

## PEMISAHAN Zr-Hf DALAM ASAM SULFAT DENGAN RESIN PENUKAR ANION

**Endang Susiantini, Moch. Setyadji**

Pusat Teknologi Akselerator dan Proses Bahan, BATAN

Jl. Babarsari, Kotak Pos 6101 Ykbb, Yogyakarta

e-mail: endangsusiantini@yahoo.co.id

(Naskah diterima 18-06-2012, disetujui 30-08-2012)

### ABSTRAK

**PEMISAHAN Zr-Hf DALAM ASAM SULFAT DENGAN RESIN PENUKAR ANION.** Dalam teknologi nuklir, zirkonium adalah bahan yang sangat strategis karena mempunyai tampang lintang absorpsi neutron rendah. Zirkonium dipilih karena ketahanan fisis dan kimianya yang tinggi, sehingga berpotensi untuk menggantikan fungsi unsur silikon dalam SiC dari partikel terlapis (*coated particle*) untuk bahan bakar reaktor gas suhu tinggi (RGST). Zirkonium yang digunakan harus murni nuklir dengan kandungan hafnium dibawah 100 ppm, untuk menghindari penyerapan neutron termal oleh hafnium karena memiliki tampang lintang tinggi. Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui kondisi pemisahan Zr-Hf dengan resin penukar anion DOWEX1-X8 menggunakan umpan berbentuk  $[Zr(SO_4)_3]^{-2}$  hasil proses pengolahan pasir zirkon. Umpan berkadar Zr 26 g/L dalam  $H_2SO_4$  4,2 M mengandung Hf 0,8355 g/L (3,2%). Sebanyak 1,5 mL umpan diinjeksikan ke dalam kolom panjang  $L = 30$  cm, diameter 0,5 cm dengan kecepatan 0,5-1 mL/menit kemudian dielusi dengan 50 mL  $H_2SO_4$  4,2 M. Setiap 0,5 mL eluat dianalisis kadar Zr dengan XRF dan Hf dengan AAN. Berdasarkan kromatogram kedua unsur diperoleh nilai  $VR_{Zr}$  9,2 mL,  $k'_{Zr}$  0,769,  $N$  3,93cm, HETP 0,793 cm dan  $VR_{Hf}$  8,4 mL,  $k'_{Hf}$  0,615;  $N$  34,87, HETP 0,86 cm. Faktor pisah dan resolusi kolom berturut turut adalah 1,20 dan 0,27. Kedua nilai tersebut menginformasikan bahwa zirkonium dan hafnium belum dapat dipisahkan pada kondisi tersebut. Jika data tersebut digunakan untuk menghitung berapa panjang kolom yang diperlukan agar Zr-Hf dapat terpisah, diperoleh hasil  $VR_{Zr} = 17,2$  mL,  $Dm = 2,30$ ,  $\alpha = 3,75$ ,  $N = 44,86$  dan  $L = 104,5$  cm.

**Kata kunci:**  $Zr(SO_4)_3]^{-2}$ , Dowex 1-X8, CAC= Continuoua Annular Chromatography VR (volume retensi),  $k'$  (faktor kapasitas),  $N$  (*The Number Of Theoretical Plate*), HETP (*High Equivalent to a Theoritital Plate*,  $\alpha$  (faktor pisah).

### ABSTRACT

**THE SEPARATION OF Zr-Hf IN SULPHURIC ACID USING ANION EXCHANGE RESIN.** In nuclear technology, zirconium is very strategic materials because of its low neutron absorption cross section. Zirconium was chosen because of their physical and chemical resistance are high, so the potential to replace the function of the element silicon in the SiC of coated particles for the fuel elements of High-Temperature Gas Reactor (HTGR). Zirconium which is used must be pure nuclear with hafnium content below 100 ppm, to avoid the absorption of thermal neutrons by hafnium because it has the look of a high latitude. The purpose of this study was to determine the condition separation of Zr-Hf with fixed bed columns that will be used and compared with a rotating column of CAC at the next research. The separation of Zr-Hf using anion exchange DOWEX1-X8 have been carried out using feed form  $[Zr(SO_4)_3]^{-2}$  from the result of zircon sand processing. The feed contains 26 g Zr / L in 4.2 M  $H_2SO_4$  containing Hf 0.8355 g / L. A lot of 1.5 mL of the feed is injected into the column length  $L = 30$  cm, diameter 0.5 cm with a speed of 0.5 mL / minute and then eluted with 50 mL of 4.2 M  $H_2SO_4$ . Each of 0.5 mL of eluate was analyzed contains of Zr by XRF and Hf with AAN. Based on these two elements chromatograms obtained value  $VR_{Zr}$  9.2 mL,  $k'_{Zr}$  0.769,  $N$  3.93 cm, HETP 0,793 cm and  $VR_{Hf}$

8.4 mL,  $k'Hf$  0.615,  $N$  34.87, HETP 0.86 cm. Separation factor and resolution are 1.2 0 and 0.27 respectively. These two of values inform that zirconium and hafnium can not be separated in these conditions. If the data used to calculate how long the required fields in order to separate Zr-Hf, obtained results  $VR_{Zr} = 17.2$  mL,  $Dm = 2.30$ ,  $\alpha = 3.75$ ,  $N = 44.86$  and  $L = 104.5$  cm.

**Keywords:**  $[Zr (SO_4)_3]^{-2}$ , Dowex 1-X8, CAC= Continuous Annular Chromatography VR (retention volume),  $k'$  (capacity factor),  $N$  (The Number Of Theoretical Plate), HETP = High Equivalent to a Theoretical Plate,  $\alpha$  (separation factor).

## I. PENDAHULUAN

Bahan bakar reaktor *High Temperature Reactors* (HTR) adalah berupa partikel berlapis yang terdiri dari kernel uranium dioksida ( $UO_2$ ) dan lapisan pirokarbon dan silika karbida. Partikel berlapis terdiri dari 2 macam bentuk yaitu BISO (Bi Structural Isotropic) dan TRISO (Tri Structural Isotropic). Bentuk TRISO terdiri dari 2-3 lapisan pirolitik karbida ditambah silikon karbida (SiC) yang bertujuan untuk mengungkung hasil fisi Cs, Sr dan Ag. Silikon karbida (SiC) mempunyai suhu dekomposisi  $2100^\circ C$  sehingga menjadi penghalang mekanik dan kimia. Badan Energi Atom Jepang telah mengembangkan bahan pengganti SiC dengan zirkonium karbida (ZrC) sebagai bahan pelapis kernel  $UO_2$  karena beberapa alasan diantaranya adalah: ZrC lebih tahan panas daripada SiC yaitu mempunyai titik leleh  $3540^\circ C$  sedang SiC  $2700^\circ C$ , lebih stabil secara mekanik dengan densitas = 6,73 g/cc sedang SiC = 2,217 g/cc sehingga ZrC lebih tahan terhadap hasil fisi daripada SiC.

