitung; 0,7413 = standar distribusi normal.

Penilaian unjuk kerja metode yang digunakan peserta uji profesiensi dilakukan dengan menggunakan teknik statistika *Robust Z-Score*^[5]. Teknik ini menguji keseragaman data hasil analisis melalui pembuatan histogram dan digunakan untuk mengolah data sehingga menghasilkan nilai *Z-score*, dihitung menurut persamaan (3). Penilaian *Z-score* untuk laboratorium peserta uji profesiensi digolongkan menjadi 3, yaitu:

- Untuk nilai *Z-score* antara ≥ -2 dan ≤ 2 dikategorikan memuaskan
- Untuk nilai *Z-score* antara $+2$ dan $+3$ serta -2 dan -3 dikategorikan diperingatkan (\$)
- Untuk nilai *Z-score* antara ≥ -3 dan ≤ 3 dikategorikan *outlier* (\$\$)

TATAKERJA

1. Bahan dan peralatan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah sampel berupa serbuk UO₂ dan U₃O₈ yang diperoleh dari PTBN, standar uranium dari senyawa uranil asetat (CH₃COO)₂ UO₂·2H₂O, vial polietilen Bel Art ukuran 0,273 mL. Peralatan yang digunakan adalah fasilitas iradiasi *rabbit system* di reaktor TRIGA 2000 Bandung, spektrometer gamma multi saluran dengan detektor HPGe Canberra yang memiliki resolusi 1,88 keV pada energi 1332 keV untuk ⁶⁰Co, *peak to Compton* rasio 42 dan efisiensi relatif 15%.

2. Preparasi sampel, SRM dan standar

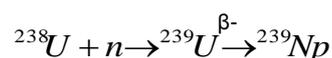
Sampel A1 dan A2 (serbuk UO₂), serta B1 dan B2 (serbuk U₃O₈) ditimbang sebanyak kira-kira 0,1 gram lalu dilarutkan dengan 10 mL HNO₃ 5N dengan dipanaskan 70°C. Setelah larut, sampel diencerkan 100 kali pengenceran dengan pemipetan 10 mL di dalam labu takar 100 mL sebanyak dua kali tahapan. Sampel A1, A2, B1 dan B2 dibuat sebanyak 3 buah (triplikat) dengan pemipetan sebanyak 100 µL ke dalam vial, selanjutnya dikeringkan dalam suhu kamar dan vial diséal dengan pemanasan. Untuk standar uranium dibuat dari larutan senyawa uranil asetat (CH₃COO)₂ UO₂·2H₂O. Sebanyak ± 0,9 gram senyawa uranil asetat ditimbang lalu ditambahkan 10 mL larutan HNO₃ 5 N hingga larut, setelah itu diencerkan dengan air suling dalam labu takar 250 mL. Konsentrasi uranium dalam larutan ini adalah 2000 ppm, selanjutnya diencerkan 4, 40 dan 40 kali untuk mendapatkan larutan standar 0,5; 5 dan 50 µg, lalu dipipet sebanyak 100 µL ke dalam vial, selanjutnya dikeringkan dalam suhu kamar dan vial diséal dengan pemanasan.

3. Iradiasi dan pencacahan

Iradiasi dilakukan pada bulan Juli 2006. Sampel diiradiasi selama 1-2 menit bersama dengan standar uranium pada fasilitas iradiasi rabbit reaktor TRIGA 2000 Bandung dengan fluks neutron $\sim 10^{13}$ n.cm⁻².s⁻¹, selanjutnya langsung dicacah menggunakan HPGe detektor spektrometri gamma selama 100 detik. Setelah sampel dibiarkan meluruh selama dua hari, dilakukan pencacahan selama 2000 detik. Analisis spektrum dilakukan menggunakan *software* Genie-2000, Canberra Inc, USA.

