

## ANALISIS URANIUM DAN THORIUM DALAM LIMBAH RADIOAKTIF DARI PROSES DAUR BAHAN BAKAR NUKLIR

Gunandjar

Pusat Teknologi Limbah Radioaktif - BATAN

### ABSTRAK

**ANALISIS URANIUM DAN THORIUM DALAM LIMBAH RADIOAKTIF DARI PROSES DAUR BAHAN BAKAR NUKLIR.** Dilakukan pengkajian metode analisis uranium dan thorium dalam limbah radioaktif dari proses daur bahan bakar nuklir. Metode analisis uranium dan thorium dalam pengkajian ini adalah terdiri dari metode Titrimetri, Spektrofotometri UV-VIS, Fluorimetri, HPLC, polarografi, Spektrografi Emisi, XRF, AAS, Spektrometri Alfa, dan Spektrometri Massa. Dari pengkajian ini dapat disimpulkan bahwa untuk analisis uranium dan thorium untuk konsentrasi rendah menggunakan metode Spektrofotometri UV-VIS lebih baik daripada metode Titrimetri. Sedang untuk analisis uranium dan thorium konsentrasi sangat rendah sampai ppb ( $10^{-9}$  bagian) dapat digunakan dengan metode Analisis Aktivasi Neutron (AAN), Spektrometri Alfa, dan Spektrometri Massa. Laser Fluorimetri adalah metode yang terbaik untuk analisis uranium tingkat sangat rendah. Metode Spektrometri Alfa dan ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) untuk analisis kandungan isotop uranium dan thorium adalah sangat memadai dari aspek ketelitian maupun ketepatan analisis. Perbandingan metode ICP-MS dan Spektrometri Alfa menunjukkan bahwa kedua metode tersebut mempunyai kemampuan untuk menentukan isotop uranium dan thorium dalam cuplikan limbah dengan hasil yang sangat bagus, tetapi metode ICP-MS memerlukan waktu analisis lebih cepat dan biayanya lebih murah. Metode AAN juga dapat digunakan untuk analisis isotop uranium and thorium, tetapi metode ini memerlukan fasilitas reaktor dan waktu analisis sangat lama.

**Kata kunci :** Uranium, Thorium, Limbah radioaktif pemancar alfa, Daur bahan bakar nuklir.

### ABSTRACT

*ANALYSIS OF URANIUM AND THORIUM IN RADIOACTIVE WASTES FROM NUCLEAR FUEL CYCLE PROCESS. The assessment of analysis method for uranium and thorium in radioactive wastes generated from nuclear fuel cycle process have been carried out. The uranium and thorium analysis methods in the assessment are consist of Titrimetry, UV-VIS Spectrophotometry, Fluorimetry, HPLC, Polarography, Emission Spectrography, XRF, AAS, Alpha Spectrometry and Mass Spectrometry methods. From the assessment can be concluded that the analysis methods of uranium and thorium content in radioactive waste for low concentration level using UV-VIS Spectrometry is better than Titrimetry method. While for very low concentration level in part per billion (ppb) can be used by Neutron Activation Analysis (NAA), Alpha Spectrometry and Mass Spectrometry. Laser Fluorimetry is the best method of uranium analysis for very low concentration level. Alpha Spectrometry and ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) methods for isotopic analysis are favourable in the precision and accuracy aspects. Comparison of the ICP-MS and Alpha Spectrometry methods shows that the both of methods have capability to determining of uranium and thorium isotopes content in the waste samples with results comparable very well, but the time of its analysis using ICP-MS method is faster than the Alpha Spectrometry, and also the cost of analysis for ICP-MS method is cheaper. NAA method can also be used to analyze the uranium and thorium isotopes, but this method needs the reactor facility and also the time of its analysis is very long.*

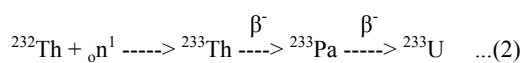
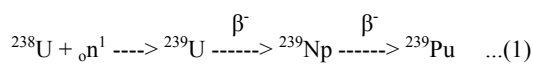
**Key words :** Uranium, Thorium, Alpha Bearing Radioactive Waste, Nuclear fuel cycle.

