

Studi Perbandingan Penentuan O/U di dalam Uranoim Oksida

(UO_{2+x}) alam dan ter-irradiasi dengan Metoda
Polarografi dan Spektrofotometri UV-Vis

Sahat Simbolon

dan

Endang Susianti

Pusat Penelitian Nuklir Yogyakarta

ABSTRAK

Telah dilakukan analisis perbandingan O/U di dalam uranium oksida (UO_{2+x}) baik yang belum maupun yang sudah di-irradiasi dengan metoda polarografi dan spektrofotometri. Beberapa cuplikan uranium oksida (UO_{2+x}) di-irradiasi di dalam reaktor Kartini yang mempunyai fluks neutron $5 \times 10^{10} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ selama 3/4 ; 2 ; 3 ; 3,5 dan 4 jam kemudian didinginkan selama 3 bulan. Padatan uranium oksida UO_{2+x} yang ter-irradiasi tersebut kemudian dilarutkan ke dalam campuran asam sulfat, asam borat, ammonium florida dan asam florida dan dipanaskan selama 25 menit. Larutan uranium oksida tersebut dianalisis dengan metoda polarografi mulai potensial OV \dagger sampai -0,241 V dan spektrofotometri pada 420 nm dan 665 nm masing-masing untuk U(VI) dan U(IV). Didapatkan perbedaan hasil analisis antara metoda polarografi dan spektrofotometri cukup mencolok dilihat dari sudut statistik .

ABSTRACT

Analysis of O/U ratio in unirradiated and irradiated uranium oxide were carried out by using polarography and spectrophotometry method. Some samples of uranium oxide (UO_{2+x}) were irradiated in reaktor Kartini having neutron flux of $5 \times 10^{10} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ for 3/4, 2, 3 and 4 hours, and cooled for 3 months. Irradiated samples UO_{2+x} then were dissolved in mixture of sulfuric, boric, fluoric acid and ammonium fluoride and heated for 25 minutes. The solution obtained were analyzed with polarography from 0 V nm - 0.241 V and with spectrophotometry method at 420 nm and 665 nm for U(VI) and U(IV) respectively. It was found that the difference result between polarography and spectrophotometry method was significant from statistically point of view.

I. PENDAHULUAN

Senyawa uranium dioksida banyak sekali digunakan sebagai bahan bakar nuklir di dalam reaktor nuklir. Oleh karena senyawa uranium dioksida yang dipakai dalam bentuk pelet maka sebelum digunakan harus disinter terlebih dahulu. Untuk mendapatkan uranium dioksida dapat sinter (*sinterable*) maka uranium dioksidanya harus *non-stokhiometri* atau rumus kimianya UO_{2+x} . Rumus kimia *hyperstokhiometri* ini dimungkinkan oleh karena tingkat oksidasi atom uranium ada 4 jenis, yaitu: +3; +4; +5; +6. Reaksi antara oksigen dan uranium akan menghasilkan beberapa jenis oksida uranium. Sampai sekarang dikenal delapan jenis oksida uranium, yaitu: UO , UO_2 , UO_3 , $UO_4 \cdot 2H_2O$, U_3O_7 , U_3O_8 dan U_4O_9 . Di samping tingkat oksidasi ion uranium di atas tidak sama dan reaktifitasnya masing-masing dengan oksigen juga berbeda-beda, misalnya ion uranium yang mempunyai tingkat oksidasi +5 jauh lebih reaktif dibandingkan dengan +4 apalagi dengan tingkat oksidasi +6. Sudah barang tentu jumlah oksigen yang akan tersedia dan temperatur akan sangat berpengaruh pada hasil reaksi. Sebagai akibatnya untuk mendapatkan uranium dioksida UO_2 yang *stokhiometris* boleh dikatakan tidak mudah. Di samping kekomplekan rumus kimia oksida uranium, masih ditambah lagi dengan bentuk kristalnya yang berbeda-beda, mulai dari bentuk kristal fluorite UO_2 sampai orthorombic monoclinic UO_3 dan senyawa perantara orthorombic U_3O_8 . Tentu saja masih banyak lagi senyawa perantara selain ketiga oksida uranium di atas. Secara umum dapat dituliskan bahwa oksida uranium ada yang *hypostokhiometris* kalau harga perbandingan $O/U < 2$ dan *hyperstokhiometris* kalau harga $O/U > 2$. Oleh karena harga O/U oksida uranium sangat mempengaruhi bentuk kristal dan fasanya maka daya hantar panas bahan bakar nuklirnya pun akan terpengaruh, demikian pula halnya dengan kelongsong nuklirnya. Sebagai akibatnya perbandingan O/U akan sangat mempengaruhi untuk kerja reaktor nuklir. Sehingga untuk mengetahui anatomis bahan bakar nuklir dapat dilihat dari sudut harga O/U -nya. Sedemikian kompleknya hasil reaksi antara oksigen dengan ion uranium pada temperatur yang cukup tinggi, yang besar kemungkinannya terjadi di dalam suatu reaktor nuklir, maka studi tingkat oksidasi ion uranium akan berharga sekali untuk menerangkan kimiawi bahan bakar nuklir. Ada beberapa metoda yang dapat menentukan harga O/U oksida uranium baik yang belum di-irradiasi maupun yang sudah di-irradiasi dengan netron. Tentu saja setiap metoda memiliki kelemahan dan kelebihan. Metoda konvensional, misal: gravimetri sangat mudah dilakukan oleh analis muda karena tidak membutuhkan ketrampilan yang tinggi, akan tetapi metoda ini mempunyai kelemahan kalau dihadapkan pada cuplikan yang sudah ter-irradiasi karena kesukaran

