

STUDI PEMISAHAN UNSUR LANTANIDA DARI HASIL BELAH URANIUM DENGAN TEKNIK ION KROMATOGRAFI

Laksmi Andri Astuti

ABSTRAK

STUDI PEMISAHAN UNSUR LANTANIDA DARI HASIL BELAH URANIUM DENGAN TEKNIK ION KROMATOGRAFI. Telah dilakukan penelitian awal pemisahan unsur Lantanida dari hasil belah Uranium yang diperkaya dengan U-235 dengan teknik ion kromatografi. Sebagai fasa diam digunakan kolom yang mengandung resin polistiren untuk memisahkan anion, sedangkan sebagai fasa gerak digunakan asam sitrat dan α -HIB (α -Hydroxy Iso Butyric acid). Konsentrasi asam sitrat yang digunakan bervariasi dari 10 mMol, 5 mMol dan 3 mMol, dan untuk α -HIB digunakan variasi konsentrasi 100 mMol, 75 mMol dan 50 mMol. Penyiapan eluen selalu memakai air bebas ion serta semua eluen yang dipakai mengandung 10 % acetonitril. Untuk masing-masing konsentrasi dilakukan variasi pH eluen. Cuplikan yang dipakai 9 macam yaitu samarium nitrat, neodinium nitrat, praseuodium nitrat, cerium nitrat, lantanum nitrat, stronsium nitrat dan barium nitrat masing-masing dengan konsentrasi 1000 ppm. Pada penelitian dasar ini didapat hubungan antara pH eluen dan waktu retensi untuk tiap-tiap variasi konsentrasi eluen serta hubungan antara konsentrasi eluen dan waktu retensi dari masing-masing unsur Lantanida. Diperoleh pula bahwa pH hanya berpengaruh terhadap waktu retensi dari pH 3,5–7. Demikian pula konsentrasi eluen hanya berpengaruh terhadap waktu retensi pada konsentrasi eluen 3 mMol–100 mMol. PH diatas 7 dan konsentrasi diatas 100 mMol ternyata tidak berpengaruh terhadap waktu retensi. Diharapkan data-data yang diperoleh dalam penelitian ini dapat dipakai sebagai penunjang untuk studi awal pemisahan unsur Lantanida hasil belah uranium dengan teknik radioion kromatografi.

ABSTRACT

A STUDY ON THE LANTHANIDE SEPARATION FROM FISSION PRODUCT BY ION CROMATOGRAPHIC TECHNIQUE. A preliminary experiment on the Lanthanide separation from fission product by ion chromatographic technique has been carried out. For this experiment the eluent with several different concentration and pH were choosen for the determination of elution time for each element of Lanthanide ion. For citric acid eluent of 10 mMol, 5 mMol and 3 mMol were used, and 100 mMol, 75 mMol and 50 mMol concentration were choosed for α -HIB eluent. All the eluent were prepared with double distilled water containing 10 % acetonitril solution and the pH of eluent was adjusted with diluted ammonium solution.

For this experiment 9 different samples were used as solution of 1000 ppm samarium nitrate, neodymium nitrate, praseodymium nitrate, cerium nitrate, lanthanum nitrate, strontium nitrate and barium nitrate. The effect of pH value on retention time for each concentration of eluent and the effect of concentration of each eluent on retention time was obtained. The retention time of each element depend on the concentration of complex ions which combined with Lanthanide cation in the eluent. The retention time was affected by pH variation of 3,5 to 7 and the eluent concentration of 3 mMol to 100 mMol. The retention time was not influenced by pH of higher than 7 and eluent concentration higher than 100 mMol.

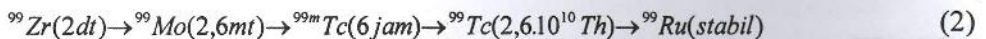
PENDAHULUAN

Seperti diketahui Pusat Pengembangan Radioisotop dan Radiofarmaka (P2RR-BATAN) telah dapat memproduksi 3 jenis Radioisotop yang dipisahkan dari hasil belah Uranium yaitu Mo-99, I-131 dan Xe-133. Sebenarnya radioisotop yang dihasilkan dari hasil belah Uranium sendiri berjumlah tidak kurang dari 360 jenis, yaitu radioisotop yang mempunyai nomor masa 72 (seng) sampai dengan nomor masa 161 (kadmium), termasuk unsur-unsur Lantanida yang mempunyai nomor masa mulai dari 140, dengan reaksi pembelahan, yang berbeda.