### PENDAHULUAN

Perkembangan Pembangkit Listrik Tenaga Nuklir (PLTN) di dunia saat ini meningkat cukup berarti karena negara-negara di dunia melihat nuklir sebagai satu-satunya solusi untuk memenuhi kebutuhan listrik, dengan pertimbangan PLTN adalah pembangkit energi yang ramah lingkungan, dan terbatasnya energi fosil yang semakin terkuras yang dalam waktu tidak lama akan habis. Dari data IAEA (Mei 2005), jumlah PLTN di dunia meningkat dari 431 PLTN

pada tahun 1997 (dari 31 negara), menjadi 440 PLTN pada tahun 2005 dengan total kapasitas terpasang sebesar 366.821 GWe (16 % kebutuhan listrik dunia) dan sedang dalam konstruksi 25 PLTN (19,9 GWe). Perkembangan terakhir data IAEA tahun 2007 meningkat lagi menjadi 442 PLTN dan diperkirakan perencanaan pembangunan PLTN sampai tahun 2030 ada 124 PLTN baru, sehingga pada tahun 2030 diperkirakan lebih dari 566 PLTN<sup>[1]</sup>.

Laju pembangunan PLTN yang semakin meningkat tersebut, berarti akan meningkatkan juga jumlah permintaan bahan bakar nuklir. Uranium (U) adalah merupakan bahan bakar nuklir konvensional yang sudah digunakan selama ini. Meningkatnya jumlah permintaan uranium dan dengan penggunaan yang terus menerus dalam jangka panjang akan mengakibatkan menipisnya persediaan bahan uranium. Masalah persediaan bahan nuklir, sebenarnya tidak terbatas pada bagaimana penyediaan uranium, tetapi bagaimana mengupayakan penyediaan bahan fisil (bahan dapat belah). Dalam teknologi nuklir dikenal ada tiga jenis bahan fisil, yaitu  $^{233}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  dan  $^{239}\text{Pu}$ . Diantara ketiga bahan tersebut, hanya  $^{235}\text{U}$  yang terdapat di alam dan dalam jumlah kecil (U-alam mengandung hanya 0,720%  $^{235}\text{U}$ , sisanya 99,275%  $^{238}\text{U}$  dan 0,005%  $^{234}\text{U}$ ). Sedangkan bahan fisil  $^{239}\text{Pu}$  dan  $^{233}\text{U}$  merupakan hasil penyerapan neutron oleh bahan fertil (bahan dapat biak) dari  $^{238}\text{U}$  dan  $^{232}\text{Th}$  dalam reaktor, dengan reaksi <sup>[2]</sup> :



Dalam studi yang telah dilakukan, diperkirakan bahwa jika semua persediaan U-alam dapat dikonversikan menjadi bahan fisil didasarkan pada pemakaian reaktor jenis pembiak, maka bahan bakar nuklir akan meningkat 100 kali dibandingkan sebelumnya. Kelimpahan thorium (Th) dalam kerak bumi diperkirakan 3 kali kelimpahan uranium di alam <sup>[3]</sup>. Secara kuantitatif kandungan Th dalam kerak bumi sekitar 12 ppm, sedang kandungan U hanya sekitar 4 ppm <sup>[2]</sup>. Hal ini berarti jika semua Th-alam bisa dikonversikan menjadi bahan fisil maka persediaan bahan bakar nuklir akan meningkat menjadi 300 kali.

Kegiatan daur bahan bakar nuklir (DBBN) khususnya ujung depan DBBN adalah proses penyediaan bahan bakar sebelum dimasukkan dalam reaktor, yang meliputi proses eksplorasi bahan nuklir, penambangan, pengolahan menjadi konsentrat, pemurnian, pengkayaan, konversi, dan fabrikasi bahan bakar nuklir. Kemudian ujung belakang DBBN yang melibatkan proses olah-ulang bahan bakar bekas. Proses ujung depan DBBN jalur