mendapatkan standar yang sesuai untuk dipergunakan sebagai pembanding. Kalau metoda fisis, seperti *Spektrometri*, *Photoemisi Sinar X* sangat membutuhkan analisis yang berpengalaman.

Makalah ini mencoba membandingkan dua metoda yang cukup berbeda pada prinsipnya, tetapi tetap berkaitan satu sama lain dan sering terdapat baik di dalam laboratorium kimia yang sederhana maupun yang modern. Metoda polarographi yang mengandalkan reduksi $U(VI)$ menjadi $U(IV)$ kemudian dengan suatu asumsi, kemudian harga x dihitung, sedangkan metoda spektrofotometri mengandalkan pada analisis jumlah $U(IV)$ dan $U(VI)$ yang terdapat di dalam cuplikan.

II. TATA KERJA

Bahan : Uranium oksida PPNY
Uranium metal NBS
Larutan pendukung yang terdiri atas campuran
 NH_4F , HF (40%), H_2SO_4 , zh_3BO_3 semua Merck dan Air Bebas Mineral PPNY

Alat : 1. Polarografi (*Methrom*)
2. Neraca Analitik (*Metler*)
3. Spektrofotometer UV-Vis 160 Shimadzu

Cara Kerja : 1. Radiasi cuplikan
2. Membuat larutan standar uranium
3. Membuat larutan pendukung
4. Penyiapan cuplikan
5. Pengukuran

Ad.1. Radiasi cuplikan uranium oksida di-irradiasi di teras Reaktor Kartini dan sebagian lagi tidak di-irradiasi digunakan sebagai kontrol perubahan O/U sebelum dan sesudah irradiasi.

Ad.2. Membuat larutan standar dari uranium logam.

Ditimbang berat uranium logam 0,636490 g dimasukkan ke dalam gelas beker 100 ml dan ditambah HNO₃ pekat sebanyak 7 ml, dilarutkan, diuapkan sampai kering. Kemudian ditambahkan H₂SO₄ pekat sebanyak 7 ml dan dipanaskan sampai hampir kering. Setelah itu dilarutkan dengan ABM yang telah dialiri gas nitrogen ditepatkan volumenya menjadi 100 ml.

Ad.3. Membuat larutan pendukung, pelarut dan pengompleks.

Ditimbang NH₄F sebanyak 3,7 g, dimasukkan ke dalam beker polietelin dan ditambahkan HF (40%). Ke dalam gelas beker 1000 ml dimasukkan ABM sebanyak 700 ml kemudian ditambahkan H₂SO₄ pekat 50 ml dan 15 ml H₃BO₃, diaduk sampai semua asam boratnya larut. Ke dalam larutan tersebut ditambahkan campuran NH₄F yang sudah diberi HF 40% dan diaduk lagi sampai semua menjadi homogen. Volume larutan tersebut ditepatkan menjadi 1000 ml dan dialiri gas nitrogen.

Ad.4. Penyiapan cuplikan.

Ditimbang masing-masing cuplikan UO_{2+x} sebanyak ± 15 mg yang belum di-irradiasi, dimasukkan ke dalam gelas beker 100 ml dan ditambahkan 15 ml larutan pendukung, kemudian dipanaskan dengan perlahan-lahan sampai semua cuplikan di atas larut. Akhirnya, volume ditepatkan sampai 25 ml. Hal yang sama dilakukan juga terhadap UO_{2+x} yang telah di-irradiasi, sesudah mengalami pendinginan ± 3 bulan agar radiasinya sama dengan radiasi uranium oksida alam.

