



ID0200113

## PENENTUAN UNSUR-UNSUR TAKMURNIAN DI DALAM ZIRKONIUM OKSIDA DENGAN METODE SPEKTROGRAFI EMISI

Sahat Simbolon, Busron Masduki, Aryadi  
Pusat Penelitian Pengembangan Teknologi Maju-BATAN

### ABSTRAK

PENENTUAN UNSUR-UNSUR TAKMURNIAN DI DALAM ZIRKONIUM DENGAN METODA SPEKTROGRAFI EMISI. Telah dilakukan analisis unsur B, Cd, Si dan Cr di dalam zirkonium oksida. Zirkonium oksida dibuat dari hasil pengendapan larutan zirkonium dengan asam oksalat dan kalsinasi pada suhu 900°C selama 4 jam. Senyawa AgCl sebanyak 10% digunakan sebagai pengemban sulingan dan filter 7 tingkat digunakan untuk mereduksi densitas spektra unsur takmurnian yang tebal. Didapatkan konsentrasi B antara 3,80-7,44 ppm; Cd lebih kecil daripada 0,5 ppm; Si antara 74,38-150,33. ppm sedangkan Cr antara 19,90-45,76 ppm.

### ABSTRACT

*DETERMINATION OF IMPURITIES IN ZIRCONIUM BY EMISSION SPECTROGRAPHY METHOD. Analysis of B, Cd, Si and Cr elements in zirconium oxide was carried out. Zirconium oxide was made by precipitating zirconium solution with oxalic acid and calcination was at temperature 900°C for four hours. Silver chloride compound as much as 10% was used as a distillation carrier and 7 step filtration was used to reduce the impurities element spectra having high density. It was found that B concentration is between 3.80 and 7.44 ppm, Cd less than 0.5 ppm, Si between 74.38-150.33 ppm and Cr between 19.90-45.76 ppm.*

### PENDAHULUAN

Zirkonium adalah logam yang banyak digunakan sebagai kelongsong bahan bakar nuklir di dalam reaktor nuklir, karena zirkonium mempunyai sifat tahan panas, tampang lintang serapan neutron kecil dan tidak mudah terkorosi di dalam reaktor nuklir. Logam zirkonium yang digunakan sebagai kelongsong nuklir harus bebas dari unsur-unsur yang mempunyai tampang lintang serapan neutron besar, seperti unsur boron dan kadmium<sup>(4,5)</sup>.

Beberapa metoda analisis telah dilakukan untuk menganalisis unsur takmurnian di dalam zirkonium, akan tetapi kurang memuaskan karena harus melalui isolasi matriks dari unsur takmurnian kemudian baru dilakukan analisis<sup>(3)</sup>. Metode spektrografi emisi dapat melakukan analisis unsur takmurnian di dalam matriks zirkonium tanpa melakukan isolasi matriks dari unsur takmurniannya.

Senyawa zirkonium oksida lebih stabil terhadap panas dan zirkonium yang mengandung unsur tak murni standar dalam bentuk oksida lebih mudah dipreparasi daripada dalam bentuk senyawa lainnya, maka semua senyawa zirkonium yang akan dianalisis harus dalam bentuk oksida. Logam zirkoniumpun harus diubah terlebih dahulu menjadi zirkonium oksida, kemudian

dianalisis unsur takmurniannya. Senyawa zirkonium oksida memang lebih stabil terhadap panas kalau dibandingkan dengan senyawa zirkonium oksalat, sulfat ataupun dalam bentuk logam. Oleh karena itu senyawa-senyawa tersebut tidak pernah digunakan sebagai matriks zirkonium untuk analisis unsur takmurnian di dalam zirkonium.

Senyawa zirkonium oksida dapat dibentuk dengan beberapa cara, misalnya hasil reaksi antara ion zirkonium dengan ammonium hidroksida atau asam oksalat kemudian dipanaskan. Metoda pembuatan zirkonium oksida di dalam analisis ini sangat penting sekali diperhatikan karena analisis dilakukan dengan sistim eksitasi pada suhu 900 °C. Kalau di dalam matriks zirkonium oksida yang dibuat terjadi suatu reaksi kimia ataupun perubahan fisis selama eksitasi, maka intensitas unsur takmurnian di dalam cuplikan akan mengalami perubahan juga. Perubahan yang mungkin akan terjadi baik kimia ataupun fisis selama eksitasi sebaiknya dihindari dengan membuat zirkonium oksida yang stabil terhadap panas pada suhu tinggi.