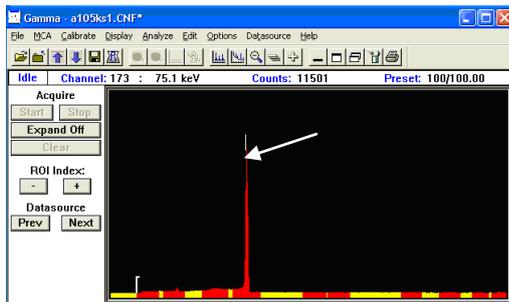
4. Analisis konsentrasi uranium

Analisis uranium dilakukan dengan cara identifikasi menggunakan radionuklida ²³⁹U pada energi gamma 74,7 keV (waktu paruh 23,47 menit), dilakukan setelah sampel diiradiasi dengan waktu pendinginan sekitar 10 – 20 menit. Selain itu juga dilakukan identifikasi dengan radionuklida ²³⁹Np pada energi 106,3; 228,2 dan 277,6 keV (waktu paruh 2,355 hari) yang terbentuk berdasarkan reaksi ²³⁸U(n, γ)²³⁹U setelah terjadi peluruhan beta. Pencacahan kedua ini dilakukan setelah sampel dibiarkan meluruh selama 24 – 48 jam.

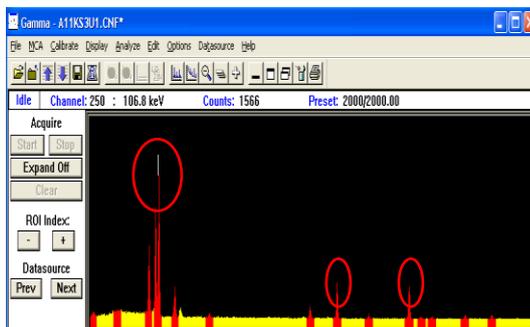


HASIL DAN PEMBAHASAN

Salah satu spektrum sampel serbuk uranium A1 ditunjukkan pada Gambar 1 dan Gambar 2. Dari gambar spektrum tersebut didapatkan jumlah cacahan untuk puncak energi uranium. Selanjutnya dilakukan analisis dengan menggunakan persamaan (2).



Gambar 1. Spektrum ²³⁹U pada energi 74.7 keV



Gambar 2. Spektrum ²³⁹Np pada energi 106; 228 dan 278 keV

Hasil analisis konsentrasi uranium dalam sampel A1, A2, B1 dan B2 pada setiap energi dirangkum pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil analisis konsentrasi uranium pada sampel uji profisiensi serbuk uranium

Energi (keV)	Sampel Uji profisiensi (%)			
	A1	A2	B1	B2
74,7	84,03	84,04	85,11	85,65
106,3	78,03	74,79	71,13	71,48
228,2	79,72	83,29	77,38	72,89
277,6	79,89	86,24	79,13	74,50

Konsentrasi uranium yang ditentukan pada energi 74,7 keV perlu dipertimbangkan, karena eksitasi dari *shielding* Pb yang

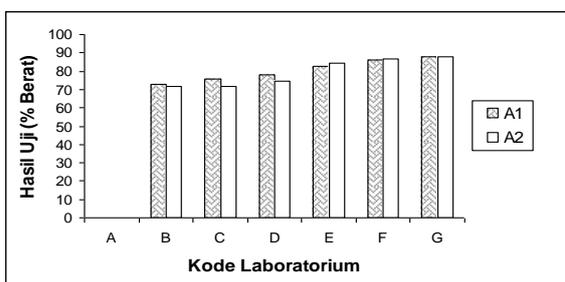
digunakan dapat berinteraksi dengan sinar gamma. Hal ini menghasilkan efek fotoelektrik berupa puncak pada energi 72,8 dan 74,9 keV (X-ray K line)^[14]. Sekalipun untuk *shielding* digunakan cadmium dan tembaga, tetapi hal ini tidak mengeliminasi adanya efek tersebut^[14]. Penentuan konsentrasi menggunakan metode relatif perbandingan sampel dengan standar, sebenarnya dapat saling mengeliminasi efek tersebut, tetapi hal ini perlu diperkuat dan dibuktikan dengan validasi metode. Oleh karena pada penelitian ini tidak tersedia bahan acuan standar dengan matriks yang sama dengan sampel uji, hasil analisis pada energi 74,7 keV tidak digunakan dalam pelaporan hasil uji profisiensi.

Pada energi 106,3 keV tidak terdapat intervensi puncak energi lain, sekalipun demikian energi ini berada pada zona *background* yang tinggi. Untuk energi 277,6 keV terdapat intervensi puncak dari radionuklida ²⁰⁸Tl (277,4 keV), sedangkan pada energi 227,6 keV tidak ditemukan adanya intervensi puncak energi tertentu lainnya, sehingga hasil analisis pada energi 106,3 dan 227,6 keV lebih tepat dalam identifikasi konsentrasi uranium dalam sampel uji profisiensi.

