

PENENTUAN UNSUR IMPURITAS DALAM SERBUK U_3Si_2 DENGAN MENGGUNAKAN ALAT ICPS

Dian A⁽¹⁾, Arif N⁽¹⁾ dan Sutri I⁽¹⁾

1. Pusat Teknologi Bahan Bakar Nuklir-BATAN
Kawasan Puspipstek, Serpong, Tangerang

ABSTRAK

PENENTUAN UNSUR IMPURITAS DALAM SERBUK U_3Si_2 MENGGUNAKAN ALAT ICPS.

Analisa unsur impuritas di dalam serbuk U_3Si_2 (Al, B, Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Li, Zn) telah dilakukan dengan menggunakan alat ICPS. Tujuan penelitian ini adalah untuk memverifikasi kesesuaian antara spesifikasi serbuk U_3Si_2 dengan persyaratan standar yang ditetapkan oleh IAEA. Preparasi sampel dilakukan dengan melarutkan 1 g serbuk U_3Si_2 ke dalam HNO_3 6M, kemudian disaring dan diekstraksi menggunakan TBP/ Heksan (7: 3). Hasil analisa menunjukkan bahwa secara kualitatif sebagian besar unsur logam (Al, B, Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Li, Zn) dapat terdeteksi. Analisa kuantitatif dengan ICPS dilakukan melalui bantuan kurva kalibrasi, yang diperoleh dari data analisa larutan standar SRM SPEX. Hasil analisa kuantitatif menunjukkan bahwa konsentrasi unsur Al, Co, Fe, Ni, Zn dalam serbuk U_3Si_2 diperoleh lebih rendah dari batas maksimum yang direkomendasikan oleh IAEA. Sedangkan konsentrasi unsur B, Cd, dan Li tidak dapat ditentukan karena intensitas unsur tersebut berada di luar daerah linieritas pengukuran. Besaran akurasi dan presisi alat dari masing-masing unsur berada dalam kisaran 10% sedangkan presisi metode menunjukkan sebagian besar unsur berada di luar batas penerimaan yaitu lebih besar dari 10 %.

Kata Kunci : U_3Si_2 dan ICPS.

ABSTRACT

ELEMENT IMPURITY DETERMINATION IN U_3Si_2 POWDER BY USING ICPS EQUIPMENT. The analysis of trace elements in U_3Si_2 powder (Al, B, Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Li, Zn) has been done by using ICPS. The aim of this activity is to get the data support or comparator in verification between work is to verify the trace elements content quantitatively in U_3Si_2 powder and to verify its specification toward the required standard specified by IAEA. Sampel preparation is carried out by dissolving of 1 g U_3Si_2 powder, in HNO_3 6M, then filtered and extracted with TBP/ Hexane (7:3). Result of analysis, indicate that all metal element (Al, B, Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Zn, Li) which is required in nuclear fuel element specification, can be detected qualitatively. Quantitative analysis is done through the curve calibration that is obtained from measuring of standard SRM SPEX. The result of quantitative analysis indicate that the concentration of element Al, Co, Fe, Ni, Zn in U_3Si_2 powder is lower than the maximum boundary which is recommended by IAEA. While concentration of element B, Cd and Li cannot be determined by this method because intensity reside in outside area of linier measurement. The value of accuracy and precision instrument of each elements stays in the range 10%. While precision method shows most element reside in beyond the bounds of acceptance, that is bigger than 10%.

Keyword : U_3Si_2 dan ICPS.

PENDAHULUAN

Pada tahun 1998, P.T BATAN Teknologi telah melakukan fabrikasi pelat elemen bakar (PEB) jenis silisida U_3Si_2 -Al dengan TMU $2,9 \text{ g/cm}^3$ sebagai pengganti elemen bakar lama jenis oksida U_3O_8 -Al. Dan pada tahun 2001 P.T BATAN Teknologi telah berhasil memasukkan bahan bakar silisida U_3Si_2 -Al dengan TMU $2,9 \text{ g/cm}^3$ ke seluruh teras Reaktor Serba Guna G.A.Siwabessy Serpong.