Makalah ini akan membicarakan kestabilan matriks zirkonium oksida yang berasal dari zirkonium hidroksida dan atau zirkonium oksalat serta analisis unsur-unsur takmurnian di dalam zirkonium dengan melalui pemanasan zirkonium oksalat dengan metode spektrografi emisi.

**TATA KERJA DAN PERCOBAAN****A. BAHAN**

1.  $ZrOCl_2$ , Asain Oksalat Amonium Hidrosida (Merck)
2.  $ZrO_2$  Spex Industries
3. Sepuluh cuplikan dari PPNY
4. Pengembang AgCl (Spex Industries)
5. Elektroda Grafit: Anoda: 9161 208-15614 Katoda: L4026 AGKSP
6. Emulsi plat fotografi Kodak SA No 1 9 x 24 cm
7. Pencuci plat fotografi
  - Developer Kodax D 19 B
  - Fixer Kodak F 5

**B. PERALATAN**

1. Termogravimetri analisis (SETARAM)
2. Spektrograf Emisi Jarell Ash type 3,4meter
3. Densitometer Jarell Ash type 21-330
4. Mortar agat
5. Cawan Platina, Timbangan analitik
6. Pelubang (Venter) dan Pinset

**C. CARA KERJA**

1. Pembuatan  $ZrO_2$  dari  $ZrOCl_2$

Pembuatan zirkonium oksida dari  $ZrOCl_2$  direaksikan dengan ammonium hidroksida atau asam oksalat, maka akan terbentuk endapan zirkonium hidroksida atau zirkonium oksalat kemudian endapan dipanaskan sampai  $900^\circ C$ , maka akan terbentuk zirkonium oksida.

2. Penyediaan Standar

Standar  $ZrO_2$  (Spex Industries) tambah beberapa unsur takmurnian (sesuai dengan unsur yang dianalisis) dan 10% AgCl yang bertindak sebagai pengembang sulingan.

3. Penyediaan Cuplikan

Semua cuplikan dilarutkan di dalam asam klorida kemudian ditambahkan asam oksalat sampai terjadi endapan, kemudian dipanaskan sampai suhu  $900^\circ C$  selama 4 jam. Hasil dari pemanasan tersebut kemudian dicampur dengan 10% berat pengembang sulingan (AgCl) seperti pada standar di atas.

4. Penyediaan bahan untuk eksitasi

Semua standar dengan berbagai variasi konsentrasi serta cuplikannya

ditimbang masing-masing 100 mg dan dimasukkan ke dalam elektroda grafit kemudian dilubangi dengan venter (pelubang).

5. Kondisi eksitasi

Untuk ekstasi standar dan cuplikan dilakukan bersama-sama dalam satu plat film dengan kondisi eksitasi sebagai berikut:

Daerah panjang gelombang: 2200 A – 3400 A

Anis	: 10,5 Amper
Tinggi Spektra	: 7 mm
Lebar celah	: $15 \times 10^{-6} m$
Sumber eksitasi	: DC Arc
Waktu Eksitasi	: 45 detik
Pre burn	: 0 detik
Jarak anoda dan katoda	: 4 nun
Filter	: 7 tingkat

6. Pencucian plat film

Untuk dapat melihat spektra hasil eksitasi secara visual, maka plat film harus dicuci terlebih dahulu dengan cara sebagai berikut :

Direndam dalam developer sambil digoyang selama 3 menit

Dicuci dengan air selama 30 detik

Dimasukkan ke dalam fixer sambil digoyang selama 5 menit

Dibilas dengan air yang mengalir.

Semua perlakuan di atas dilakukan di dalam kamar gelap.

7. Garis spektra unsur-unsur pengotor

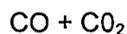
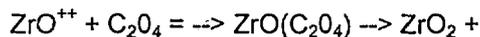
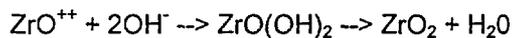
zirkonium oksida dianalisis secara kualitatif berdasarkan spektra kalibrasi "Master Plate" unsur Fe pada panjang gelombang 2200A-3400A. Sedangkan analisis kuantitatifnya, berdasarkan atas pengukuran densitas garis spektra yang diukur dengan densitometer. Intensitas unsur-unsur yang dianalisis dihitung dengan membandingkan jumlah sinar yang masuk melalui garis spektra, kemudian diukur jaraknya dari spektra standar internal. Perbedaan kehitaman antara unsur teranalisis dengan unsur spektra standar internal dibuat melalui penggal kedua spektra yang terdapat pada plat film. Penggal spektra dibuat dengan memakai filter

yang ketebalannya bertingkat-tingkat, sehingga garis spektra setiap unsur pada plat film juga bertingkat-tingkat 2 kali untuk yang saling berdekatan.