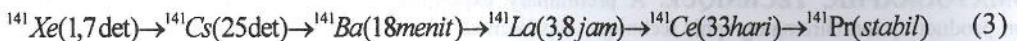
Salah satu contoh reaksi yang terjadi adalah reaksi peluruhan berantai yang menghasilkan radioisotop Mo-99:



Deret zirkonium akan meluruh secara berantai sebagai berikut:



Contoh lain reaksi hasil pembelahan Uranium-235 yang menggambarkan terjadinya Lantanida adalah sebagai berikut[1]:



Unsur-unsur Lantanida mempunyai sifat kimia yang sangat mirip satu dengan yang lainnya. Hal ini disebabkan struktur elektron dalam dua kulit yang terluar pada unsur-unsur lantanida sama, hanya kulit elektron yang ketiga dari luar yang berbeda.

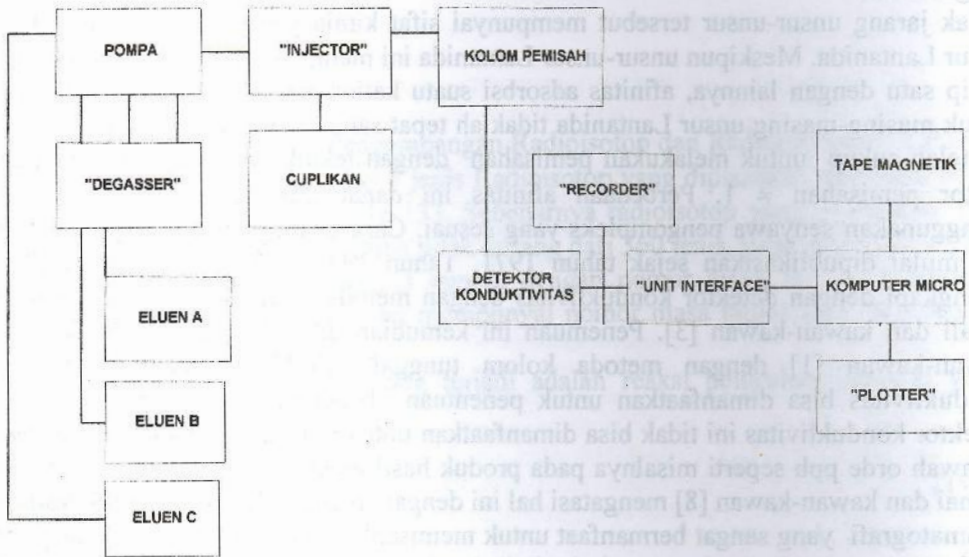
Karena sifat yang sangat mirip inilah maka cara-cara kimia biasa sangat sukar digunakan untuk memisahkan masing-masing unsur dalam keadaan murni. Dengan adanya kemajuan teknologi ternyata cara kromatografi ion dapat digunakan untuk memisahkan unsur Lantanida dengan tingkat kemurnian tinggi. Penelitian dasar untuk pemisahan menggunakan penukar ion mula-mula dilakukan oleh komisi tenaga atom Amerika Serikat dengan tujuan untuk memisahkan unsur-unsur hasil pembelahan inti dari inti Uranium ini diperoleh unsur dalam jumlah runutan yang berada dalam campuran yang sangat rumit.

Tidak jarang unsur-unsur tersebut mempunyai sifat kimia yang sangat mirip, misalnya unsur Lantanida. Meskipun unsur-unsur Lantanida ini mempunyai sifat kimia yang sangat mirip satu dengan lainnya, afinitas adsorpsi suatu kation tertentu pada suasana tertentu untuk masing-masing unsur Lantanida tidaklah tepat sama. Perbedaan afinitas yang kecil ini telah cukup untuk melakukan pemisahan dengan teknik kromatografi ion, dengan faktor pemisahan $\neq 1$. Perbedaan afinitas ini dapat diperbaiki lagi dengan elusi menggunakan senyawa pengompleks yang sesuai. Cara pemisahan dengan kromatografi ion mulai dipublikasikan sejak tahun 1971. Tahun 1975 cara ion kromatografi yang dilengkapi dengan detektor konduktivitas dengan metoda "dual" kolom ditemukan oleh Small dan kawan-kawan [3]. Penemuan ini kemudian dikembangkan oleh Gjerde dan kawan-kawan [1] dengan metoda kolom tunggal. Meskipun pemakaian detektor konduktivitas bisa dimanfaatkan untuk penentuan beberapa ion dalam larutan tetapi detektor konduktivitas ini tidak bisa dimanfaatkan untuk konsentrasi yang sangat rendah, dibawah orde ppb seperti misalnya pada produk hasil belah yang berumur pendek [4,6]. Tamai dan kawan-kawan [8] mengatasi hal ini dengan mengembangkan teknik Radio-ion Kromatografi yang sangat bermanfaat untuk memisahkan nuklida yang berumur pendek. Teknik ini merupakan gabungan dari teknik ion kromatografi yang dilengkapi detektor radiasi dan detektor konduktivitas telah berhasil digunakan untuk memisahkan dan mendeteksi nuklida umur pendek dari hasil belah uranium. Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan data yang diperlukan untuk pemisahan unsur Lantanida dengan teknik ion kromatografi sebagai data awal untuk data pendukung pemisahan unsur Lantanida hasil belah Uranium.