Untuk cuplikan yang dianalisis dengan metoda *spektrofotometri* sistem pelarutannya sama saja dengan metoda polarografi, tetapi berat cuplikannya 100 mg. Pengukuran konsentrasi U(VI) dan U(IV) ⁽⁴⁾.

III. HASIL DAN DISKUSI

Hasil analisis O/U cuplikan baik yang sudah maupun yang belum ter-irradiasi ternyata tidak menunjukkan hasil yang berbeda jauh. Hal ini tidak sukar dipahami oleh karena waktu irradiasinya cukup singkat, sehingga hasil fisis yang mungkin mengganggu masih dapat diabaikan sama sekali, bahkan sudah dicoba juga dengan simulasi memakai bahan yang bukan radioaktif sebelum dilakukan

pengukuran terhadap cuplikan ter-irradiasi, hasilnya juga tidak jauh berbeda baik dengan metoda polarografi maupun spektrofotometri

Dari hasil percobaan dapat dilihat hasilnya pada tabel 1 di bawah, hasil analisis O/U dengan metoda polarografi dan spektrofotometri menunjukkan hasil yang cukup menyolok kalau ditinjau dari sudut statistik.

Tabel 1

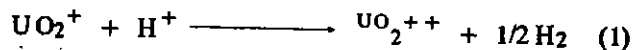
Perbandingan hasil analisis O/U uranium oksida ter-radiasi dan non-irradiasi dengan metoda polarografi dan *spektrofotometri*.

Nama Cuplikan	Waktu Irradiasi (Jam)	Polarografi		Spektrofotometri	
		Sebelum Irradiasi	Sesudah Irradiasi	Sebelum Irradiasi	Sesudah Irradiasi
A	3/4	2,1981	2,1247	2,4812	2,4501
		2,1203	2,1285	2,3623	2,3697
B	2	2,1511	2,1674	2,4410	2,5270
		2,1283	2,1316	2,3604	2,3748
C	3	2,2267	2,2396	2,5062	-
		2,2374	2,2443	2,3780	2,4040
D	3,5	2,1310	2,1149	2,4301	2,4715
		2,1283	2,1310	2,3587	2,3673
E	4	2,1427	2,1362	2,4499	2,4629
		2,1235	2,1380	2,4468	2,3773

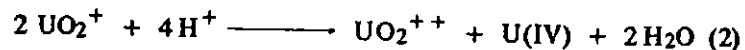
Pada umumnya penentuan harga O/U untuk uranium hiperstokhiometri dilakukan dengan pengukuran jumlah U(VI) dan U(IV), kecuali dengan gravimetri yang hanya mengukur perubahan berat sebelum dan sesudah dipanaskan. Tanpa mengetahui jumlah ion-ion uranium yang menjadi penyusun uranium oksida yang dianalisis.

Seperti diketahui bahwa setiap metoda mempunyai keunggulan dan sekaligus kelemahan. Misalnya dengan metoda polarografi yang hanya mengukur jumlah U(VI) saja tanpa mengetahui jumlah U(IV) yang terdapat di dalam uranium oksida. Metoda ini menggunakan suatu anggapan bahwa cuplikan hanya terdiri atas UO_2 dan UO_3 saja, serta mempunyai kemurnian yang sangat tinggi agar tidak terjadi reduksi unsur-unsur yang lain bersamaan dengan reduksi U(VI) menjadi U(IV) (5). Uranium oksida U_3O_8 sebenarnya adalah senyawa yang bervalensi campuran, sehingga rumusnya dapat dituliskan menjadi $U^{VI} U^{IV}_z O_8$ atau $U_z^{VI} U^{IV} O_{2n+z}$ akan tetapi yang rumus kompatibel dengan rumus umum adalah $U_z^{VI} U^{IV} O_{2n+z}$ dan untuk senyawa yang mengandung larutan berwarna hijau maka mengandung ion U (IV) (2). Ion U (V) belum diakui keberadaannya demikian juga dengan rumus U_2O_5 bukan terdiri atas U(V), tetapi komposisinya terdiri atas campuran ion-ion uranium ber-valensi (IV) dan U(VI) sehingga dapat dituliskan sebagai berikut $U^{IV} U^{VI} O_5$ oleh karena U(V) dianggap tidak stabil maka rumus molekulnya bukan $U_z^V O_5$ (6). Akan tetapi keberadaan U(V) dapat ditunjukkan melalui analisis dengan *spektroskopi* absorpsi optik, metoda ini menunjukkan bahwa untuk harga $x = 0,059$ saja sudah jelas kelihatan mengandung ion U(V), dimana jumlah U(V) semakin naik kalau x semakin besar sedangkan U(IV) semakin kecil (3). Analisis di atas dilakukan dengan tanpa membutuhkan pelarut yang boleh jadi dapat merubah tingkat oksidasi ion uranium ke tingkat oksidasi yang lain sehingga akan membuat kesalahan analisis O/U. Seperti U(V), misalnya sangat tidak stabil di dalam larutan asam, dengan mudah dapat berubah menjadi U(VI) dan atau U(IV) serta U(VI) tergantung pada asam sekelilingnya.