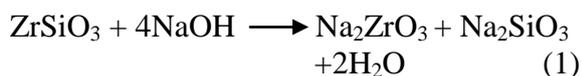
Didalam teknologi nuklir, digunakan zirkonium(Zr) yang mengandung hafnium (Hf) sekecil mungkin yaitu  $< 100$  ppm, untuk menghindari absorpsi neutron termal Hf yang tinggi, sehingga Zr harus dipisahkan dari Hf. Telah banyak metode pemisahan Zr-Hf untuk menghasilkan Zr *nuclear grade* diantaranya: *solvent extraction*, *ion-exchange*, kromatografi. Dari beberapa metode tersebut yang paling menjanjikan adalah *Continuous ion exchange chromatography*. Metode pemisahan Zr-Hf dengan *Pressure ion exchange chromatography* telah dilakukan menggunakan umpan berbentuk Zr-sulfat dan

asam sulfat ( $H_2SO_4$ ) sebagai pengelusi serta fasa padatnya adalah Dowex 50W-X8<sup>[1]</sup>. Pada metode tersebut diperoleh faktor pisah  $\sim 8$ . Pada saat itu kondisi tersebut akan dibuat komersil untuk skala pemisahan yang lebih besar yaitu menggunakan *Continuous Annular Chromatography* (CAC). Beberapa peneliti yang lain juga telah mengembangkan pemisahan Zr-Hf dengan CAC yang pada prinsipnya ada dua macam umpan yang digunakan yaitu umpan berbentuk sulfat atau klorida. Masing-masing umpan dapat menggunakan resin penukar kation maupun anion. Pembuatan umpan pada pemisahan Zr-Hf dengan CAC, baik berbentuk klorida maupun sulfat dimulai dari karboklorinasi pasir sirkon untuk menghasilkan *crude*  $ZrCl_4$  kemudian dihidrolisis dengan air menghasilkan  $ZrOCl_2$ . Adapun persyaratan untuk umpan bentuk klorida, jika digunakan resin penukar kation maka kation ( $ZrO^{+2}$  dan  $HfO^{+2}$ ) mempunyai kandungan asamnya rendah karena pada konsentrasi asam tinggi akan membentuk zirkonium anion ( $ZrOCl_4^{-2}$  dan  $HfOCl_4^{-2}$ ). Pada penelitian tersebut, digunakan umpan berbentuk klorida berkadar Zr 130-140 g/L yang batas kelarutan  $ZrOCl_2$  dalam air adalah 130 g/L dan elusi menggunakan 2,5-3,0 N HCl, diperoleh faktor pisah = 1,5. Proses pembuatan umpan bentuk sulfat adalah sama dengan umpan berbentuk klorida yaitu dari proses karboklorinasi sampai diperoleh  $ZrOCl_2$ , hanya saja pada umpan berbentuk sulfat dilanjutkan dengan pembentukan endapan sulfat. Pengendapan sulfat yaitu dari  $ZrOCl_2$  direaksikan dengan 6M  $H_2SO_4$  menjadi  $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$  dilanjutkan dengan pelarutan dengan 2M  $H_2SO_4$  untuk memperoleh umpan  $Zr(SO_4)_3^{-2}$ . Pada

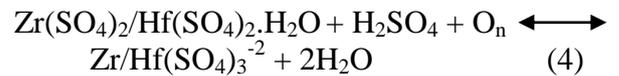
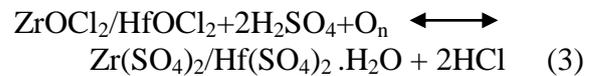
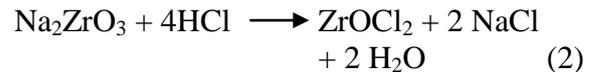
penelitian tersebut digunakan umpan berkadar Zr 50-200 g/L. Elusi yang pertama untuk mengambil Hf yaitu dengan 1-2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dan kedua untuk mengambil Zr dengan 3-4 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, diperoleh faktor pisah =7. Oleh karena itu dalam penelitian ini digunakan umpan bentuk sulfat selain mempunyai faktor pisah yang lebih tinggi. Umpan berbentuk sulfat mempunyai pengotor yang lebih kecil daripada umpan berbentuk klorida dan suasana H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kurang korosif dibanding HCl [2,3].

Peneliti lain [4] mengembangkan pemisahan Zr-Hf dengan CAC menggunakan ukuran panjang 60 cm dan diameter 28 cm, resin penukar kation Dowex 50W-X8 sebagai fasa diam. Dalam penelitian tersebut digunakan umpan yang diperoleh secara komersial berkadar Zr 135 g/L dan Hf 4,1 g/L dari ZrOSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O yang dilarutkan dalam air. Pada proses tersebut digunakan elusi H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,9-1,6N, diperoleh kondisi optimum untuk kadar Zr 36,5 g/L kecepatan umpan 2 mL/menit, Zr-Hf dapat terpisah pada posisi 80° pada CAC dengan faktor pisah =12.

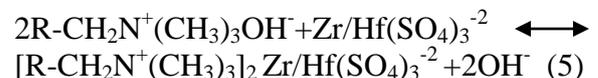
Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui kondisi pemisahan Zr-Hf dengan kolom tegak, kondisi ini akan digunakan dan dibandingkan dengan kolom berputar pada CAC dalam penelitian selanjutnya. Digunakan umpan berbentuk sulfat yang diperoleh dari peleburan pasir zirkon dengan NaOH pada suhu 700 °C untuk memperoleh natrium zirkonat (Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>).