thorium relatif sama dengan jalur uranium, hanya saja dalam jalur thorium tidak memerlukan pengkayaan. Pada fabrikasi bahan bakar, Th dicampurkan atau sebagai selimut bahan bakar dari U untuk membuat bahan bakar baru  $^{233}\text{U}$  (bahan bakar nuklir masa depan). Proses pemanfaatan U dan Th pada ujung depan DBBN akan menimbulkan limbah terutama limbah yang mengandung U dan Th yang keduanya merupakan pemancar alfa dan berumur sangat panjang. Umur paroh  $^{238}\text{U}$  adalah  $4,5 \cdot 10^9$  tahun,  $^{235}\text{U}$  adalah  $6,8 \cdot 10^8$  tahun, dan  $^{232}\text{Th}$  adalah  $1,4 \cdot 10^{10}$  tahun <sup>[4]</sup>. Sedang pada ujung belakang DBBN ditimbulkan pula limbah yang mengandung U dan Th (juga Pu) dari proses olah-ulang bahan bakar bekas. Limbah-limbah tersebut harus dilakukan pengelolaan sesuai dengan standar keselamatan yang berlaku melalui proses pengolahan sampai menjadi kemasan limbah yang siap disimpan dalam fasilitas penyimpanan sementara maupun dalam fasilitas penyimpanan lestari. Sebelum dilakukan pengolahan, perlu dilakukan analisis kandungan U dan Th dalam limbah. Data kandungan U dan Th dalam limbah sangat menentukan teknologi pengolahan yang akan digunakan.. Data hasil analisis U dan Th tersebut juga sangat penting untuk keperluan *safeguards* bahan nuklir untuk memenuhi sistem pertanggung-jawaban dan pengendalian bahan nuklir <sup>[5]</sup>. Selain itu penting pula sebagai data awal untuk mendukung pemantauan dan evaluasi keselamatan dalam pengelolaan limbah radioaktif umur panjang sebagai upaya menjamin keselamatan lingkungan baik untuk generasi sekarang maupun yang akan datang.

Untuk maksud tersebut di atas, maka dalam makalah ini dilakukan pengkajian metode analisis U dan Th dalam limbah yang ditimbulkan dari kegiatan proses DBBN. Pengkajian dilakukan terhadap beberapa metode analisis berdasarkan tingkat sensitivitas, ketelitian, ketepatan analisis, dan kecepatan analisis, serta mampu untuk analisis U dan Th pada konsentrasi rendah tingkat ppm ( $10^{-6}$  bagian) dan konsentrasi sangat rendah sampai tingkat ppb ( $10^{-9}$  bagian) atau tingkat nanogram, serta untuk analisis kandungan isotop U dan Th, termasuk Pu. (limbah dari proses olah-ulang).

## PEMILIHAN METODE ANALISIS URANIUM DAN THORIUM

### Analisis uranium dan thorium konsentrasi rendah

Analisis U dan Th konsentrasi rendah dapat dilakukan dengan beberapa metode antara lain : metode Titrimetri, Spektrofotometri UV-VIS, Polarografi, HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*), Spektrofotometri Serapan Atom (AAS), Spektrofotometri Emisi, dan XRF (*X-Ray Fluorescence*). Metode-metode tersebut dikaji untuk analisis kandungan U dan Th dalam limbah radioaktif dengan konsentrasi rendah tingkat ppm (*part per million* atau  $10^{-6}$  bagian) yaitu antara 10-300 mg U/L (atau 10-300  $\mu\text{g}$  U/ml). Menurut Keputusan Kepala Bapeten No.02/Ka.Bapeten/V-99, konsentrasi tertinggi yang diizinkan dalam air lingkungan adalah  $1 \times 10^3$  Bq/liter baik untuk  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$  dan  $^{232}\text{Th}$  [6], dan untuk U-alam batas tersebut setara dengan 91 mg U/L (di bawah 100 ppm) [7]. Berdasarkan data yang ada, maka dalam pengkajian ini dipilih metode yang mempunyai kemampuan untuk analisis U dan Th pada tingkat konsentrasi tersebut, serta mempunyai keunggulan dari aspek ketelitian dan ketepatan analisis. Kemudian metode yang terpilih dapat dipersiapkan untuk analisis U dan Th dalam limbah radioaktif yang ditimbulkan dari ujung depan DBBN terutama dari proses pemekatan, proses pemurnian, proses konversi dan fabrikasi [8].

### Analisis uranium dan thorium konsentrasi sangat rendah

Analisis U pada konsentrasi sangat rendah sampai tingkat konsentrasi ppb (*part per billion* atau  $10^{-9}$  bagian) atau tingkat nanogram, dapat dilakukan dengan metode Fluorimetri dan Analisis Aktivasi Neutron (AAN).. Metode Fluorimetri ada tiga jenis yaitu metode Fluorimetri dengan teknik peleburan, metode Spektrofluorimetri, dan yang paling mutakhir adalah metode Laser Fluorimetri. Sedang metode AAN selain digunakan teknik komparasi, sekarang telah dikembangkan dengan teknik ko-AANI. Thorium ternyata tidak dapat dianalisis dengan metode Fluorimetri dan hanya bisa dianalisis dengan metode AAN atau dengan Spektrometri Alfa. Metode-metode ini dipersiapkan untuk analisis U dan Th yang terkandung di dalam limbah

*tailing* serta limbah lainnya yang konsentrasinya sangat rendah.