Pembuatan kurva kehitaman film atau densitas didasarkan atas definisi Keiser yaitu  $D_k = \frac{1}{2} \log (1/T^2 - 1/T)$

## HASIL DAN BAHASAN

Zirkonium oksida dapat dibuat dari hasil reaksi antara ion zirkonium dengan ammonium hidroksida ataupun dengan asam oksalat. Endapan zirkonium hidroksida ataupun zirkonium oksalat yang diperoleh kemudian dipanaskan maka terbentuklah zirkonium oksida. Reaksi pembentukan zirkonium oksida seperti berikut ini

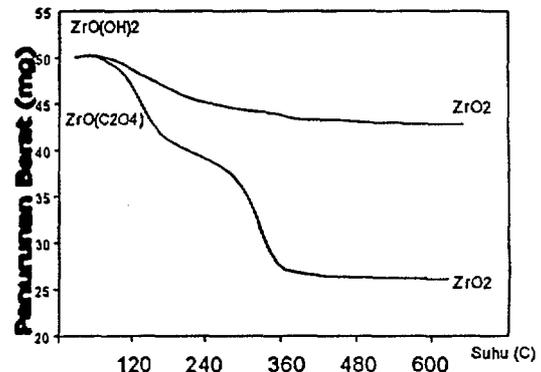


Pemanasan endapan yang diperoleh cukup pada suhu 600 °C, zirkonium hidroksida menghasilkan satu puncak DTA sedangkan zirkonium oksalat menghasilkan dua puncak DTA. Perubahan berat endapan  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  dan  $\text{ZrO}(\text{C}_2\text{O}_4)$  setelah pemanasan akhirnya menjadi senyawa zirkonium oksida  $\text{ZrO}_2$ . Akan tetapi zirkonium oksida yang didapatkan mempunyai perbedaan dalam hal stabilitas terhadap panas. Hasil analisis kurva termogravimetri dari masing-masing endapan  $\text{ZrO}(\text{C}_2\text{O}_4)$  dan  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  terlihat dengan jelas bahwa  $\text{ZrO}(\text{C}_2\text{O}_4)$  mengalami perubahan berat yang cukup mencolok sementara itu perubahan  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  kurang begitu mencolok, seperti terlihat pada gambar 1.

Perubahan berat endapan  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  di atas suhu 600 °C masih terus berlangsung sedangkan perubahan endapan  $\text{ZrO}(\text{C}_2\text{O}_4)$  sudah tidak terjadi lagi. Perubahan berat endapan  $\text{ZrO}(\text{C}_2\text{O}_4)$  menjadi zirkonium oksida  $\text{ZrO}_2$  hasilnya lebih stabil terhadap panas pada suhu eksitasi dibandingkan dengan  $\text{ZrO}_2$  hasil pemanasan  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ . Oleh karena itu senyawa zirkonium yang akan dianalisis unsur-unsur takmurniannya harus dibuat menjadi  $\text{ZrO}_2$  melalui jalur pengendapan asam oksalat.

Meskipun zirkonium oksida dibuat cukup dengan pemanasan senyawa  $\text{ZrO}(\text{C}_2\text{O}_4)$  sampai 600°C, akan tetapi senyawa unsur takmurniannya belum membentuk oksida pada suhu tersebut.

Unsur takmurniannya yang terdapat di dalam senyawa zirkonium akan membentuk senyawa oksida umumnya pada suhu 900 °C, sehingga semua unsur di dalam zirkonium dalam bentuk oksidanya.