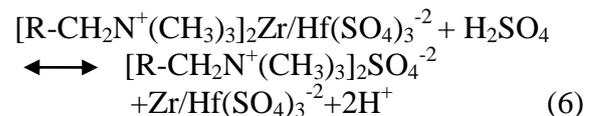
Selanjutnya Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> dilindi dengan air kemudian dengan HCl untuk memperoleh ZrOCl<sub>2</sub>. Untuk memperoleh umpan berbentuk sulfat dilanjutkan dengan pengendapan dengan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6M dan pelarutan kembali dengan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M dengan reaksi sbb:



Kolom tegak yang digunakan berdiameter 0,5 cm tinggi 20 cm dan fase diam adalah Dowex1-X8, kompleks Zr/Hf(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub><sup>-2</sup> yang dapat bereaksi dengan *anion exchange* sbb [4,5,6]:



Komplek tersebut kemudian dielusi dengan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dengan reaksi sbb:

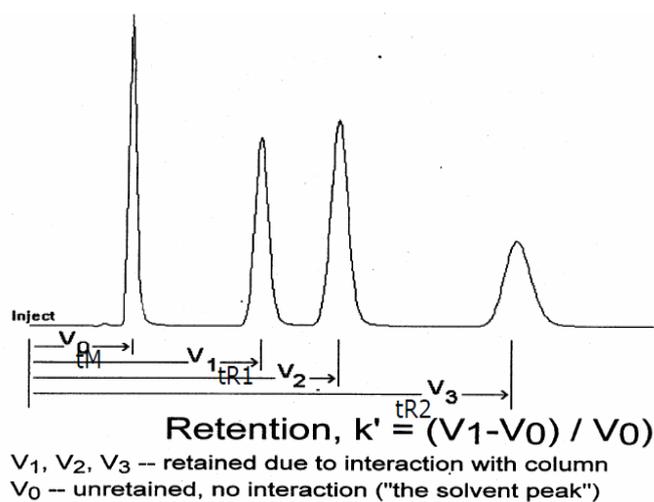


Elusi dilakukan secara bertahap menggunakan konsentrasi asam sulfat yang berbeda, yang pertama dengan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M untuk mengambil Hf-sulfat dengan kandungan Zr sekecil mungkin. Sedang elusi kedua dengan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4M untuk mengambil Zr-sulfat yang masih tertahan dalam resin [5,6,7]. Resin penukar anion digunakan karena mempunyai affinitas yang kuat terhadap anion zirkonium dan mempunyai kapasitas ion per satuan volum yang tinggi yaitu 0,5 miliekivalent per mililiter untuk ukuran partikel 25-100 mikrometer.

Dalam teknik kromatografi penukar ion, faktor kapasitas (k') merupakan tetapan yang sangat penting yang menunjukkan seberapa kuat komponen-komponen dalam sampel yang dibawa oleh fasa gerak berinteraksi dengan resin (fasa diam). Koefisien distribusi (Dm) adalah perbandingan antara solut yang terikat dalam fase diam dan solut yang berada dalam larutan. Dalam kromatografi penukaran ion,

Dm dinyatakan dalam  $k'$ . Nilai faktor kapasitas  $k'$  dapat diperoleh seperti Gambar 1 dan persamaan (7) berikut<sup>[6,7,8,1]</sup>:

$$k' = Dm = \frac{V_R - V_M}{V_M} \quad (7)$$



Gambar 1. Kromatogram sampel untuk tiga komponen

Dengan  $V_R$  adalah volume retensi yang dapat diperoleh dari grafik hubungan antara volume eluat terhadap konsentrasi ion dalam eluat. Sedang  $V_M$  adalah volume fasa gerak (eluen) di dalam kolom (mL). Waktu retensi atau 'retention time' (tR) adalah waktu yang diperlukan oleh sebuah komponen sampel untuk melintasi kolom sepanjang L. Waktu retensi dapat diperoleh dari puncak grafik hubungan antara waktu terhadap konsentrasi eluat. Ketajaman puncak kromatografi kolom dapat menunjukkan efisiensi dari kolom tersebut. Efisiensi kolom merupakan kesetimbangan antara fase gerak dan fase diam dalam kolom. Efisiensi kolom dapat dinyatakan dengan *High equivalent to a theoretical plate* (HETP) atau disingkat H untuk satu pelat teori *The Number Of Theoretical Plate* (N). Kromatografi tidak mengarah pada pemisahan bertahap atau bagian dari kolom tetapi mengadaptasi istilah dari teknik distilasi yang pada umumnya mempunyai prinsip yang sama. Dengan menganalogikan dengan destilasi, bagian dari kolom kromatografi yang setimbang dinyatakan dengan *theoretical plate*. Dalam

kromatografi kolom, N dapat dihitung dengan persamaan.

$$N = 5.54 \left( \frac{V_R}{W_{1/2}} \right)^2 \quad (8)$$

dengan  $V_R$  adalah volume retensi (mL) dan  $W_{1/2}$  adalah lebar setengah puncak (mL).

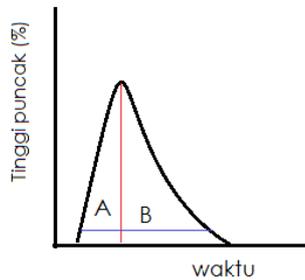
Apabila bentuk puncak tidak merupakan kurva Gauss, maka N dihitung menggunakan  $V_R$ , lebar puncak pada 10 % dari tinggi puncak  $W_{0,1}$ , dan faktor asimetri yang ditentukan oleh perbandingan A/ B seperti di Gambar 2 dan 3<sup>[7,8]</sup>.

$$N = \frac{41,7 \left( \frac{V_R}{W_{0,1}} \right)^2}{\left( \frac{A}{B} + 1,25 \right)} \quad (9)$$

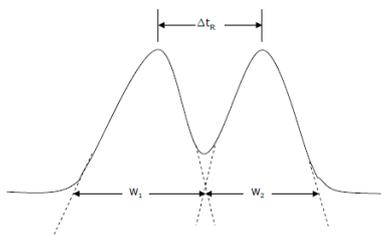
Tinggi pelat teori ditentukan oleh :

$$H = \frac{L}{N} \quad (10)$$

dengan L adalah tinggi kolom, N adalah jumlah pelat teori pada kolom setinggi L dan H adalah tinggi pelat teori dalam satu *stage* setimbang.