Elemen Bakar Pelat (PEB) U_3Si_2 - Al merupakan terdiri dari inti elemen bakar (IEB) U_3Si_2 -Al dan kelongsong AlMg2 sebagai pembungkusnya. Fabrikasi inti elemen bakar diawali dari pembuatan serbuk U_3Si_2 melalui peleburan logam U dan Si dengan perbandingan tertentu. Hasil leburan berupa ingot U_3Si_2 kemudian dikenakan proses penggerusan, pengayakan dan pencampuran (homogenitas). Serbuk U_3Si_2 yang diperoleh dari proses tersebut, selanjutnya dikenai uji kualitas. Uji kualitas dilakukan untuk mengontrol mutu produk melalui pengecekan kesesuaian antara spesifikasi produk dengan persyaratan yang ditetapkan sehingga penggunaannya kelak tidak mengancam keselamatan masyarakat, lingkungan dan operator penggunaannya. Uji kualitas yang dilakukan antara lain adalah uji impuritas ^[1]. Berdasarkan standar spesifikasi bahan bakar U_3Si_2 - Al, dipersyaratkan bahwa kandungan unsur- unsur impuritas yang terdapat pada bahan serbuk U_3Si_2 harus berada di bawah persyaratan maksimum yang ditetapkan IAEA^[2].

Pada umumnya uji impuritas dilakukan dengan menggunakan cara kimia yaitu dengan metode spektrometri seperti *Atomic Absorption Spectrometre* (AAS) dan *Inductively Coupled Plasma- Atomic Emission Spectrometre* (ICPS). Selama ini, P.T. BATAN Teknologi sebagai fabrikasi elemen bakar U_3Si_2 -Al telah menggunakan metode AAS pada pengujian

impuritas U_3Si_2 . Untuk mendapatkan data dukung dan pembandingan yang telah ada maka pada kegiatan ini dilakukan pengujian impuritas U_3Si_2 menggunakan ICPS. Berdasarkan pustaka ^[3], alat ICPS memiliki spesifikasi yang dapat menganalisa 80% unsur yang ada dalam sistim periodik dengan kemampuan deteksi mencapai kandungan *part per million* (ppm) sehingga alat ini dimungkinkan mampu menganalisa unsur-unsur impuritas dalam serbuk U_3Si_2 , seperti yang tercantum pada Tabel 1. Kelebihan pengukuran alat ini adalah memiliki selektivitas yang tinggi dan pada setiap analisa dapat mendeteksi beberapa unsur sekaligus secara berurutan.

ICPS-Plasma 40 merupakan alat analisa kimia yang berada di Laboratorium Fisika Kimia – BPR – PTBN- BATAN. Prinsip kerja alat ini berdasarkan pengukuran intensitas energi / emisi yang dipancarkan oleh atom atom dari unsur- unsur yang mengalami peristiwa perubahan tingkat energi atom (eksitasi dan ionisasi). Ion logam dijadikan aerosol homogen dan selanjutnya diatomisasi dalam keadaan gas. Pada keadaan gas, terjadi eksitasi dan deeksitasi elektron berikut memancarkan radiasi / energi yang dapat diukur dengan detektor. Radiasi / energi yang dipancarkan dan diukur tersebut merupakan karakteristik dari setiap unsur sehingga fenomena ini dijadikan metode untuk analisa kualitatif. Kuantitas unsur analit dalam sampel dapat diketahui dari hubungan kesebandingan antara konsentrasi unsur dengan intensitas pancaran energi dari setiap unsur ^[4].

Pada penelitian ini akan dilakukan analisa unsur- unsur yang terdapat di dalam serbuk U_3Si_2 sesuai yang ditetapkan oleh IAEA. Data yang diperoleh diharapkan dapat digunakan sebagai verifikasi kesesuaian dengan spesifikasi yang telah didapatkan dari pengujian sebelumnya.

TEORI

Sehubungan semakin besarnya tuntutan pelanggan dalam mendapatkan hasil analisa yang dapat dipercaya, maka diperlukan metode analisa yang andal. Oleh karena itu pada penentuan unsur-unsur impuritas ini dilakukan perhitungan dengan beberapa ketentuan yaitu :

- Limit deteksi dan limit kuantisasi

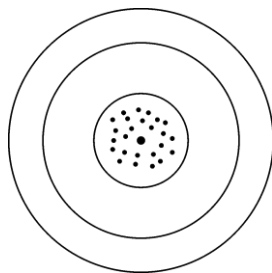
Limit deteksi (LoD) adalah kosentrasi terendah dalam suatu sampel yng masih dapat terdeteksi oleh suatu alat. Besar limit deteksi biasanya dinyatakan dengan nilai rata-rata blanko + 3 S, dimana S adalah standar deviasi (simpangan baku) dari blanko.

$$(S^2) = \frac{\sum (x-x_{rerata})^2}{n-1} \dots\dots\dots(1)$$

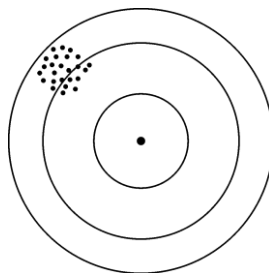
Limit kuantisasi (LoQ) biasanya disebut limit pelaporan adalah kosentrasi terendah dari suatu sampel yang dapat ditentukan dengan besar presisi dan akurasi yang dapat diterima. Besar limit kuantisasi biasanya dinyatakan dengan nilai rata-rata blanko + 10 S.