Gambar 1. Perubahan berat endapan  $\text{ZrO}(\text{C}_2\text{O}_4)$  dan  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  menjadi  $\text{ZrO}_2$

Reaksi eksitasi unsur takmurnian memang berlangsung pada suhu 900 °C, oleh karena itu baik matriks  $\text{ZrO}_2$  maupun unsur takmurnian diharapkan tidak mengalami reaksi kimia lagi pada suhu tersebut dan hanya unsur takmurnian di dalam zirkonium diharapkan yang mengalami eksitasi. Kalau matriks  $\text{ZrO}_2$  mengalami reaksi kimia pada suhu eksitasi unsur takmurnian, maka intensitas unsur takmurniannya di dalam zirkonium oksida yang mempunyai potensi labil tidak semakin labil karena perubahan matriks  $\text{ZrO}_2$ .

Untuk menganalisis unsur takmurnian di dalam matriks zirkonium oksida perlu dibuat terlebih dahulu kurva kalibrasinya, karena metode yang digunakan adalah metode perbandingan. Metode ini membandingkan intensitas suatu unsur takmurnian di dalam matriks yang sama yaitu  $\text{ZrO}_2$ . Beberapa unsur takmurnian yang dianalisis adalah B, Cd, Si, dan Cr, masing-masing pada panjang gelombang 2497 Å, 2288 Å, 2507 Å dan 2677 Å. Keempat unsur takmurnian masing-masing dibuat kurva kalibrasinya dengan mencampurkannya masing-masing oksida unsur takmurnian pada matriks  $\text{ZrO}_2$  di dalam standar dan cuplikan akan mengalami perlakuan yang sama. Sementara itu setiap unsur takmurnian mengalami eksitasi sesuai dengan magnitudo masing-masing unsur takmurnian di dalam cuplikan zirkonium oksida. Dengan membandingkan intensitas standar yang sudah disiapkan sebelum dengan intensitas cuplikannya, maka

konsentrasi unsur takmurnian di dalam cuplikan dapat dilakukan.

Peristiwa eksitasi yang terjadi di dalam elektroda sewaktu pembakaran dengan DC Arc sangat kompleks, matriks  $ZrO_2$  yang sangat dominan magnitudonya sebagian besar akan menghasilkan spektra yang cukup banyak. Pada daerah tertentu spektra latarnya cukup tinggi baik berasal dari matriks maupun dari elektroda grafit, sehingga pemilihan spektra unsur takmurnian harus disesuaikan dengan tinggi rendahnya spektra latar. Disamping itu reaksi antara karbon dari elektroda dan gas nitrogen dari udara membentuk pita CN (*CN band*) pada panjang gelombang 3000 A-4200 A akan menghasilkan pita CN yang hitam sekali. Semua spektra unsur takmurnian yang panjang gelombangnya pada pita CN tidak dapat dianalisis, karena pita CN sangat hitam sekali. Untuk menghindari pita CN dapat dilakukan dengan mengalirkan gas inert seperti gas argon, helium selama eksitasi dilakukan. Akan tetapi pemakaian gas argon dan helium cukup mahal, lagi pula hasil reaksi pita CN tidak dapat dihindari secara sempurna, karena jumlah gas nitrogen di dalam udara cukup banyak. Oleh karena itu untuk menghindari pita CN, maka panjang gelombang unsur takmurnian lainnya yang dianalisis pada panjang gelombang tertentu, tentu saja dengan segala konsekuensinya. Panjang gelombang unsur takmurnian tersebut sangat rendah atau cukup rendah intensitasnya. Beberapa spektra unsur takmurnian mempunyai panjang gelombang yang intensitasnya tinggi tetapi terdapat dalam daerah pita CN sehingga tidak mungkin digunakan. Oleh karena itu analisis unsur takmurnian harus menggunakan panjang gelombang yang jauh dari pita CN.

Seperti diketahui bahwa konsentrasi unsur takmurnian di dalam cuplikan sedemikian kecil magnitudonya, maka sebelum dilakukan eksitasi perlu ditambahkan senyawa AgCl 10 0/o, senyawa ini cukup baik untuk mengemban (*carrier*) unsur-unsur takmurnian sehingga magnitudo unsur takmurnian yang mengalami eksitasi cukup banyak. Tanpa penambahan senyawa AgCl, maka magnitudo unsur takmurnian yang mengalami eksitasi tidak cukup banyak akibatnya spektra unsur takmurnian yang terdapat oleh plat film tidak berbeda secara mencolok dibandingkan dengan spektra latar. Semakin besar magnitudo unsur takmurnian yang mengalami eksitasi, maka semakin