BAHAN DAN PERALATAN

Pada penelitian ini peralatan/sistem ion kromatografi yang dipakai adalah sistem kromatografi buatan TOSOH Co, Ltd, dengan nomer kode HCL-847, seperti yang diperlihatkan pada (Gambar 1), kolom pemisah mengandung resin tipe polistiren dengan ukuran panjang 50 mm dan diameter 4,6 mm.

Bahan yang dipakai adalah asam sitrat dan α -HIB (α - Hydroxy Iso Butyric Acid) digunakan sebagai eluen, sebagai bahan penunjang antara lain digunakan :air bebas ion, amonium hidroxida, acetonitril serta samarium nitrat, neodimium nitrat, praseodim nitrat, cerium nitrat, lantanum nitrat, stronsium nitrat dan barium nitrat sebagai bahan untuk cuplikan.



GAMBAR 1. SKEMA SISTEM ION KROMATOGRAFI

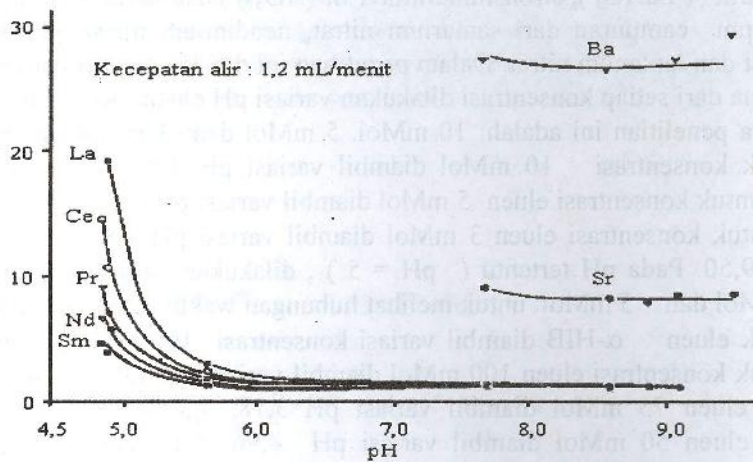
TATA KERJA

Seperti diterangkan sebelumnya bahwa pada penelitian ini dipakai sistem ion kromatografi dari TOSOH Co Ltd, meliputi sistem pompa, tangki eluen, injektor, kolom resin , detektor konduktivitas, pen recorder dan dilengkapi dengan personal komputer mini. Kolom pemisah mengandung resin tipe polistiren untuk memisahkan anion dari sampel. Penyiapan eluen selalu memakai air bebas ion dan sebelum dipergunakan dilakukan proses degassing terlebih dulu untuk mengusir sisa udara yang masih tertinggal dalam larutan. Eluen yang dipakai selalu mengandung 10 % acetonitril, dengan laju alir 1,2 mL/menit. Cuplikan yang diinjeksikan adalah 1000 ppm samarium nitrat (SmNO_3), neodimium nitrat (NdNO_3), praseodim nitrat (PrNO_3), cerium nitrat (CeNO_3),