### Analisis isotop uranium dan thorium

Untuk analisis isotop U dipilih Spektrometri Alfa dan Spektrometri Massa. Kedua metode ini, selain dapat digunakan untuk analisis U dan Th dalam limbah pada tingkat konsentrasi sangat rendah juga sekaligus untuk menentukan kandungan isotop-isotopnya ( $^{235}\text{U}$  dan  $^{238}\text{U}$ ). Analisis isotop U dapat pula dilakukan dengan metode Radiometri yang lain yaitu Spektrometri Beta dan Spektrometri Gamma, tetapi kedua metode ini mempunyai ketelitian dan ketepatan serta batas deteksi yang kurang baik dibanding dengan metode Spektrometri Alfa dan Spektrometri Massa [9]. Analisis isotop Th pada ujung depan DBBN tidak diperlukan karena Th-alam hanya mempunyai kelimpahan satu isotop  $^{232}\text{Th}$  saja. Kedua metode ini juga dapat digunakan untuk analisis U,Th, dan Pu dalam limbah dari proses olah-ulang pada ujung belakang DBBN.

## DATA DAN PEMBAHASAN

### Metode Analisis Uranium konsentrasi rendah

#### a. Analisis uranium dengan metode titrimetri

Uranium dapat ditentukan dengan ketepatan dan ketelitian yang tinggi menggunakan metode Titrimetri, berdasar reaksi oksidasi-reduksi. Penentuan titik ekuivalen (TE) atau titik akhir titrasi dapat dilakukan dengan perubahan warna indikator atau secara elektrometri. Secara elektrometri disebut metode Titrasi-Elektrometri, yaitu dengan metode potensiometri, amperometri dan coulometri. Semua metode ini dapat memberikan penyimpangan baku ( $RSD = \text{Relative Standard Deviation}$ ) lebih baik dari 1 % [10,11].

Analisis U dengan metode Titrimetri didasarkan pada reaksi oksidasi U(IV) menjadi U(VI) setelah terlebih dahulu U yang terkandung dalam larutan cuplikan (sampel) yang umumnya berbentuk ion uranil direduksi menjadi U(IV). Metode Titrimetri dengan beberapa teknik titrasi yang baku untuk analisis U dapat dilihat pada **Tabel 1**. Diantara metode tersebut (Tabel 1), metode Modifikasi Davies-Gray

<sup>[10]</sup> adalah metode yang paling baik karena dapat mengatasi gangguan ion nitrat yang dapat mengoksidasi kembali U(IV) menjadi U(VI). Penggunaan reduktor Fe<sup>2+</sup> pada metode ini juga dapat menghindarkan terjadinya reduksi nitrat. Selain itu metode ini mempunyai kemampuan analisis U dalam limbah pada tingkat konsentrasi yang paling memadai. Metode ini mampu menentukan 250 µg U ( 25 ml cuplikan limbah yang mengandung 10 µg U/ml) dengan RSD < 0,3%<sup>[10]</sup>.

**b. Analisis uranium dengan metode Spektrofotometri UV-VIS**

Metode ini didasarkan pada prinsip bahwa senyawa kompleks dalam larutan akan menyerap sinar pada panjang gelombang yang spesifik yang besarnya sebanding dengan konsentrasi spesies yang diukur. Analisis kuantitatif dilakukan dengan membuat kurva kalibrasi absorbansi vs konsentrasi. Selektivitas metode ini tergantung pada jenis pereaksi dan selektivitasnya sering dapat ditingkatkan dengan : pemisahan pendahuluan, menggunakan "masking agent", dan kontrol pH. Oleh karena itu metode ini sering memerlukan waktu preparasi cuplikan yang cukup lama. Metode Spektrofotometri UV-VIS secara umum digunakan untuk proses kontrol dan pengukuran U konsentrasi kelumit. Kemampuan Spektrofotometri UV-VIS dengan pereaksi-pereaksi penting yang dapat digunakan dapat dilihat pada **Tabel 2**. Diantara beberapa pereaksi pada **Tabel 2**,

pereaksi yang paling baik adalah dengan peroksida yang dapat memberikan RSD = 0.02 % dan mempunyai sensitivitas yang tinggi. Walaupun demikian penggunaan pereaksi yang lain, seperti uranyl nitrat telah digunakan untuk "on line process control", kemudian 2-(2-Piridilazo)-5-dietil aminifenol (PADAP) telah digunakan secara khusus untuk penentuan U dalam limbah dari pabrik olah ulang bahan bakar bekas ("reprocessing plant waste stream") dan dalam plutonium nitrat<sup>[5]</sup>. Penentuan U sebagai tetrapropil-ammonium kompleks telah digunakan untuk penentuan U dan Pu secara simultan dalam bahan-bahan scrap. Uranium dapat pula dianalisis dengan metode polarografi dan HPLC dengan kemampuan seperti kedua metode di atas. Sedang metode XRF, AAS dan Spektrografi Emisi hanya dapat digunakan pada konsentrasi U sedikit lebih tinggi (0,01-1% atau > 100 ppm), dan pada umumnya memberikan RSD lebih dari 5%.