Gambar 2. Karakterisasi asimetri suatu puncak.



Gambar 3. Kromatogram dua komponen berdasarkan perbandingan A/B pada 10 % tinggi puncak.

Selektivitas atau faktor pisah ( $\alpha$ ) adalah nilai yang menunjukkan seberapa baik sistem kromatografi dapat memisahkan dua komponen. Dalam hal ini selektivitas ( $\alpha$ ) dapat ditentukan dengan persamaan.

$$\alpha = \frac{k'(Zr)}{k'(Hf)} \quad (11)$$

Resolusi (R) merupakan nilai yang menyatakan daya pisah suatu senyawa terhadap senyawa lain [8,9,10].

$$R = (1/4) \left( \frac{\alpha-1}{\alpha} \right) (\sqrt{N}) \left( \frac{k'}{1+k'} \right) \quad (12)$$

Dengan:  $\left( \frac{\alpha-1}{\alpha} \right)$  adalah selektivitas,

$\sqrt{N}$  adalah efisiensi

dan  $\frac{k'}{1+k'}$  adalah kapasitas.

Perubahan kecil pada nilai  $\alpha$  akan menyebabkan nilai resolusi berubah secara signifikan. Resolusi didefinisikan sebagai

jarak (t) antara dua puncak dibagi rata-rata lebar (W) dua puncak yang diukur pada alas puncak. Resolusi juga dapat dihitung dengan persamaan:

$$R = \frac{2(tR_1 - tR_2)}{W_1 + W_2} \quad (13)$$

dengan  $t_{R1}$  adalah waktu retensi komponen,  $t_{R2}$  adalah waktu retensi komponen 2,  $W_1$  adalah lebar puncak komponen 1,  $W_2$  adalah lebar puncak komponen 2. Dalam persamaan (12) dapat pula digunakan volume retensi dan lebar puncak dalam satuan volume, asalkan konversi satuan diantara keduanya sama yaitu dalam satuan volume. Kriteria nilai resolusi yang ideal adalah satu, karena kedua kromatogram terpisah secara sempurna satu sama lain dan tidak tumpang tindih. Resolusi dengan nilai diatas satu adalah lebih baik, tetapi dilihat pula dari segi ekonomisnya. Semakin besar resolusi maka waktu retensi untuk mengeluarkan komponen kedua sangat lama, sehingga resolusi yang bernilai satu pun telah dapat dikatakan baik.

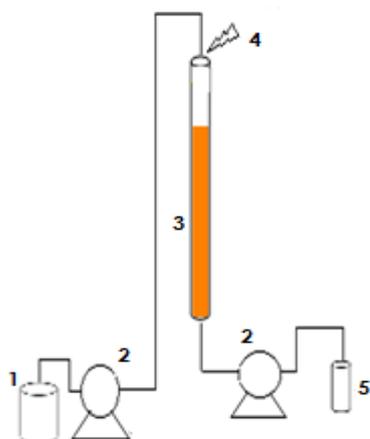
## II. TATA KERJA

### 2.1. Bahan

Bahan yang digunakan adalah: Resin penukar anion Dowex 1-X8 dalam bentuk Cl<sup>-</sup> 100-200 Mesh, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pekat 97%, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,2 M, Larutan standar HfOCl<sub>2</sub> 1000 ppm, Asam Oksalat buatan, NaOH Titrisol, semua dari MERCK, ZrOCl<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O dan Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O dari hasil proses.

### 2.2. Alat

Alat yang digunakan adalah: Stopwatch, gelas beker, neraca analitik, pipet gondok, pipet volume, mikro pipet, labu ukur, kaca arloji, pengaduk, milar, botol sampel, AAN (Analysis Activation Neutron), XRF (X-Ray Fluorescence), seperangkat kolom diameter 0.5 cm dilengkapi dengan pompa peristatik Gambar 4.



Gambar 4. Skema rangkaian alat penelitian  
Keterangan: (1) Penampung eluen,  
(2) Pompa peristatik, (3) Kolom penukar ion,  
(4) Penginjeksi umpan, dan  
(5) Penampung eluat

## 2.3. Cara Kerja

### 2.3.1. Aktivasi dan Penentuan Kapasitas Resin Dowex 1-X8

Resin Dowex 1-X8 dipanaskan dalam oven pada suhu 80 °C selama 3 jam kemudian disimpan dalam eksikator. Sebanyak 1 gr resin dimasukkan dalam gelas beker berisi 20 mL larutan asam sulfat 1 M. Larutan diaduk selama ± 2 jam kemudian didiamkan 1 malam hingga resin jenuh. Larutan disaring, kemudian diambil 5 mL filtratnya untuk dititrasi dengan NaOH 1 M lalu volume NaOH yang dibutuhkan dihitung.

### 2.3.2. Pembuatan Kurva Standar Zirkonium Oksiklorid

Sebanyak 1,81 gr  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  dilarutkan dalam 50 mL untuk memperoleh larutan standar dengan konsentrasi Zr 10 gr/L. Dibuat larutan standar dengan variasi konsentrasi 2,4,6,8,10 gr/L kemudian diletakkan dalam vial dan ditutup dengan milar dan ditempatkan di atas sumber pegeksitasi radioisotop, lalu area Zr serta Compton pada nomor salur tertentu ditampilkan dalam layar MCA (*Multi Chanel Analysis*) dicatat.

### 2.3.3. Penyiapan umpan proses

Padatan  $[Zr(SO_4)_2] \cdot H_2O$  hasil proses ditimbang sebanyak 38,5 g kemudian dilarutkan dalam 230 mL  $H_2SO_4$  4,2 M sambil diaduk hingga larutan jenuh, larutan ini sebagai spesies anion  $[Zr(SO_4)_3]^{-2}$ . Larutan disaring agar padatan yang tidak larut dapat tertinggal di kertas saring. Ambil lima mL larutan dipipet untuk dianalisis kadar zirkoniumnya dan sebanyak 0,5 mL untuk di analisis kadar hafniumnya.