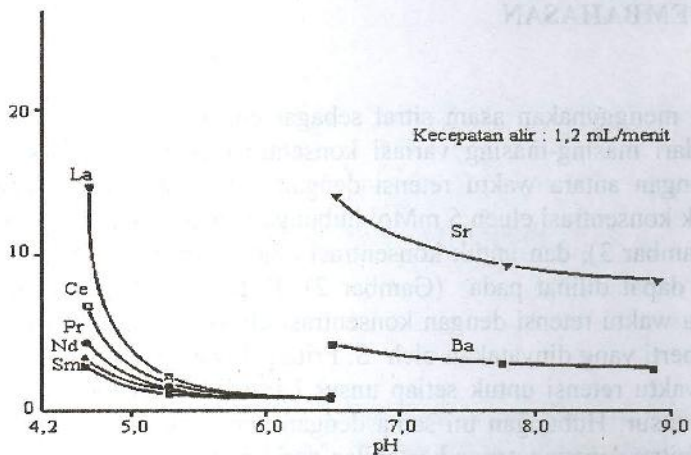
lantanium nitrat (LaNO_3), stronsium nitrat ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) dan barium nitrat ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$), serta 200 ppm campuran dari samarium nitrat, neodimium nitrat, praseodim nitrat, cerium nitrat dan lantanum nitrat. Dalam penelitian ini dipakai variasi konsentrasi dan pH eluen, dimana dari setiap konsentrasi dilakukan variasi pH eluen. Konsentrasi eluen yang diambil pada penelitian ini adalah: 10 mMol, 5 mMol dan 3 mMol untuk eluent asam sitrat. Untuk konsentrasi 10 mMol diambil variasi pH 4,02, 4,31, 4,57 dan 4,96, sedangkan untuk konsentrasi eluen 5 mMol diambil variasi pH 4,64, 5,26, 6,46, 7,72 dan 8,84 dan untuk konsentrasi eluen 3 mMol diambil variasi pH 4,87, 5,63, 6,0, 7,7, 8,6, 8,94, 9,10, 9,50. Pada pH tertentu ($\text{pH} = 5$), dilakukan variasi konsentrasi eluen 3 mMol, 4 mMol dan 5 mMol untuk melihat hubungan waktu retensi dengan konsentrasi eluen. Untuk eluen α -HIB diambil variasi konsentrasi 100 mMol, 75 mMol dan 50 mMol. Untuk konsentrasi eluen 100 mMol diambil variasi pH 3,9, 4,14 dan 4,51, untuk konsentrasi eluen 75 mMol diambil variasi pH 3,78, 4,3 dan 4,5 sedangkan untuk konsentrasi eluen 50 mMol diambil variasi pH 4,96, 5,45 dan 7,14. Untuk variasi konsentrasi diambil harga pH 4,6 dan konsentrasi eluent divariasikan sbb: 100 mMol, 75 mMol dan 50 mMol.

HASIL DAN PEMBAHASAN

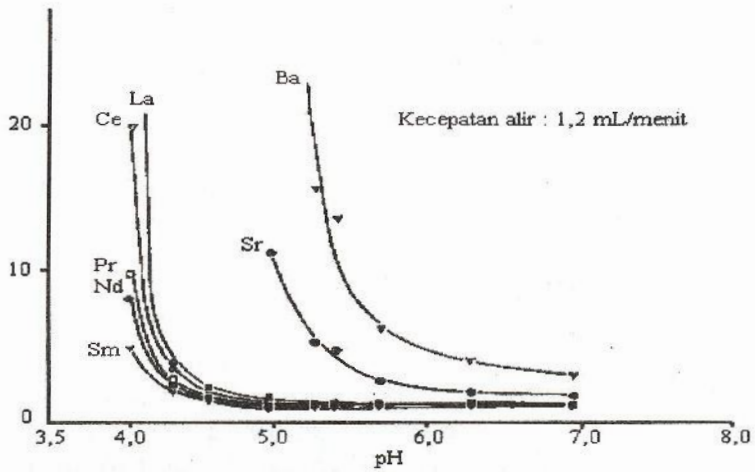
Dengan menggunakan asam sitrat sebagai eluen didapatkan hubungan pH dan waktu retensi dari masing-masing variasi konsentrasi eluen. Untuk konsentrasi eluen 10 mMol hubungan antara waktu retensi dengan pH dapat dilihat pada (Gambar 4), sedangkan untuk konsentrasi eluen 5 mMol hubungan antara waktu retensi dan pH dapat dilihat pada (Gambar 3), dan untuk konsentrasi eluen 3 mMol, hubungan antara waktu retensi dan pH dapat dilihat pada (Gambar 2). Pada penelitian ini dapat pula dilihat hubungan antara waktu retensi dengan konsentrasi eluen seperti yang ditunjukkan pada (Gambar 5). Seperti yang dinyatakan oleh S. Fritz [5], dari (Gambar 2, 3, 4 dan 5) dapat dilihat bahwa waktu retensi untuk setiap unsur Lantanida bergantung dari nomor atom masing-masing unsur. Hubungan ini sama dengan pernyataan yang ditulis oleh S. Fritz [5]. Hal ini berkaitan dengan tetapan kestabilan dari kompleks ion Lantanida untuk setiap unsur dengan asam sitrat.