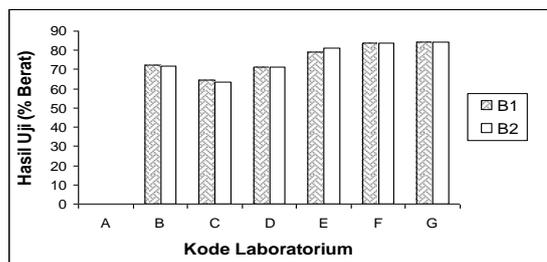
Pada energi 106,3 keV konsentrasi uranium pada sampel A1, A2, B1 dan B2 masing-masing sebesar 78,03; 74,79; 71,13 dan 71,48%, sedangkan pada energi 227,6 keV masing-masing sebesar 79,89; 86,24; 79,13 dan 74,50 %. Perbandingan hasil yang diperoleh pada kedua energi tersebut, memperlihatkan bahwa untuk sampel A1 dan A2 serta B1 dan B2 terdapat bias yang cukup besar pada konsentrasi hasil identifikasi di energi 227,6 keV dibandingkan hasil pada energi 106,3 keV. Sekalipun kedua hasil pada masing-masing energi memberikan hasil yang tidak berbeda secara signifikan, pada pelaporan hasil uji profisiensi digunakan hasil analisis pada energi 106,3 keV yang menunjukkan bias tidak terlalu besar dalam hasil pengukuran. Hasil ini selanjutnya

digunakan sebagai hasil analisis laboratorium dalam pelaporan uji profisiensi penentuan konsentrasi uranium dalam serbuk UO_2 dan U_3O_8 dalam program uji profisiensi di bidang bahan bakar nuklir yang diselenggarakan oleh PTBN bekerja sama dengan Komite Akreditasi Nasional (KAN).

Dari laporan program uji profisiensi bahan bakar nuklir, dapat diketahui bahwa laboratorium yang berpartisipasi dalam uji profisiensi untuk penentuan konsentrasi uranium dalam sampel A (serbuk UO_2) dan sampel B (serbuk U_3O_8) sebanyak 7 laboratorium di lingkungan Batan: Kawasan Puspipetek-Serpong, Pasar Jumat dan Bandung, serta satu laboratorium PT Batan Teknologi^[5]. Di dalam pengolahan data uji profisiensi, nama laboratorium peserta dinyatakan dalam kode Laboratorium A hingga G. Data hasil uji yang disampaikan menggunakan teknik analisis aktivasi neutron mendapat kode D. Komparasi metode AAN dengan metode lain seperti UV-Vis juga dilakukan, dimana untuk hasil menggunakan UV-Vis dilaporkan dengan kode C. Hasil uji sampel A1 dan A2 dari semua peserta uji profisiensi berada pada kisaran 71,40 – 88,02%; sedang untuk sampel B1 dan B2 pada kisaran 63,69 – 84,30%. Hasil tersebut ditunjukkan pada Gambar 3 dan Gambar 4.



Gambar 3. Grafik perbandingan data hasil uji profisiensi untuk sampel A1 dan A2^[5]



Gambar 4. Grafik perbandingan data hasil uji profisiensi untuk sampel B1 dan B2^[5]

Hasil analisis menggunakan AAN mendapatkan nilai *Z-score* untuk sampel A (nilai sertifikat 87,30%) sebesar 1,59 sedangkan untuk sampel B, *Z-score* antar lab dan intra lab masing-masing -0,51 dan -0,92. Nilai *Z-score* ini masih berada antara ≥ -2 dan ≤ 2 , menunjukkan bahwa analisis menggunakan AAN memberikan hasil dengan kategori memuaskan. Jika dibandingkan dengan metode lain seperti UV-vis dan spektrometri alpha yang digunakan dalam uji profisiensi ini, metode AAN memberikan hasil yang lebih akurat^[1]. Hal ini terlihat pada nilai *Z-score* yang dirangkum pada Tabel 2

Untuk nilai *Z-score* antar laboratorium (Z_b) dan *Z-score* intra laboratorium (Z_w) terhadap sampel B, dengan menggunakan persamaan (4) dan (5) didapatkan untuk metode AAN nilai masing-masing sebesar -0,56 dan 0,84. Untuk hasil menggunakan metode UV-Vis diperoleh nilai masing-masing sebesar -1,42 dan -1,09, keduanya memberikan hasil yang memuaskan.