### 2.3.4. Proses Desorbsi Dengan Variasi Eluen Asam Sulfat

Resin Dowex1-X8 sebanyak 0,1 gr dimasukkan dalam 10 mL larutan umpan  $[Zr(SO_4)_3]^{-2}$  hasil proses dengan konsentrasi Zr 4 gr/L dan 26 g/L. Larutan diaduk selama 1 jam dan didiamkan 1 malam agar resin jenuh, disaring, kemudian resin yang masih basah ditimbang. Resin sebanyak 0,1 gr diambil kemudian dimasukkan dalam 10 mL ABM (Air Bebas Mineral), dan diaduk selama 1 jam. Larutan tersebut disaring dan dipipet sebanyak 5 mL kemudian ditempatkan dalam vial untuk dianalisis menggunakan XRF. Dilakukan cara yang sama untuk konsentrasi asam sulfat 2 M, 3 M, 4 M, 5 M, dan 6 M.

### 2.3.5. Penyiapan Kolom untuk Pemisahan

Kolom tegak dengan diameter 0,5 cm, ujung bawah kolom diisi dengan glass wool, dan disambungkan dengan pompa, seperti dalam Gambar 4. Kolom diisi dengan ABM (Air Bebas Mineral) hingga setengah dari tinggi kolom. Resin Dowex 1-X8 ditimbang sebanyak 2,7 gr yang telah dibasahi dengan ABM dimasukkan perlahan ke dalam kolom, sambil pompa dinyalakan hingga resin seluruhnya tertata dalam kolom dengan tanpa ada udara yang terjebak sehingga kolom siap digunakan.

### 2.3.6. Pemisahan Zirkonium dan Hafnium

Kecepatan alir pompa inlet dan outlet dikalibrasi dengan kecepatan 0,5 mL/menit. Kalibrasi diulangi hingga kecepatan konstan

selama 3 kali pengukuran. Umpan  $[\text{Zr}(\text{SO}_4)_3]^{-2}$  dengan konsentrasi 26 g/L sebanyak 1,5 mL diinjeksikan ke dalam kolom kemudian dielusi dengan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,2 M 50 mL dengan kecepatan alir 0,5 mL/menit. Setiap 0,5 mL eluat ditampung dalam beker gelas dan dicatat waktunya dan dilakukan variasi terhadap kecepatan alir eluen.

### 2.3.7. Analisis kandungan Zr dengan XRF (*X-Ray Fluorescence*)

Sebanyak 5 mL larutan standar dalam vial yang sudah ditutup dengan milar ditempatkan di atas sumber pengeksitasi radioisotop. Area Zr serta Compton pada nomor salur tertentu yang ditampilkan dalam layar MCA dicatat. Larutan eluat dipipet sebanyak 0,5 mL kemudian diencerkan dengan asam sulfat 4,2 M dan ditandabatkan dalam labu ukur 5 mL. Larutan kemudian dipipet sebanyak 5 mL dan dilakukan dengan cara yang sama seperti langkah di atas untuk sampel setelah dielusi.

### 2.3.8. Analisis kandungan Hf dengan AAN (*Analysis Activation Neutron*)

#### 2.3.8.1. Preparasi sampel :

Vial atau wadah direndam selama 12 jam dalam ABM dan  $\text{HNO}_3$  pekat dengan perbandingan 3:1. Kemudian dicuci dengan ABM (Air Bebas Mineral) sampai pH nya netral. Vial dioven pada suhu 80 °C, kemudian diisi dengan sampel sebanyak 0,5 mL.

#### 2.3.8.2. Proses irradiasi :

Vial yang telah diisi dengan sampel dimasukkan dalam plastik. Sampel dimasukkan dalam ampul, tiap 3 sampel di dalamnya terdapat satu buah standar ( $\text{HfOCl}_2$ ), dan dalam satu ampul terdiri dari 6 sampel dan 2 standar. Ampul dimasukkan dalam kelongsong, kemudian diiradiasi selama 12 jam.

#### 2.3.8.3. Analisis kadar Hf dengan spektrometri gamma :

Sampel yang telah diaktivasi diambil dan didiamkan selama 3 minggu. Sampel dicacah dengan spektrometri gamma, dengan waktu cacah selama 5 menit. Dihitung kadar hafniumnya.

## III. HASIL DAN PEMBAHASAN

### 3.1. Aktivasi dan Penentuan Kapasitas Resin Dowex 1-X8

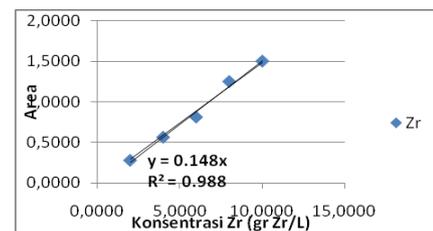
Penentuan kapasitas resin bertujuan untuk memastikan kapasitas serap resin. Dari hasil percobaan, untuk setiap 0,5 gram resin diperlukan 9,167 mL NaOH 0,051N sehingga kapasitas resin penukar anion Dowex 1-X8 =  $0.051\text{N} \times 9,167\text{mL} / 0.5 \text{ g resin} = 0,935$  miliekivalen/g resin.

### 3.2. Pembuatan Kurva Standar Zirkonium Oksiklorid

Berdasarkan Gambar 5 yaitu pengukuran terhadap standar larutan Zirkonium Oksiklorid dengan konsentrasi antara 2-10 g/L diperoleh kurva standar dengan persamaan garis:

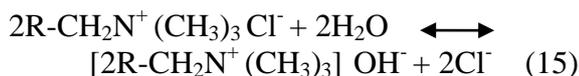
$$y = 0,148x \quad (14)$$

Dengan y adalah area/compton Zr dan x adalah konsentrasi Zr dalam sampel.



Gambar 5. Kurva standar Zirkonium

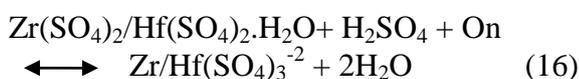
Pada saat proses penyiapan kolom, resin harus dibasahi dengan air bebas mineral sehingga ion  $\text{Cl}^-$  pada resin penukar ion Dowex 1-X8 akan bertukar dengan ion dari air bebas mineral yaitu ion  $\text{OH}^-$ . Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:



Pada saat umpan diinjeksikan ke dalam kolom, resin telah bermuatan OH<sup>-</sup> akan ditukar dengan anion spesies zirkonium sulfat. Reaksi yang terjadi antara spesies umpan dan resin adalah seperti pada Persamaan (5) di atas.