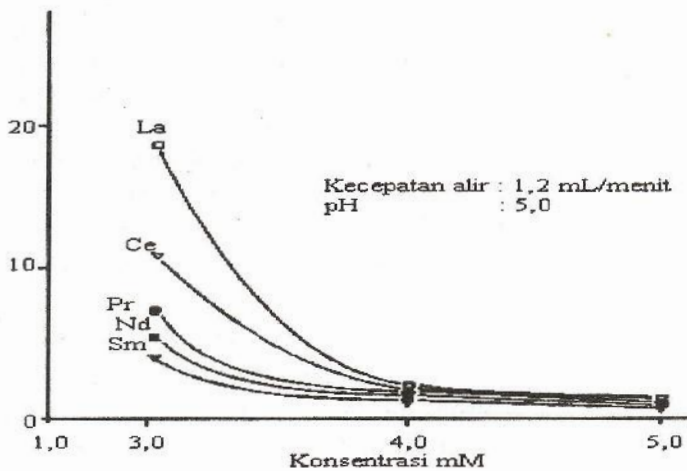
Gambar 2. Hubungan antara pH dan waktu retensi untuk eluen : 3 mM asam sitrat



Gambar 3. Hubungan antara pH dan waktu retensi untuk eluen : 5 mM asam sitrat



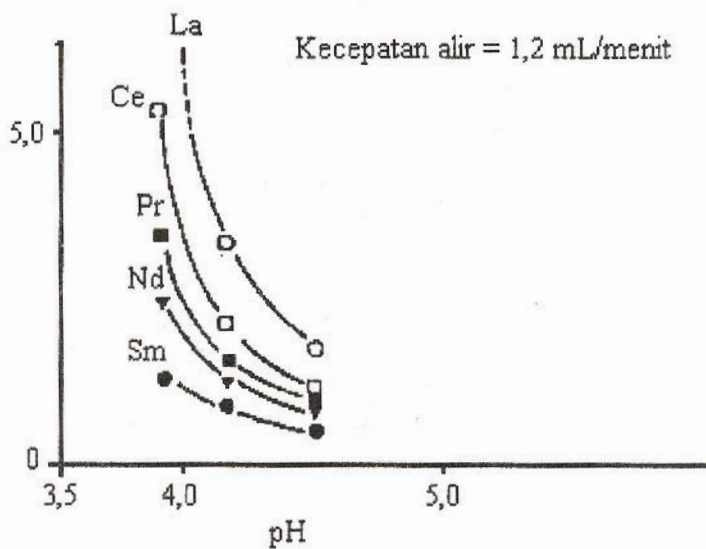
Gambar 4. Hubungan antara pH dan waktu retensi untuk eluen : 10 mM asam sitrat