**Metode Analisis Thorium konsentrasi rendah**

Thorium pada konsentrasi rendah juga dapat dianalisis dengan metode titrimetri dan spektrofotometri UV-VIS dengan tingkat ketelitian dan ketepatan analisis yang tinggi seperti pada analisis U. Selain itu dapat digunakan pula metode-metode lain seperti metode polarografi, HPLC, Spektrografi Emisi, dan XRF. Data kemampuan metode-metode tersebut untuk analisis thorium dapat dilihat pada **Tabel 3**.

**Tabel 1.** Metode Titrimetri untuk penentuan uranium<sup>[8,10,11,12]</sup>.

Reduktor	Oksidator	Penentuan Titik Akhir	Pengganggu	RSD, %	Konsentrasi atau juml.U
Zn-Hg *)	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Kolorimetri		0,62	200-300 mg
Fe <sup>2+</sup> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Potensiometri	Ag, Hg	0,07	200-300 mg
Fe <sup>2+</sup> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Mo <sup>6+</sup> **)	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> dan adanya V <sup>5+</sup> **)	Potensiometri	F	0,08-0,24	10-300 mg/l
Elektrolitik	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> excess, titrasi kembali dgn Fe (II)	Potensiometri	Cr, Fe, Mo, Ti, V	0,02	1-10 g
Elektrolitik	Elektrolitik	Coulometri	Ag, Hg, Fe, V	0,06-0,44	2-20 mg
Pb	Ce <sup>4+</sup>	Potensiometri	Mo	0,03	0,5-1 g

\*) Reduktor Jones dan \*\*) Metode Modifikasi Davies-Gray.

**Tabel 2** : Penentuan uranium dengan metode Spektrofotometri UV-VIS <sup>[5,8,,13]</sup>

Pereaksi	Konsentrasi atau jumlah U	RSD, %	Pengganggu
Uranyl nitrat	10-300 g/l	1-5	Variasi HNO <sub>3</sub> , Suhu
Dibenzoilmetan	30-750 µg	1,7	Ce, Th, W, Fe(III), Cr(IV), Pu pada Pu/U = 2
Peroksida *)	1-25 mg/100 ml	0,02	Cr, Cu, Fe, Mn, Ni
PADAP	1-100 µg	5	As <sup>5+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , V <sup>5+</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , Pu, Pd.
PAR	1-100 µg	1	RE, Th(IV), Pu(IV)
5-Me-2-PAN	10-80 µg	1-5	F <sup>-</sup> , banyak kation-kation
Bromo-PADAP	0,5-100 µg	2	Cr <sup>3+</sup> , V <sup>5+</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
Tetrapropilammonia	0,12-14 mg	0,3-5	Ce, Th
Arsenazo-III	1-50 µg	1-5	Th, Pu, RE, lain-lain.

\*) Dalam media H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dan NaOH pada pH = 12. Tingkat konsentrasi 1-25 mg U/100 ml (=10 - 250 mg/l), pengukuran pada λ = 400 nm.

Pada **Tabel 3**, seperti pada analisis U, analisis Th dengan metode Spektrofotometri UV-VIS relatif lebih baik daripada metode Titrimetri. Analisis Th dengan metode Spektrofotometri UV-VIS dengan pereaksi thoron maupun menggunakan garam trisodium dari 2-(2-hidroxy -3, 6-disulfo-1-naftilazo) benzen-arsonat memberikan hasil yang sama baik pada konsentrasi yang relatif sama dengan RSD < 5%, sedang menggunakan pereaksi arsenazo III memberikan hasil yang kurang baik. Selain kedua metode tersebut, metode HPLC dan polarografi juga memberikan hasil yang baik, sehingga ke-empat metode tersebut dapat digunakan untuk analisis Th dalam limbah.