### 3.3. Penyiapan umpan proses

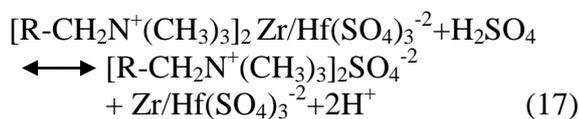
Diperoleh umpan anion spesies zirkonium sulfat sebagai berikut:



Analisis kadar anion spesies zirkonium sulfat tersebut adalah 26 g/L Zr dan hafniumnya adalah 0,8355 g/L atau sebesar 835,5 ppm atau setara dengan 3,2 %.

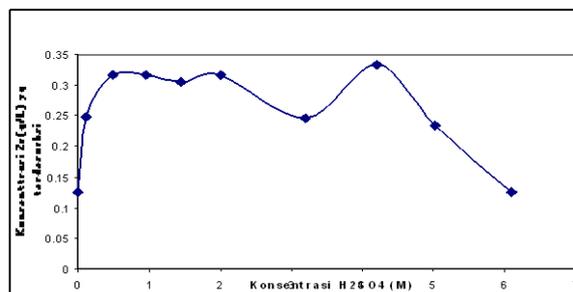
### 3.4. Proses Desorpsi Dengan Variasi Eluen Asam Sulfat

Selanjutnya dilakukan variasi eluen asam sulfat untuk mendesorpsi Zr yang terikat dalam resin. Konsentrasi asam sulfat yang digunakan mulai dari 0 M sampai 6 M untuk umpan Zr berkadar 26 g/L dapat dilihat di Gambar 6. berdasarkan Gambar tersebut dapat dilihat bahwa semakin tinggi konsentrasi asam sulfat, makin tinggi konsentrasi Zr yang terserap, tetapi nilainya akan turun setelah konsentrasi asamnya diatas 4,2 M.



Dari persamaan reaksi 15, diketahui bahwa semakin tinggi konsentrasi asam sulfat kesetimbangan bergeser ke kanan sehingga  $Zr/(SO_4)_3^{-2}$  terlepas dari resin, tetapi pada keasaman >4,2 M kesetimbangan sudah tidak ke kanan lagi (desorpsi Zr menurun) sehingga untuk mendesorpsi

zirkonium dibutuhkan konsentrasi asam sulfat sebesar 4,2 M.



Gambar 6. Variasi konsentrasi H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (M) terhadap konsentrasi Zr (g/L) yang terdesorpsi.

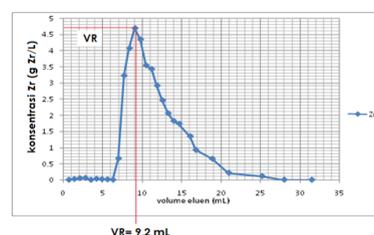
### 3.5. Penyiapan Kolom untuk Pemisahan

Kolom pada Gambar 4, telah diisi resin Dowex1-X8 dan tumpukan Dowex1-X8 tidak mengandung udara yang terjebak karena akan mengganggu aliran cairan. Kolom telah di kalibrasi pada kecepatan alir 0,5 mL/menit dan 1L/menit, kalibrasi diulangi hingga kecepatan konstan selama 3 kali pengukuran.

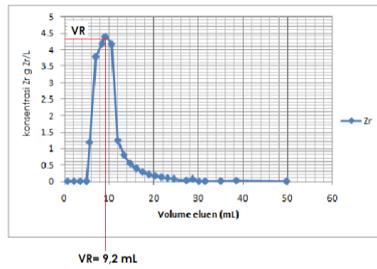
### 3.6. Pemisahan Zirkonium dan Hafnium

3.6.1. Penentuan koefisien distribusi (k'), N, dan HETP zirkonium.

Gambar 7 dan 8 adalah grafik hubungan antara volume eluen terhadap konsentrasi Zr pada kondisi L = 30 cm, diameter 0,5 cm dengan kecepatan eluen 0,5 dan 1 mL/menit.



Gambar 7. Kromatogram Zr (1), kecepatan 0,5 mL/menit, tinggi kolom 30 cm, diameter 0,5 cm.



Gambar 8. Kromatogram Zr (2), kecepatan 1 mL/menit, tinggi 30cm, diameter 0,5 cm.

Reaksi yang terjadi antara umpan anion spesies zirkonium-sulfat yang tertahan dalam resin dan setelah elusi dengan asam sulfat dapat dilihat di persamaan reaksi (5) dan (6) di atas. Gambar 7 dan 8 kondisi kolom dan umpan sama, akan tetapi berbeda pada kecepatan alir, diperoleh kromatogram yang lebih sempit di gambar 8 sehingga disimpulkan kecepatan alir eluen mempengaruhi bentuk kromatogram. Hal ini disebabkan oleh proses adsorpsi pada kromatografi pertukaran ion berlangsung sangat cepat yang kemudian langsung terambil oleh fase gerak, sehingga semakin cepat kecepatan alirnya maka Zr yang terambil makin banyak. Disebutkan bahwa bentuk kromatogram yang lebih ramping adalah lebih baik atau mempunyai efisiensi yang lebih tinggi<sup>[9]</sup>.

Akan tetapi kecepatan alir eluen tidak mempengaruhi volume retensi karena tinggi kolomnya sama, maka volume eluen asam sulfat yang dibutuhkan untuk mengambil Zr yang terserap dalam resin adalah yaitu 9,2 mL. Volume retensi digunakan untuk menghitung nilai  $k'$ ,  $N$  dan HETP dengan menggunakan Persamaan 7,8,9.