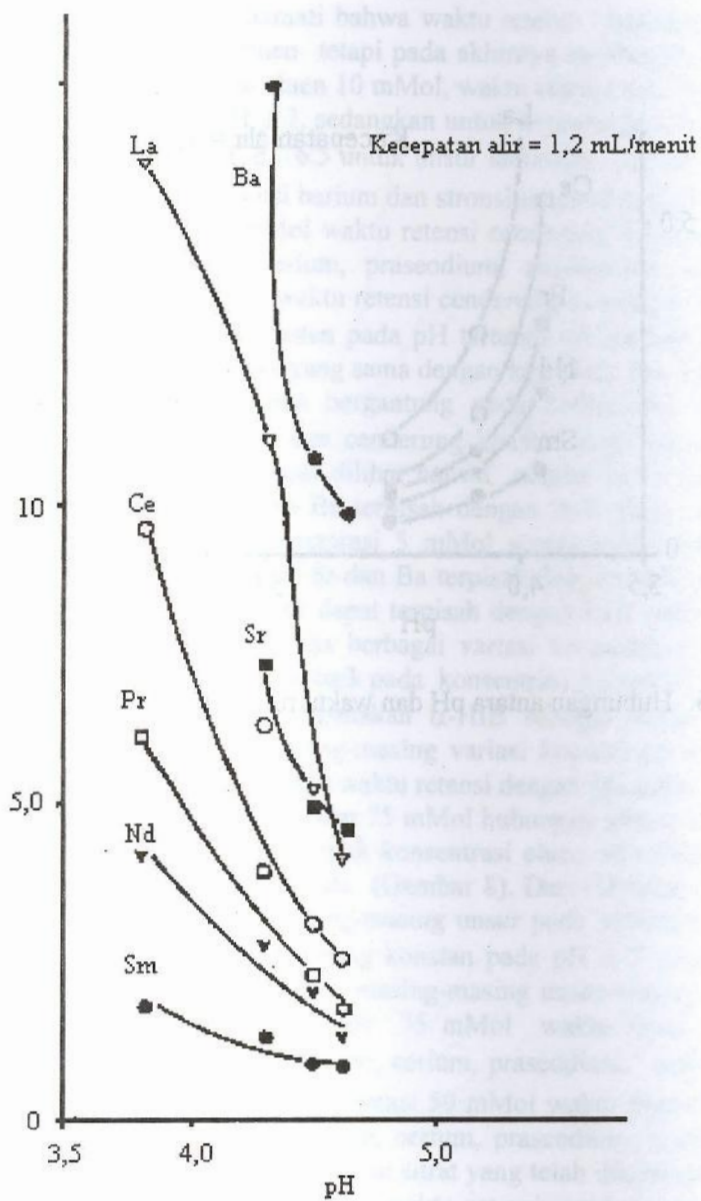
Gambar 5. Hubungan antara konsentrasi dan waktu retensi untuk asam sitrat

Dari (Gambar 2, 3, dan 4) dapat diamati bahwa waktu retensi masing-masing unsur pada mulanya bergantung pada pH eluen tetapi pada akhirnya cenderung konstan pada pH tertentu misalnya untuk konsentrasi eluen 10 mMol, waktu retensi dari masing-masing elemen cenderung konstan untuk $\text{pH} \geq 7$, sedangkan untuk konsentrasi 5 mMol waktu retensi cenderung konstan untuk $\text{pH} \geq 6,5$ untuk unsur lantanum, cerium, praseodim, neodimium dan samarium. Waktu retensi barium dan stronsium cenderung konstan untuk $\text{pH} \geq 8,8$, dan untuk konsentrasi 3 mMol waktu retensi cenderung konstan pada harga $\text{pH} \geq 7,8$ untuk unsur lantanum, cerium, praseodim, neodimium dan samarium sedangkan untuk barium dan stronsium waktu retensi cenderung konstan untuk harga $\text{pH} \geq 9$. Kecenderungan waktu retensi konstan pada pH tertentu ini mungkin disebabkan semua ion Lantanida membentuk spesies yang sama dengan kompleks ion. Pada (Gambar 5) dapat diamati bahwa waktu retensi bergantung pada konsentrasi eluen, untuk konsentrasi eluen 3 mMol s/d 4 mMol dan cenderung konstan pada konsentrasi ≥ 4 mMol. Dari (Gambar 2, 3, 4 dan 5) dapat dilihat bahwa semua unsur dapat terpisah dengan baik pada pH 4,1. Unsur Sr dan Ba terpisah dengan baik pada pH 5,5 untuk konsentrasi eluen 10 mMol. Untuk konsentrasi 5 mMol semua unsur dapat terpisah dengan baik pada pH 4,3 dan untuk unsur Sr dan Ba terpisah dengan baik pada pH 7,8. Untuk konsentrasi 3 mMol, semua unsur dapat terpisah dengan baik pada pH 4,8 dan untuk unsur Sr dan Ba pada pH 8,0. Pada berbagai variasi konsentrasi yang diteliti ternyata semua unsur dapat terpisah dengan baik pada konsentrasi 3,2 mMol.