- Presisi dan akurasi

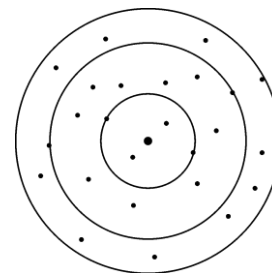
Presisi atau kecermatan menunjukkan besarnya fluktuasi dari hasil penentuan yang berulang kali (*repeatability*), sedangkan akurasi atau ketepatan menunjukkan seberapa jauh suatu analisa menyimpang dari harga sebenarnya (standar). Suatu metode dapat mempunyai kecermatan yang tinggi tetapi diragukan ketepatannya, sebaliknya mungkin suatu metode mempunyai kecermatan kurang baik namun metode tersebut ketepatannya mendekati harga sebenarnya (*accurate*) seperti yang ditunjukkan pada Gambar-1 sampai 3.



Gambar 1. Akurasi tinggi ,
presisi tinggi



Gambar 2. Akurasi rendah , Presi-
si tinggi



Gambar 3. Akurasi tinggi ,
presisi rendah

Besaran presisi ditunjukkan oleh nilai *relative standard deviation* (RSD) yang dihitung dari data pengukuran berulang pada suatu titik tertentu meggunakan rumus sebagai berikut :

$$RSD = (SD/ Nilai \text{ rata-rata}) \times 100 \%$$

Dengan :

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (x-x_{rerata})^2}{n-1}} \dots\dots\dots (2)$$

Besaran akurasi dihitung dari selisih nilai yang diperoleh dari pengukuran dengan

nilai benar yaitu nilai yang tercantum dalam sertifikat bahan standar.

TATA KERJA

Analisa unsur logam menggunakan alat ICPS merupakan metode komparatif untuk penentuan secara kuantitatif yang dilakukan melalui kurva kalibrasi. Kurva kalibrasi merupakan hubungan antara intensitas pengukuran dan konsentrasi larutan standar, yang diperoleh dari pengukuran larutan standar dengan variasi konsentrasi. Larutan standar dibuat dari bahan standar SRM SPEX 1000 ppm yang diencerkan menjadi beberapa deret standar larutan dengan variasi konsentrasi.

Pembuatan larutan sampel U_3Si_2 dilakukan dengan menimbang serbuk U_3Si_2 sebanyak 1g, kemudian dilarutkan menggunakan 20 mL larutan HNO_3 6M dan dipanaskan sampai kering. Larutan yang sudah kering dilarutkan dengan larutan HNO_3 3M dan disaring. Hasil saringan diuapkan sampai kering dan dilarutkan kembali dengan HNO_3 3M sebanyak 10 mL. Selanjutnya larutan dimasukkan ke dalam labu takar 25 mL dan ditambah HNO_3 3M sampai tepat tanda batas. Larutan kemudian diekstraksi menggunakan 25 mL TBP/Heksan (7:3), ekstraksi dilakukan 3 kali. Fasa air dipisahkan dan siap untuk dianalisa. Larutan blanko dibuat dari 20 mL HNO_3 dan diperlakukan sama seperti pembuatan larutan sampel.

Analisa larutan standar dengan variasi konsentrasi digunakan untuk membuat kurva kalibrasi, sedangkan analisa kandungan