Untuk menghitung nilai  $k'$ ,  $N$  dan HETP diperlukan data volume eluen dalam resin ( $V_m$ ). Volume ini diperoleh dari jumlah antara volume eluen dalam pori resin dan volume di antara tumpukan butiran resin dalam kolom, dari percobaan diperoleh  $V_m = 5,2$  mL. Dari tabel 1, semakin tinggi kecepatan alir eluen, nilai  $N$  nya makin besar,

Tabel. 1. Faktor kapasitas ( $k'$ ), *The Number Of Theoretical Plate* ( $N$ ), dan *High equivalent to a theoretical plate* (HETP) untuk Zr pada kecepatan 0,5 dan 1 mL/menit

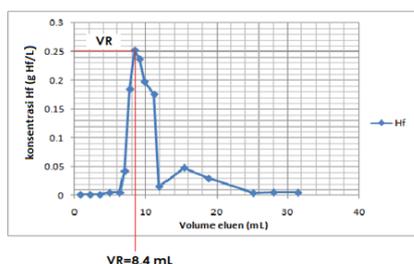
Unsur	Kecepatan alir mL/menit	Volume retensi (mL)	Koefisien Distribusi ( $k'$ )	$N$	HETP (cm)
Zr	0,5	9,2	0,769	3,779	7,93
Zr	1,0	9,2	0,769	12,83	2,33

sedangkan HETP nya makin kecil karena keduanya berbanding terbalik dan kondisi ini adalah lebih baik karena pada tinggi kolom tersebut terdapat banyak pelat dalam pemisahan dan tinggi pelat teorinya semakin kecil. Pada kecepatan alir eluen 0,5 mL/menit, HETP = 7,93 cm, berarti satu *stage* pemisahan setara dengan 7,93 cm, atau sama dengan 3,75 *stage* setimbang begitu juga untuk kecepatan alir eluen 1 mL/menit, diperoleh nilai HETP lebih kecil yaitu 2,33 yang artinya dalam satu *stage* pemisahan ada 12,83 *stage* setimbang. Sehingga jumlah *stage* setimbang yang lebih besar adalah lebih baik karena semakin cepat aliran eluen akan memberikan kromatogram yang lebih ramping dan lebar puncaknya makin kecil. Semakin kecil lebar puncak kromatogram akan memberikan nilai  $N$  yang lebih besar. Semakin besar nilai  $N$ , maka efisiensi kolom kromatografi semakin baik. Semakin cepat kecepatan alir, maka interaksi zat terlarut (zirkonium dengan eluen asam sulfat) lebih baik karena proses desorpsi berjalan sangat cepat. Sebaliknya pada kecepatan yang lebih lambat akan mengelusi

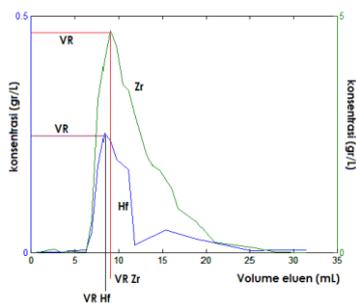
Zr secara perlahan, yang menyebabkan luasan di bawah puncak semakin lebar.

3.6.2. Penentuan koefisien distribusi ( $k'$ ),  $N$ , dan HETP (H) Zr-Hf pada kecepatan 0,5 mL/menit.

Gambar 9 adalah grafik hubungan antara volume eluen terhadap konsentrasi Hf pada kondisi operasi  $L = 30$  cm, diameter 0,5 cm dengan kecepatan eluen 0,5 mL/menit sedang Gambar 10 grafik hubungan antara volume eluen terhadap konsentrasi Zr dan Hf.



Gambar 9. Kromatogram hafnium, kecepatan 0,5 mL/ kecepatan alir 0,5 mL/menit, tinggi kolom 30 cm, diameter 0,5 cm.



Gambar 10. Kromatogram zirkonium dan hafnium, kecepatan 0,5 mL/menit, panjang kolom 30 cm, diameter 0,5 cm.

Dari Gambar 9 diperoleh volume retensi Hf adalah 8,4 mL, hal ini menunjukkan bahwa volume Hf yang dibutuhkan untuk melewati kolom lebih sedikit daripada Zr. Hafnium memerlukan waktu yang lebih pendek atau lebih cepat keluar melewati kolom daripada zirkonium. Hal ini disebabkan oleh afinitas terhadap resin keduanya berbeda, sehingga dengan

konsentrasi asam yang sama Hf akan keluar terlebih dahulu. Afinitas yang berbeda diantara Zr dan Hf disebabkan oleh jari-jari atomnya. Jari-jari atom adalah jarak dari pusat inti ke elektron paling luar. Jari-jari atom berubah bergantung pada besarnya tarikan antara inti dengan elektron, yang dipengaruhi oleh jumlah proton dalam inti. Inti dengan jumlah proton yang lebih besar mempunyai tarikan yang lebih kecil terhadap elektronnya, karena jari-jari atomnya makin besar. Karena Hf mempunyai jumlah proton yang lebih besar, maka Hf mempunyai jari-jari atom yang lebih besar menyebabkan tarikan Hf terhadap resin lebih lemah daripada Zr. Selain itu dalam umpan berbentuk sulfat, diperkirakan bahwa spesies anion  $[Zr(SO_4)_3]^{-2}$  mempunyai afinitas yang berbeda dengan  $[Hf(SO_4)_3]^{-2}$  sehingga dimungkinkna Zr-dapat terpisah dari Hf.

Tabel 2. Faktor kapasitas ( $k'$ ), *The Number Of Theoretical Plate* ( $N$ ), dan Nilai  $k'$ ,  $N$  dan HETA untuk zirkonium dan hafnium pada kecepatan 0,5 mL/menit

Unsur	Kecepatan alir mL/menit	Volume retensi (mL)	Koefisien Distribusi ( $k'$ )	$N$	HETP (cm)
Zr	0,5	9,2	0,769	3,779	7,93
Hf	0,5	8,4	0,615	34,87	0,86

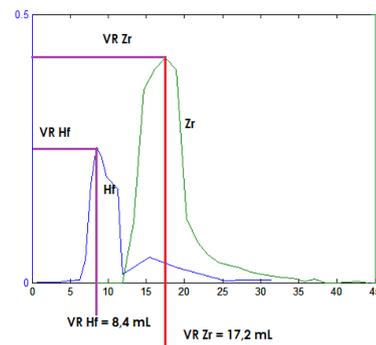
Dengan menggunakan persamaan 7,8 dan 9 diperoleh nilai  $k'$  Hf = 0,615 sedang Zr = 0,769. Semakin besar nilai  $k'$  maka interaksi antara zat terlarut (Zr/Hf) terhadap fase diam atau resin lebih besar, sehingga volume retensi akan semakin besar karena zat terlarut membutuhkan waktu yang lama untuk melewati kolom sepanjang  $L$ . Nilai  $N$  dan HETP hafnium lebih kecil daripada Zr hal ini disebabkan karena bentuk kromatogram hafnium yang lebih ramping, sehingga lebar setengah puncaknya pun menjadi lebih kecil yang menyebabkan nilai

N nya lebih besar. Nilai N yang lebih besar menunjukkan bahwa efisiensi kolom lebih baik.