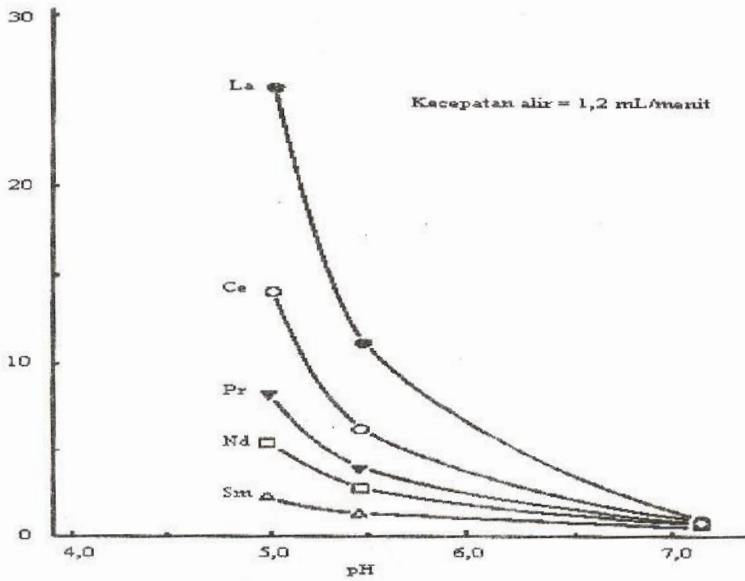
Hal yang sama diperoleh bila digunakan α -HIB sebagai eluen, dalam hal hubungan pH dan waktu retensi dari masing-masing variasi konsentrasi eluen. Untuk konsentrasi eluen 100 mMol hubungan antara waktu retensi dengan pH dapat dilihat pada (Gambar 6), sedangkan untuk konsentrasi eluen 75 mMol hubungan antara waktu retensi dgn pH dapat dilihat pada (Gambar 7). Untuk konsentrasi eluen 50 mMol, hubungan antara waktu retensi dan pH dapat dilihat pada (Gambar 8). Dari (Gambar 6, 7 dan 8) dapat dilihat bahwa waktu retensi dari masing-masing unsur pada mulanya bergantung pada pH eluen tetapi pada akhirnya cenderung konstan pada $\text{pH} \geq 7$ misalnya untuk konsentrasi eluen 100 mMol waktu retensi dari masing-masing unsur cenderung konstan untuk $\text{pH} \geq 4,7$, sedangkan untuk konsentrasi 75 mMol waktu retensi cenderung konstan untuk $\text{pH} \geq 4,8$ untuk unsur lantanum, cerium, praseodim, neodimium dan samarium barium dan stronsium. Untuk konsentrasi 50 mMol waktu retensi cenderung konstan pada $\text{pH} \geq 7,1$ untuk unsur lantanum, cerium, praseodim, neodimium dan samarium. Hal yang sama terjadi untuk eluen asam sitrat yang telah dikemukakan diatas. Dengan menggunakan α -HIB, kecenderungan waktu retensi untuk konstan pada pH tertentu ini mungkin disebabkan semua ion-ion lantanida membentuk spesies yang sama dengan kompleks ion.