Sedang metode XRF dan Spektrografi Emisi hanya dapat digunakan pada konsentrasi Th sedikit lebih tinggi (0,01-1% atau > 100 ppm), selain itu pada umumnya memberikan RSD lebih dari 5%. Kemudian metode AAS ternyata tidak dapat digunakan untuk analisis Th karena spektrum atom Th sangat kompleks sehingga memberikan sensitivitas yang rendah dan RSD sangat tinggi <sup>[24]</sup>.

### Metode Analisis U Dan Th Konsentrasi Sangat Rendah

#### a. Analisis U dengan metode Fluorimetri

Metode Fluorimetri sangat baik digunakan untuk analisis U, tetapi tidak bisa digunakan untuk analisis Th <sup>[25]</sup>. Pada metode ini cuplikan dibuat menjadi kristal padat dengan teknik peleburan. Kristal padat garam uranyl bila diradiasi dengan sumber radiasi ultra-violet, maka akan dipancarkan radiasi fluoresensi yang karakteristik dengan

intensitas maksimum pada panjang gelombang 5546 Å. Sedang daerah eksitasi yang paling efisien adalah sekitar 3550 Å. Fluorensi ini dapat diperkuat intensitasnya dengan peleburan cuplikan U dengan campuran NaF-2% LiF, sehingga dapat untuk mendeteksi adanya U sampai 1 nanogram. Peleburan juga biasa digunakan fluks karbonat (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ditambah 10% NaF atau fluks NaF-LiF ditambah karbonat. Fluks karbonat memudahkan peleburan (pemaduan) massa, sedang fluks NaF meningkatkan sensitivitas U. Eksitasi dan fluoresensi U sangat karakteristik, tidak ada unsur lain yang memberikan fluoresensi atau fosforsensi yang dapat dideteksi dalam fluks > 90% NaF di bawah kondisi eksitasi yang sama (3550 Å) yang memberikan fluoresensi optimum untuk U.

Peleburan garam uranyl nitrat dengan NaF-LiF, fluks NaF karakteristik terjadi pada titik leleh yang tinggi (~ 1000 °C) dan membentuk paduan (padat) yang transparan. Paduan campuran fluks NaF-LiF dan cuplikan U disempurnakan dengan peleburan campuran tersebut dalam cawan platina dengan rangkaian pembakar (*Fusing-Annealing Burner*) yang didesain secara khusus yang dapat diprogram untuk proses peleburan dan *annealing*. Dengan teknik ini preparasi cuplikan dapat diperoleh hasil yang *reproducible*. Gangguan yang serius dari senyawa atau unsur lain adalah adanya *Quenching* (peredaman) yang dapat menurunkan intensitas fluoresensi U. *Quenching* dapat terjadi karena penyerapan sinar yang diberikan atau penyerapan sinar fluoresensi oleh unsur/senyawa lain. Senyawa/unsur yang dapat menyebabkan *Quenching* (disebut *Quencher*) adalah : Fe, Ca, Cd, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Pt, Pu, Si,

Zn, Th, dan HNO<sub>3</sub>. Kebebasan dari *quenching* digambarkan oleh harga  $Q = F_Q/F$ , dimana  $F_Q$  dan  $F$  adalah fluoresensi U dengan adanya *Quencher* dan fluoresensi U tanpa adanya *Quencher*. Harga  $Q$  terhadap 0,4 µg U dalam fluks NaF murni untuk Cr (10 µg) = 0,33 ; HNO<sub>3</sub> (25.000 µg) = 0,69 ; Th(2.000 µg) = 0,42 ; Mn(2.000 µg) = 0,20 ; dan Fe(2.200 µg) = 0,15<sup>[5]</sup>.

Cara mengatasi gangguan *Quenching* adalah dengan : a). pemisahan kimia dengan kombinasi pengendapan dan ekstraksi pelarut U ke dalam MIBK yang mengandung tetrapropil-ammonium-nitrat atau etil-asetat. b). Pengenceran cuplikan sampai jumlah *Quencher* dapat diabaikan

(cara ini hanya dapat digunakan untuk cuplikan U pada konsentrasi U yang moderat), dan c). dengan teknik *spiking* yaitu penambahan sejumlah U yang telah diketahui sebagai internal standar. Dengan teknik *spiking*, maka adanya efek *quenching* dapat dikoreksi dengan akurat.