tinggi pula tingkat akurasi analisisnya. Keberadaan senyawa AgCl selama eksitasi berfungsi menaikkan jumlah unsur takmurnian yang mengalami eksitasi dan juga menekan spektra pita zirkonium oksida yang sebagian juga mengalami eksitasi dan menjadi spektra latar. Oleh karena spektra latar akan mengurangi intensitas unsur takmurnian, maka banyak isaha yang sudah dilakukan untuk menguranginya. Kelebihan senyawa AgCl yang dicampur dengan zirkonium oksida yang mengandung unsur takmurnian tidak mengalami reaksi kimia baik dengan matriks maupun unsur takmurniannya, hanya saja spektra latar yang seharusnya ditekan oleh AgCl sebagai pengemban tidak sebaik pengemban  $Ga_2O_3$ <sup>(1,2)</sup> akan tetapi pengemban  $Ga_2O_3$  dapat mengalami reaksi kimia dengan matriksnya pada suhu yang cukup tinggi. Akibatnya ketidakstabilan intensitas unsur takmurnian menjadi agak terganggu, tentu saja membawa akibat pada eksitasi unsur takmurnian terutama pada konsentrasi yang cukup rendah.

Konsentrasi paling rendah sesuatu unsur takmurnian dibuat tidak sama, akan tetapi tergantung pada sensitifitas masing-masing unsur takmurnian di dalam cuplikan zirkonium oksida. Semakin sensitif sesuatu unsur takmurnian yang dapat dianalisis semakin rendah konsentrasi awal sesuatu unsur takmurnian sewaktu membuat kurva kalibrasi. Transmittansi spektranya mudah mencapai titik jenuh atau *out of scale*, sebaiknya kalau sesuatu unsur takmurnian relatif kurang sensitif, maka magnitudo unsur takmurniannya harus relatif tinggi, agar dicapai transmittansi yang mempunyai kesalahan kecil. Oleh karena itu konsentrasi awal untuk unsur yang relatif sensitif seperti B, Cd dan Si dimulai masing-masing 0,5; 0,5 dan 0,2 ppm, sedangkan untuk unsur Cr dimulai dari 5 ppm. Kalau sesuatu cuplikan mengandung cukup besar magnitudo unsur takmurnian yang relatif sensitif, maka terpaksa dilakukan pengenceran secara padat. Tentu saja pengenceran secara padat mengakibatkan kesalahan pencampuran yang lebih besar daripada pengenceran secara larutan, akibatnya metode ini kurang akurat untuk cuplikan yang mempunyai konsentrasi besar. Disamping itu diperlukan percobaan pendahuluan agar dapat mengira-ira konsentrasi unsur takmurnian di dalam cuplikan zirkonium oksida. Pekerjaan seperti ini perlu dihindari karena bahan-bahan yang

dipakai cukup mahal dan sukar di dapat di pasar.

Pemakaian filter bertingkat dapat mengeliminir pekerjaan percobaan pendahuluan. Densitas suatu cuplikan yang cukup tebal dapat direduksi dengan memakai filter yang lebih tebal, sehingga densitasnya masuk ke dalam kisaran konsentrasi kurva kalibrasi unsur takmurnian yang dibuat. Sebagai gambaran di bawah ini analisis beberapa cuplikan yang konsentrasinya di dalam zirkonium oksida termasuk cukup besar.

**Tabel 1.** Hasil analisis boron, silikon, kadmium dan krom di dalam zirkonium oksida

No Cuplikan	B (ppm)	Cd (ppm)	Si (ppm)	Cr (ppm)
1	3,80	-	74,38	19,90
2	3,26	-	27,55	23,25
3	5,18	-	150,3	45,78
4	5,66	-	3	28,44
5	3,72	-	43,56	*
6	4,85	-	40,93	29,22
7	1,22	-	44,66	21,68
8	2,73	-	*	18,55
9	3,51	-	41,71	21,40
10	7,44	-	90,12	29,86
			*	

- Konsentrasi cuplikan lebih rendah daripada kurva kalibrasi

\* Konsentrasi cuplikan lebih tinggi daripada kurva kalibrasi

Cuplikan zirkonium oksida di atas sudah tidak mengandung unsur takmurnian kadmium lagi, akan tetapi cuplikan no 7 dan no 10 masih mengandung Si yang relatif besar sedang cuplikan no 5 mengandung krom yang cukup besar. Kedua kurva kalibrasi yang digunakan untuk analisis Si dan Cr lebih rendah konsentrasinya daripada konsentrasi standar yang paling tinggi. Oleh karena itu kedua unsur takmurnian dalam zirkonium oksida pada cuplikan no 5, 7 dan 10 tidak teranalisis dengan baik.