### 3.6.3. Penentuan Faktor Pisah ( $\alpha$ ) dan Resolusi Kolom (R)

Dari kromatogram Gambar 10 terlihat bahwa kromatogram Zr tumpang tindih dengan kromatogram Hf, tetapi keduanya tidak behimpit. Dari kromatogram ini, dapat dilihat bahwa pemisahan diantara keduanya belum berjalan dengan baik. Secara teori nilai  $k'$  untuk Zr sekurang-kurangnya tiga kali lebih besar dari nilai  $k'$  untuk Hf agar Hf tidak keluar dari kolom sebelum semua Hf terelusi dengan sempurna. Dari hasil perhitungan dengan persamaan (10) diperoleh nilai  $\alpha$  sebesar 1,250.

Resolusi dihitung dengan persamaan 11 menunjukkan seberapa baik Zr dapat terpisah dari Hf dan idealnya resolusi adalah bernilai satu. Dari hasil perhitungan diperoleh resolusi = 0,27 hal ini menunjukkan bahwa kedua unsur tersebut belum dapat terpisah dengan baik dan terlihat bahwa kromatogramnya saling tumpang tindih. Nilai resolusi yang kecil ini dapat disebabkan karena pemilihan konsentrasi eluen untuk Hf kurang tepat. Menurut pustaka elusi untuk mengambil Hf adalah asam sulfat 2M sehingga perlu dilakukan variasi konsentrasi eluen asam sulfat untuk mengambil Hf [1,2,3,4,10]. Oleh karena itu dalam penelitian selanjutnya agar dilakukan variasi tersebut agar diperoleh konsentrasi asam sulfat yang dapat mengelusi hafnium secara optimum, tetapi mengelusi zirkonium minimum agar diperoleh pemisahan Zr-Hf yang lebih baik. Dengan menggunakan data-data tersebut di atas maka dapat dihitung (diperkirakan) pemisahan Zr-Hf yang hasilnya di Gambar 11.



Gambar 11. Kromatogram hasil perhitungan tinggi kolom = 104,5 cm, diameter kolom 0,5 cm dan kecepatan alir 0,5 mL/menit Zr dan Hf.

Gambar 11 adalah hasil perhitungan menggunakan persamaan (6-13) dengan asumsi HETP 2,33 dan  $R=1$  diperoleh  $VR_{Zr} = 17,2$  mL,  $D_m = 2,30$ ,  $\alpha = 3,75$ ,  $N = 44,86$  dan  $L = 104,5$ .

## IV. KESIMPULAN

Berdasarkan variasi kecepatan alir eluen diperoleh kondisi optimum 4,2 M asam sulfat untuk mendesorpsi Zr. Pada kondisi tersebut diperoleh bentuk kromatogram yang lebih ramping, dan bentuk ini adalah lebih baik karena mempunyai efisiensi yang lebih tinggi. Kecepatan alir eluen tidak mempengaruhi volume retensi. Semakin cepat kecepatan alir interaksi zat terlarut (zirkonium dengan eluen asam sulfat) lebih baik karena proses desorpsi berjalan sangat cepat. Sebaliknya pada kecepatan yang lebih lambat akan mengelusi Zr secara perlahan, yang menyebabkan luasan di bawah puncak semakin lebar. Berdasarkan kromatogram kedua unsur diperoleh nilai  $VR_{Zr} 9,2$  mL,  $k'_{Zr} 0,769$ ,  $N 3,93$ cm; HETP 0,793 cm dan  $VR_{Hf} 8,4$  mL,  $k'_{Hf} 0,615$ ;  $N 34,87$ , HETP 0,86 cm. Sedang faktor pisah dan resolusi kolom berturut turut adalah 1,2 0 dan 0,27. Kedua nilai terakhir menginformasikan bahwa zirkonium dan hafnium belum dapat dipisahkan pada kondisi tersebut. Jika data tersebut digunakan untuk menghitung

memisahkan Zr-Hf maka diperlukan panjang kolom 104,5 cm agar Zr-Hf dapat terpisah dengan baik.

## V. UCAPAN TERIMA KASIH

Dengan terselesainya penelitian ini kami ucapkan terima kasih kepada Lina Yunitasari mahasiswa STTN-Yogyakarta yang telah dengan tekun membantu penelitian ini sampai diperoleh data-data yang diperlukan dalam penelitian ini serta Bapak Mulyono dan Bapak Ir. Sukirno yang telah membantu dalam analisis dengan XRF dan AAN.

## VI. DAFTAR PUSTAKA

1. Hurst Fred J., (1980), Separation of Hafnium From zirconium in Sulfuric Acid Solution Using Pressurized Ion Exchange, ORNL laboratory , Tennessee 37830
2. US Patent 5762890, Zirconium And Hafnium Separation In Chloride Solutions Using Continuous Ion Exchange Chromatography
3. Byers, Charles H. et al., (1987), Zirconium And Hafnium Separation In Sulfate Solutions Using Continuous Ion Exchange Chromatography, United States Patent 5618502 Publication Date:04/08/1997
4. Begovich Jonhn, M., (1981), Continuous Ion Exchange Separation of Zirconium and Hafnium, ORNL Tennessee
5. Solovkin, A.S. and Tavetkova, S.V., (1962), The Chemistry of Aqueous Solutions of Zirconium Salt (Does The zirconyl Ion Exist)", Russian Chemical reviews 31 655
6. Anonim., (1988), Zirconium Sulfate Chemistry
7. Vinarov, I.V., (1967), Modern Methods Of separation Zirconium and Hafnium, Russian Chemical reviews 36 522,
8. Sewell, P.A., and Clarke., P.A., (1987), Chromatographic Separation, John Willey and Sons, New York
9. Ismono, (1989), Diktat Kuliah Kromatografi Penukar Ion, ITB-Bandung,
10. Harmita, (2001), Analisis Fisiko Kimia, Universitas Indonesia
11. Anonim, (1988), Zirconium Sulfate Chemistry, <http://nikisami.blogspot.com/2010/08/xrf-x-ray-flourescence.html> (diakses 30 Juni 2010)