Penentuan konsentrasi U didasarkan pada hukum Beer-Lambert-Bouguer<sup>[26]</sup>, dengan membuat kurva kalibrasi intensitas fluoresensi vs konsentrasi U. Teknik ini hanya digunakan apabila dapat dianggap tidak mengandung unsur-unsur *quencher*. Bila cuplikan mengandung unsur-unsur *quencher* maka pemisahan kimia harus dilakukan, atau dengan teknik *spiking*.

**Tabel 3** : Metode analisis thorium dalam limbah radioaktif konsentrasi rendah [14,15,16,17,18,19,20,21,22,23]

Metode	Preparasi	Pengganggu	Konsentrasi	RSD, %
Volumetri (Titirasi) <sup>[14]</sup>	Thorium dalam larutan asam dititrasi dengan EDTA dan indikator <i>xynol oranye</i>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , F <sup>-</sup> , Ce <sup>4+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Zr <sup>4+</sup> , Pu <sup>6+</sup>	5-30 mg dlm 100 ml	0,07
Titirasi Potensio metri <sup>[15,16]</sup>	Titirasi kompleksometri, Sampel dalam 0,5M Na-asetat, menggunakan EDTA.	Tidak ada	4-10 mg dalam 25ml	< 0,5
HPLC <sup>[17]</sup>	Sampel thorium dalam larutan asam nitrat.	Gd dan Sm	5-30 mg/L	< 5%
Spektrometri UV-VIS <sup>[18,19,20]</sup>	Sampel dalam larutan nitrat menggunakan pengomplek Thoron. Larutan diekstraksi dulu dgn 0,5M thenoyl trifloro-aseton/ benzen	Fe dan Zr.	0,2-1,6 mg/100 ml	< 3,5
	Sampel dalam larutan 0,45M asam nitrat menggunakan garam tri-sodium dari 2-(2-hidroxy -3, 6-disulfo-1-naftilazo)Benzen-aronat dan bahan pengomplek lainnya.	Fe <sup>3+</sup> , Bi <sup>3+</sup> , U <sup>4+</sup> , U <sup>6+</sup> , Logam tanah jarang, Ti <sup>4+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,2-2,0 mg/ 100ml.	1,68
	Sampel dalam larutan nitrat menggunakan pengomplek asenazo III.	Zr, Ti, U <sup>4+</sup> , Fe, Nb, F, dan logam tanah jarang.	1-5 %. < 1% (<0,1 mg/100ml)	7,5 < 10
DC Polarografi <sup>[21]</sup>	Larutan sampel direaksikan dgn molibdat dan fosfat dalam media asam sehingga membentuk asam molibdo-thorofosforat (MThPA).	Ce (Dipisahkan dgn Ekstraksi menggunakan isobutil-asetat).	10-50 mg/L	<5%
Spektrografi Emisi <sup>[22]</sup>	Sampel dalam larutan di ekstraksi dgn dietileter untuk memisahkan Fe, diendapkan dengan amonium oksalat dan pengemban Ca, dilarutkan lagi, Ca diendapkan dengan NH <sub>4</sub> OH dan pengemban Al.	Fe dan Ca,	<1% (0,01-1%)	<10%
XRF <sup>[23]</sup>	Sampel kadar rendah Sampel konsentrat	Ce, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,01-1,0 % 1 - 30 %	6,8 < 5,0

#### b. Analisis U dengan metode Spektrofluorimetri

Pada metode Spektrofluorimetri cuplikan dibuat dalam bentuk cair menggunakan pereaksi seperti morin atau cukup dengan  $H_3PO_4$  atau  $H_2SO_4$  pekat. Pengukuran fluoresensi digunakan alat Spektrofluorimeter. Metode dengan teknik ini kurang sensitif dibanding dengan teknik peleburan dengan fluks NaF-LiF<sup>[27]</sup>.

#### c. Analisis U dengan metode Laser Fluorimetri

Metode Laser Fluorimetri merupakan metode yang paling mutakhir, metode ini lebih sederhana, lebih sensitif, dan lebih cepat daripada metode fluorimetri dengan teknik peleburan. Pada metode ini cuplikan tidak memerlukan pemisahan dan peleburan. Alat Laser Fluorimeter dilengkapi dengan laser nitrogen pulsa yang memancarkan radiasi pada panjang gelombang 337 nm. Cuplikan uranium ditambahkan ke dalam pereaksi buffer pirofosfat yang dapat menyebabkan U dapat memancarkan fluoresensi hijau bila diradiasi dengan laser nitrogen. Alat ini juga dilengkapi suatu rangkaian elektronik sebagai diskriminator yang dapat memisahkan fluoresensi senyawa organik yang mempunyai waktu hidup sangat pendek (4-10 ns) dari fluoresensi U yang mempunyai waktu hidup sangat panjang (100-500  $\mu$ s). Efek-efek matriks cuplikan juga diatasi dengan teknik *spiking*. Pada kondisi optimum metode ini dapat memberikan ketelitian dan ketepatan analisis 2-4% dengan batas deteksi sampai 0,005 ng<sup>[26]</sup>. Penentuan U dengan metode Fluorimetri dapat disimpulkan seperti terlihat pada **Tabel 4**.