unsur dalam sampel ditentukan dari nilai intensitas yang diukur dan disubstitusikan ke dalam persamaan regresi yang dihasilkan dari kurva kalibrasi.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisa kualitatif dan kuantitatif unsur-unsur impuritas (Al, B, Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Li, Zn) dalam serbuk U_3Si_2 telah dilakukan menggunakan metode ICPS. Penentuan unsur secara kualitatif berdasarkan besaran panjang gelombang dari garis spektra masing-masing unsur, yang diperoleh dari hasil optimasi pengukuran. Optimasi pengukuran dilakukan dengan penetapan pembatasan panjang gelombang untuk unsur-unsur dengan kisaran 25 nm. Penetapan ini dilakukan dengan menggunakan larutan standar dari unsur yang akan dianalisa dan besaran panjang gelombang yang diperoleh disimpan untuk pengukuran secara kuantitatif. Analisa kuantitatif diperoleh melalui pengukuran deret larutan standar masing-masing unsur dengan 7 kali pengulangan. Hasil pengukuran tersebut berupa besaran intensitas dan selanjutnya besaran tersebut diplotkan dengan konsentrasi deret larutan standar masing-masing unsur untuk membuat kurva kalibrasi. Pada setiap kurva kalibrasi kemudian dilakukan evaluasi dengan menggunakan metode *least square*^[4] untuk menentukan daerah kerja linier dan persamaan regresi dengan melakukan identifikasi batas atas dan bawah pengukuran. Selain itu ditentukan pula nilai koefisien regresi serta limit deteksi pengukuran. Hasil perhitungan tersebut tercantum pada Tabel 1.

Tabel 1. Data daerah kerja, koefisien regresi dan limit deteksi pengukuran U_3Si_2

Unsur	Daerah Kerja (ppm)	Persamaan Regresi	Koefisien Regresi (%)	LD/ LQ* (ppm)
Al	2 - 10	$Y = 11,3 X + 53,45$	99,67	0 / 1,199
B	0 - 10	$Y = 120,47 X + 7,1733$	99,95	0,461/ 0,925
Cd	0 - 10	$Y = 13,567 X + 10,147$	95,58	1,060/ 4,021
Co	0.8 - 10	$Y = 24,175 X - 0,155$	99,79	0,126/ 0,925
Cu	0 - 10	$Y = 333,94 X + 7,8144$	99,90	0,039 / 0,14
Fe	0.2 - 2	$Y = 171,13 X + 0,2867$	99,41	0,04/ 0,21
Ni	1 - 10	$Y = 23,572 X - 5,4383$	99,99	1,565/ 2,857
Li	10 - 80	$Y = 4556 X + 20249$	98,14	0 / 0
Zn	0- 10	$Y = 22,369 X - 6,1721$	99,99	0,962/ 3,486

*) LD= Limit deteksi
LQ = Limit kuantisasi

Pada Tabel 1 terlihat bahwa besaran koefisien regresi dari persamaan regresi setiap unsur berkisar antara 95,58 % sampai dengan 99,99%. Hal ini menunjukkan bahwa ketepatan persamaan linier terhadap data ukur cukup baik karena berada di atas nilai yang direkomendasikan oleh ASTM yaitu 95%^[5]. Pada pengukuran ini ditentukan pula parameter unjuk kerja alat yaitu presisi dan akurasi, yang diperoleh dengan cara melakukan pengukuran salah satu larutan standar yang berada pada daerah kerja linier (pengukuran dilakukan dengan 7 kali pengulangan). Hasil pengukuran rata-rata

tersebut dibandingkan dengan nilai sebenarnya seperti yang tercantum pada sertifikat bahan standar dan selisihnya memberikan nilai penyimpangan, sedangkan presisi pengukuran ditunjukkan dari nilai *relative standard deviation* (RSD). Data hasil perhitungan kedua unjuk kerja tersebut seperti yang tercantum pada tabel 2. Pada tabel 2 terlihat bahwa besaran akurasi dan presisi unsur Al diperoleh 11,26 % dan akurasi 87,92 %. Hal ini dimungkinkan proses pembilasan belum sempurna sehingga masih ada sisa sampel dalam sistim pengukuran dari analisa sebelumnya.

Tabel 2. Nilai presisi dan akurasi alat ICPS pada pengukuran impuritis serbuk U_3Si_2

Unsur	Presisi (RSD,%)	Akurasi (%)
B	3,945	99,33
Cd	10,34	98,25
Li	1,136	98,37
Co	8,57	97,06
Zn	5,75	94,24
Al	11,26	87,92
Cu	1,840	97,88
Fe	1,512	97,72
Ni	5,63	98,89

Analisa kuantitatif sampel serbuk U_3Si_2 dilakukan dengan pengukuran larutan sampel sebanyak 7 kali pengulangan. Hasil pengukuran berupa intensitas, selanjutnya nilai tersebut digunakan untuk menghitung konsentrasi dengan cara mensubstitusikan

nilai intensitas rata-rata tersebut ke dalam persamaan regresi. Selain itu ditentukan pula presisi metode dengan menghitung nilai RSD dari setiap unsur yang dianalisa. Data hasil perhitungan dituangkan pada Tabel 3.