Gambar 6. Hubungan antara pH dan waktu retensi untuk eluen : 100 mM α -HIB



Gambar 7. Hubungan antara pH dan waktu retensi untuk eluen : 75 mM α -HIB

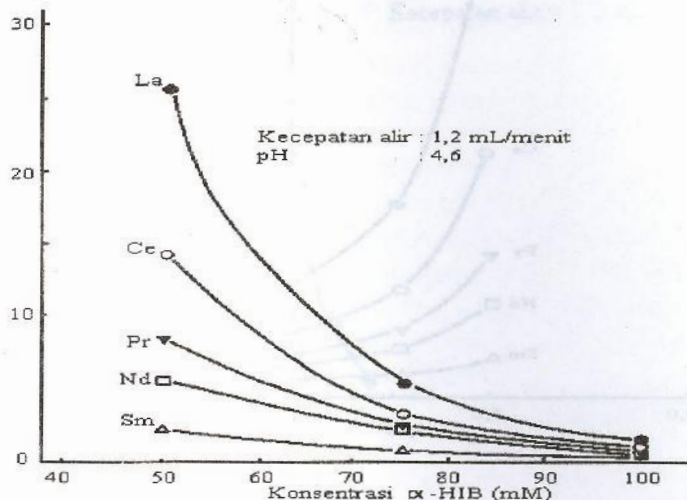


Gambar 8. Hubungan antara pH dan waktu retensi untuk eluen : 50 mM α -HIB

Pada penelitian ini dapat pula dilihat hubungan antara waktu retensi dengan konsentrasi dari eluen seperti yang dapat diekspresikan pada (Gambar 9), dimana waktu retensi bergantung pada konsentrasi eluen, namun cenderung konstan pada konsentrasi ≥ 100 mMol. Dari (Gambar 6, 7, 8 maupun 9), dapat juga dilihat bahwa pada konsentrasi tertentu maupun pH tertentu waktu retensi bergantung pada nomor atom masing-masing unsur. Hal ini berkaitan dengan tetapan kestabilan kompleks ion lantanida untuk setiap unsur dengan α -HIB. Seperti yang terlihat bila digunakan eluen asam sitrat. Dari (Gambar 6, 7, 8 dan 9) terlihat bahwa untuk konsentrasi eluen 100 mMol semua unsur dapat terpisah dengan baik pada pH 4, dan untuk konsentrasi eluen 75 mMol semua unsur dapat terpisah dengan baik pada pH 4,3, sedangkan untuk konsentrasi 50 mMol semua unsur dapat terpisah dengan baik pada pH 5,2. Pada berbagai variasi konsentrasi yang diteliti ternyata pada konsentrasi 60 mMol, diperoleh pemisahan yang terbaik untuk semua unsur yang diteliti.

Dari kedua eluen yang telah diteliti ternyata perubahan konsentrasi sangat mempengaruhi waktu retensi masing-masing unsur yang dipisahkan dimana untuk eluen asam sitrat waktu retensi cenderung konstan pada konsentrasi ≥ 4 mMol dan untuk eluen α -HIB waktu retensi cenderung konstan pada konsentrasi eluen ≥ 100 mMol.

Dari kedua eluen ini ternyata α -HIB memberikan hasil pemisahan yang lebih baik dibandingkan dengan asam sitrat.



Gambar 9. Hubungan antara konsentrasi dan waktu retensi untuk α -HIB

KESIMPULAN.

Teknik ion kromatografi dengan kolom resin memakai eluen asam sitrat dan α -HIB dapat memisahkan ion Lantanida dengan detektor konduktivitas. Pada teknik ion kromatografi untuk konsentrasi eluen tertentu waktu retensi tergantung pada nomor atom masing-masing unsur. Disamping itu pada konsentrasi tertentu waktu retensi mula-mula tergantung pada pH eluen, yang cenderung konstan pada daerah pH tertentu. Pada pemakaian eluen α -HIB, kondisi terbaik pemisahan adalah pada pH 4,6 dan konsentrasi 50 mMol. Pada pemakaian eluen asam sitrat, kondisi terbaik pemisahan adalah pada pH 5 dan konsentrasi 3 mMol. Pada 2 eluen yang telah diteliti ternyata perubahan konsentrasi eluen sangat berpengaruh pada waktu retensi unsur Lantanida dan cenderung konstan pada pH tertentu, dan dari kedua eluen ini ternyata α -HIB memberikan hasil pemisahan yang lebih baik dibandingkan dengan asam sitrat.

Diharapkan data-data yang didapat pada penelitian ini dapat dipakai sebagai data penelitian awal untuk pemisahan unsur Lantanida dari hasil belah uranium yang diperkaya dengan U-235 yang sekarang sedang dikembangkan oleh P2RR-BATAN Serpong.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih disampaikan kepada Dr Tadaharu Tamai (alm) di Research Reactor Institute Kyoto University, Kumatori-cho, Sennangun, Osaka yang telah banyak membantu dalam melaksanakan penelitian ini, sehingga penelitian ini bisa diselesaikan.

DAFTAR PUSTAKA..

1. D.T. GJERDE, J. S. FRITZ, and G. SCMAKLER, *J. Chromatogr.* 186,509 (1979).
2. EARL K. HYDE ; "The Nuclear Properties of the Heavy Elements", pp 98, Prentice-hall, Inc., Englewood Cliffs, New jersey(1964).
3. H.SMALL, T.S STEVEN, and W.C. BAUMAN, *Anal. Chem.* 47, 1801 (1975).
5. JAMES S. FRITZ, DOUGLAS T. GJERDE, CHRISTAL POHLAND, " Ion Cromatography", pp166, Heidelberg, Basel, New York, Huthig(1982).
6. J.M. KELLER, *Anal. Chem.* 53, 344 (1981).
7. N. BABA, K. HOSAKO, S. MATSUSITA and Y. TADA, *Toyo Soda Kengkyu Hokoku*,27,21(1983)
8. T. TAMAI, S. NISHIKAWA, Y. TANAKA and H. TAKEMI, SPEY (Research on Thorium Fuel),21,29-34(1987).