Reaksinya adalah sebagai berikut:



dan



dari reaksi di atas jelaslah bahwa kandungan U(V) akan mempengaruhi jumlah U(VI) dan U(IV) di dalam larutan. Idealnya selama pelarutan tidak terjadi reaksi oksidasi maupun reduksi ion uranium sehingga pengukuran U(IV) dan U(VI) akhirnya akan memberikan harga O/U yang sebenarnya baik dengan metoda polarografi maupun spektrofotometri. Analisis O/U dengan metoda polarografi yang didasarkan pada perubahan U(VI) menjadi U(IV) terjadi pada

elektroda tetes Hg. Dengan menggunakan standar adisi maka jumlah U(VI) di dalam uranium oksida dapat ditentukan,

$$\text{kemudian dengan rumus empiris dihitung harga } x = \frac{U(VI)}{88,14 - 0,0593 U(VI)}$$

metoda polarografi menggunakan suatu anggapan yang menyatakan bahwa U(VI) dan U(IV) saja yang ada di dalam padatan uranium oksida dan tidak mungkin terjadi perubahan selama pelarutan dilakukan. Boleh jadi diharapkan tidak terjadi perubahan U(IV) menjadi U(VI) selama pelarutan akan tetapi bagaimana dengan U(V) yang dapat berubah seperti reaksi 1 dan 2 di atas? Inilah salah satu kelemahan analisis yang memakai sistem basah (*wet chemistry*) dan tidak menganggap bahwa U(V) akan mempengaruhi hasil analisis O/U. Di lain pihak metoda spektrofotometri mengukur jumlah U(IV) dan U(VI) yang terdapat di dalam larutan. Metoda ini sudah lebih maju dibandingkan metoda polarografi, karena keterlibatan jumlah U(IV) di dalam perhitungan diikutsertakan.

$$\text{Rumus yang dipakai untuk menghitung harga } x = \frac{U(VI)}{U(VI) + U(IV)}$$

Proses pelarutan uranium oksida dengan anggapan bahwa tidak terjadi peristiwa reduksi maupun oksidasi oleh asam yang digunakan sebagai pelarut maupun pendukung sebenarnya kurang tepat. Oleh karena kekurangstabilan U(V) di dalam larutan asam, Keberadaannya sudah jelas di dalam uranium oksida hyperstokhiometri, dapat mengikuti reaksi 1 atau 2. Dengan mengikutsertakan pertimbangan reaksi 1 dan 2 di atas dapat diterangkan perbedaan hasil analisis O/U dengan metoda polarografi dan *spektrofotometri*.

Pengukuran O/U dengan polarografi digunakan rumus umum yang kompatibel UO_{2+x} untuk menerangkan komposisi uranium oksida serta besarnya harga O/U. Rumus tersebut adalah $U_{n-z}^{IV} U_z^{VI} O_{2n+z}$ di mana dengan anggapan bahwa uranium oksida hanya terdiri atas U(IV) dan U(VI) saja dan dapat diharapkan tidak terjadi reaksi oksidasi maupun reduksi selama proses pelarutan, sehingga U(VI) sebelum dan sesudah pelarutan akan tetap sama. Perbedaan hasil analisis antara metoda polarografi yang cenderung lebih rendah daripada *spektrofotometri* dapat diterangkan dengan menganggap bahwa metoda polarografi mengikuti rumus kimia $U_{n-z}^{IV} U_z^{VI} O_{2n+z}$ sedangkan *spektrofotografi* tidak. Hasil analisis U(VI) dengan metoda polarografi lebih kecil daripada *spektrofotometri* karena U(V) tidak memberikan kontribusinya. Untuk menerangkan mengapa jumlah U(VI) hasil analisis dengan metoda spektrofotometri jauh lebih banyak daripada polarografi maka rumus yang