Tabel 2. Nilai *Z-score* untuk sampel A (rata-rata sampel A1 dan A2)^[5]

No	Kode	Z-score	Metode
1	B	-2,2396	Spektrometri
2	C	-1,9940	UV-Vis
3	D	-1,5984	AAN
4	E	-0,5678	Titrimetri
5	F	-0,1328	Titrimetri

6	G	0,0998	Titrimetri
---	---	--------	------------

SIMPULAN

Penentuan konsentrasi uranium dalam sampel serbuk UO_2 dan U_3O_8 menggunakan teknik analisis aktivasi neutron instrumental menunjukkan hasil yang memuaskan. Hasil analisis menggunakan AAN lebih akurat dibandingkan dengan hasil yang menggunakan metode spektrometri ataupun UV-Vis. Hal ini menunjukkan bahwa teknik AAN dapat diaplikasikan untuk penentuan uranium dalam serbuk uranium dalam serbuk UO_2 dan U_3O_8 dengan akurasi dan presisi yang baik, di samping teknik titrimetri yang direkomendasikan.

DAFTAR PUSTAKA

1. GLASCOCK M.D, 2004. University of Missouri Research Reactor (MURR). Columbia, MO. Website: http://archaeometry.missouri.edu/naa_overview.html. Akses pada tanggal 7 November 2008.
2. COHEN DD, BAILEY GM AND KONDEPUDI R.,1996, Nucl. Instru. and Meth. In Phys. Res. B,109/110, 218-226.
3. ISO/IEC 17025:2005." Persyaratan Umum Kompetensi Laboratorium Pengujian dan Laboratorium Kalibrasi". 2005.
4. ELIZABETH ZEILLER, MICHAEL J.CAMPBELL AND ROBERT D.,1997, J. Anal. Atom. Spec.,12, 1011-1015.
5. PTBN, " Laporan Program Uji Profisiensi di Bidang Bahan Bakar Nuklir, Serbuk UO_2 dan U_3O_8 ", Tangerang, September 2007.
6. KESHAV CHANDER, S. P. HASILKAR, A. V. JADHAV AND H. C. JAIN," A *Titrimetric Method for The Sequential Determination of Thorium and Uranium*", J Radio Anal Chem 174,No.1, (1993) 127-132
7. A. HITCHEN AND G. ZECHANOWITSCH. *Titrimetric Determination of Uranium in Low-Grade Ores by The Ferrous Ion-Phosphoric Acid reduction method*, Talanta 27, Issue 5, May 1980, Pages 383-389
8. G. JIA , M. BELLI, U. SANSONE, S. ROSAMILIA, R. OCONE AND S. GAUDINO, " *Determination of Uranium Isotopes in Environmental Samples by Alpha-Spectrometry*, J Radio Anal 253, 3, 2002.
9. MARTINA ROŽMARIĆ, ASTRID GOJMERAC IVŠIĆ, ŽELJKO GRAHEK. " *Determination of Uranium and Thorium in Complex Samples Using Chromatographic Separation, ICP-MS and Spectrophotometric Detection*". Talanta, Volume 80, Issue 1, 15 November 2009, Pages 352-362.
10. A.SALVINI, M CLEMENZA. E PREVITALI, M CAGNAZZO AND S MANERA. " *Determination of Th, U And K Contamination in Materials Used in a Low Background Detector by Nuclear Measures*". Journal of Physics: Conference series 41 (2006) 417-423
11. YOUSSEF M JUBELI." *Comparison of Uranium Determination In Some Syrian Geological Samples Using Three Reactor Based Method* ". Applied Radiation and Isotopes 52 (2000) 1003-1007.
12. WILLIAM D EHMANN, DIANE E. VANCE, 1991. " *Radiochemistry and Nuclear Methods of Analysis* ". John Wiley & Sons, Inc. Volume 116. New York.
13. KAN, 2005. Pedoman Statistik Uji Profisiensi, DPLP 23 Rev.0.
14. International Atomic Energy Agency, 1992. " *Sampling and Analytical Methodologies for Instrumental Neutron Activation Analysis of Airborne Particulate Matter*". Training Course Series no. 4.