Tabel 3. Persyaratan TECDOC-467, IAEA dan pengukuran serta Nilai Presisi

Unsur	Nilai Persyaratan IAEA maksimum (ppm)	Konsentrasi Pengukuran, (ppm)	Presisi Metode (RSD, %)	Keterangan
Al	600	97,32	30,95	
B	10	ttd	15,7	Intensitas pengukuran di luar daerah linieritas.
Cd	10	ttd	15,58	Intensitas pengukuran di luar daerah linieritas.
Co	10	5,32	37,46	
Cu	80	15,1	3,20	
Li	10	ttd		Intensitas pengukuran di luar daerah linieritas.
Zn	1000	13,67	16,8	
Ni	+	12,3	15,58	
Fe	+	0,615	15,12	

Catatan : ttd = tidak terdeteksi

+ = Nilai batas persyaratan Fe + Ni = 1000 ppm

Pada Tabel 3 terlihat bahwa nilai konsentrasi unsur Al, Co, Cu, Zn, Ni dan Fe dalam serbuk U_3Si_2 lebih rendah dari konsentrasi maksimum yang dipersyaratkan oleh IAEA, sedangkan unsur B, Cd dan Li tidak dapat ditentukan. Intensitas unsur B, Cd dan Li masing- masing diperoleh sebesar 29,6 , 217,71 dan 104,5 sedangkan nilai intensitas batas bawah dan atas pada daerah lineritas pengukuran dari ketiga unsur tersebut berturut-turut adalah 38,71 – 1222,9 ; 28,7 – 152,9 dan 56495 – 377964. Pada Tabel 4 terlihat bahwa nilai RSD dari sebagian besar unsur yang dianalisa berada di atas 10 %. Mengacu pada pustaka^[3] yang menyatakan bahwa presisi pengukuran menggunakan ICPS berkisar pada $RSD \leq 10$ % maka hasil pengukuran ini masih kurang tepat. Fenomena ini diduga akibat fluktuasi dari intensitas pengukuran berulang sangat

besar disebabkan oleh kemungkinan larutan sampel tidak homogen masih mengandung partikel Si yang tidak larut. Pada proses penyaringan partikel Si tidak sempurna tertahan kertas saring dengan sempurna, walaupun telah digunakan kertas saring berukuran halus. Keberadaan partikel Si tersebut dalam sistem pengukuran akan mendistorsi isyarat yang timbul dari unsur yang dianalisa sehingga dapat memperbesar atau memperkecil konsentrasi unsur tersebut akibat turut memberikan kontribusinya berupa isyarat positif dan negatif.

SIMPULAN

Secara kuantitatif semua unsur logam impuritas yang terdapat dalam serbuk U_3Si_2 (sesuai standar spesifikasi bahan bakar

U_3Si_2) dapat dideteksi dengan ICPS. Hasil analisa secara kuantitatif menunjukkan bahwa konsentrasi unsur Al, Co, Cu, Zn, Fe dan Ni yang diperoleh lebih rendah dari nilai maksimum yang dipersyaratkan oleh IAEA, sedangkan konsentrasi unsur B, Cd, dan Li tidak dapat ditentukan karena intensitas berada di luar daerah linieritas pengukuran. Nilai akurasi dan presisi alat dari masing-masing unsur berada dalam kisaran 10%, sedangkan nilai presisi dari pengukuran unsur Al, B, Cd, Cu, Zn, Fe dan Ni lebih besar dari 10 %.

DAFTAR PUSTAKA

1. SURIPTO.A," Proses Pembuatan Elemen Bakar Nuklir, Diklat Keselamatan dan Sarana Dukung Elemen Bakar Nuklir ", Pusat Elemen Bakar Nuklir- Pusdiklat- BATAN, Serpong (1988)
2. IAEA - TECDOC-467," *Standardization of Specifications and Inspection Procedures For LEU Plate – Type* ", Vienna, 1988
3. ANONIM," *Operation Manual ICPS – Plasma* ", Perkin Elmer.
4. HOBART H.WILLARD," *Instrumental Methods of Analysis* ", Wadsworth Inc, 1988
5. ROBERT. L. ANDERSON," *Practical Statistics Of Analytical Chemistry* ", Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1987.
6. ASTM," *Optical Emission Spectrometric Analysis Of Aluminium And Aluminium Alloy By The Point To Plane Technique*, Volume 03.05, 2000.