## SIMPULAN

1. Zirkonium oksida sebagai matriks dibuat melalui pengendapan oksalat dan dipanaskan sampai 900 °C, membuat semua unsur matriks dan unsur

takmurnian masing-masing dalam bentuk oksida.

2. Pemakaian pengemban AgCl cukup sesuai karena konsentrasi unsur-unsur takmurnian di dalam zirkonium oksida relatif tinggi.
3. Pemakaian filter bertingkat sangat berguna karena konsentrasi unsur takmurnian relatif tinggi dan pemakaian pengemban AgCl yang relatif banyak di dalam cuplikan zirkonium oksida.
4. Di dalam matriks zirkonium oksida analisis unsur takmurnian B lebih sensitif dibandingkan dengan Cd dan Si sedangkan Cr paling tinggi sensitif.

## PUSTAKA

- [1]. AHRENS, L.H and TAYLOR, S.R, *Spectrochemical Analysis*, Second Edition, Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1996
- [2]. SLAVIN, Morris; *Emission Spectrochemical Analysis*, Robert E. Krieger Publishing Company, Huntington, New York, 1978.
- [3]. PINTA, M; *Detection and Determination of Trace Elements*, (Translated from French by Miriam Bivas). Ann Arbor Science Publishing Inc Sixth Edition (1975)
- [4]. JACOBS, R-M and LANDIS, F.P; *Suggested Method for Spectrochemical Analysis for zirconium by the silver chloride Carrier D-C Arc Techniques*. Methods for Emission Spectrochemical Analysis (ASTM Fifth Edition 1968)
- [5]. ZAIDEL, A.N et al, *Emission Spectrum Analysis of Atomic Materials* (Book 1 and 2, Translated from a publication of the State Publishing House of Physicomathematical Literature, Moscow, U.S.S.R-, (1960) United States Atomic Energy Commission. (Division Of Technical Information).

## TANYA JAWAB

Yunanto

- Mengapa kelongsong bahan bakar nuklir tidak boleh mengandung B dan Cd ?
- Bagaimana cara untuk mengurangi unsur B dan Cd pada Z ?
- Selain dengan spektrografi emisi apa ada cara lain ?

## Sahat Simbolon

- Boron, Cd mempunyai tampang lintang serapan neutron yang besar, sehingga kalau di dalam kelongsong nuklir ada B dan Cd yang cukup besar, maka reaksi inti antara uranium dengan neutron akan menjadi berkurang.
- B dan Cd di dalam zirkonium dapat dikurangi dengan melakukan ekstraksi kembali.
- Ada beberapa cara untuk analisis B dan Cd di dalam zirkonium, misalnya dengan metriks ICP akan tetapi cuplikan dan standarnya harus dalam bentuk cair.

## Erik Johneri

- $ZrO_2$  yang dihasilkan dari hasil kalsinasi apakah sudah bebas dari Cl dan atau NaOH ?
- Berapa kandungan Hf dalam sampel ( $ZrO_2$ ) karena tentunya Hf ini sangat berpengaruh dalam analisa-analisa selanjutnya kalau dilihat dari hasil spektr yang ditampilkan kandungan Hfnya tidak muncul sepertinya lebih besar dari kandungan Si ?

- Apa tidak sebaiknya sebelum dilakukan analisa/pengujian yang lain, Hfnya di kecilkan dari  $ZrO_2$  yang diperoleh dari hasil proses kalsinasi (kimia) dan pasir zirkon ?

## Sahat Simbolon

- Selama kalsinasi dilakukan unsur Cl akan keluar sehingga senyawa  $ZrO_2$  sudah bebas cl, sementara itu senyawa NaOH akan berubah menjadi  $Na_2O$  atau semua logam dalam bentuk oksida.
- Hf (Hafnium) tidak dianalisis dalam percobaan ini, pengaruh Hf di dalam cuplikan dan standart dibuat sama dengan cara treatment (perlakuan) cuplikan dan standart sama. Sehingga kalau di dalam cuplikan akan menerima pengaruh yang sama.
- Analisis Hf memang berbeda dengan analisis B, Cd Si dan Ca, karena panjang gelombangnya juga agak jauh berbeda.