#### d. Analisis U dan Th dengan metode AAN

Analisis U dan Th pada konsentrasi sangat rendah dapat digunakan metode Analisis Aktivasi neutron (AAN)<sup>[28]</sup>. Metode ini juga dapat untuk analisis isotop U dan Th. Penyiapan sampel dibuat dalam bentuk padat dimasukkan dalam *vial* kemudian diiradiasi dalam reaktor. Analisis  $^{238}U$  dilakukan dengan mengukur (pencacahan) aktivitas  $^{239}Np$  ( $T_{1/2} = 2,335$  hari) yang merupakan anak luruh  $^{239}U$  hasil aktivasi  $^{238}U$ . Sedang untuk analisis  $^{232}Th$  dilakukan dengan mengukur aktivitas  $^{233}Pa$  ( $T_{1/2} = 27$  hari) yang merupakan anak luruh  $^{233}Th$  hasil aktivasi  $^{232}Th$ . Pengukuran dilakukan setelah

1 minggu aktivasi menggunakan detektor HP-Ge. Konsentrasi Th dalam sampel yang dapat ditentukan antara 5-300 ppb<sup>[28]</sup>, dan unsur-unsur pengganggu adalah  $^{24}Na$  (15 jam),  $^{56}Mn$  (2,56 jam),  $^{42}K$  (12,4 jam). Analisis ini memberikan ketelitian dengan  $RSD < 5\%$ <sup>[29,30]</sup>. Metode ini kurang disenangi karena memerlukan fasilitas reaktor nuklir sehingga memerlukan biaya yang mahal dan waktu yang lama.

#### Metode analisis isotop U dan Th

Analisis isotop U dan Th dapat digunakan dengan metode Spektrometri Massa dan Spektrometri Alfa. Pada proses ujung depan DBBN, analisis isotop bahan nuklir terutama adalah untuk isotop uranium saja yaitu untuk mengetahui tingkat pengkayaan, sedang untuk Th tidak diperlukan karena Th-alam hanya mempunyai kelimpahan satu isotop  $^{232}Th$  saja<sup>[7]</sup>. Walaupun demikian kedua metode tersebut dapat digunakan untuk analisis U dan Th pada konsentrasi sangat rendah. Pada proses ujung belakang DBBN, kedua metode tersebut dapat digunakan untuk analisis isotop U, Th, juga Pu dalam limbah.

#### a. Metode Spektrometri Massa

Analisis isotop dengan metode Spektrometri Massa secara kualitatif didasarkan pada pengukuran massa yang karakteristik untuk setiap isotop. Sedang secara kuantitatif ditentukan berdasarkan pada besarnya intensitas untuk setiap massa yang berbanding lurus dengan konsentrasi isotop suatu unsur. Metode ini adalah metode analisis multi unsur dalam suatu bahan dalam tingkat kelumit (tingkat konsentrasi ppb atau kurang). Pada metode ini, jenis instrumen yang digunakan umumnya adalah Spektrometer Massa Termal Ionisasi, dimana proses atomisasi dan ionisasi atom-atom dengan pemanasan pada suhu tinggi (1500-2000 °C). Prosedur yang umum dilakukan adalah<sup>[31]</sup>: (1). Pelarutan dan pengenceran sampel, (2). Pemisahan kimia (pemisahan U dari unsur-unsur lain dengan penukar ion atau ekstraksi pelarut). Adanya unsur alkali konsentrasi tinggi juga perlu dipisahkan terutama kalium yang dapat membentuk  $K_6$  yang akan mengganggu pengukuran  $^{234}U$  dan  $^{236}U$ , (3) penambahan standar *spike* bila digunakan teknik pengenceran isotop, (4) penetasan sampel pada filamen dan pengeringan, selanjutnya sampel siap dianalisis.

Spektrometri massa telah dikembangkan dengan teknik atomisasi atau ionisasi yang dilakukan dengan *Inductively Coupled Plasma* (ICP) sehingga metode ini disebut *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry* (ICP-MS). Umumnya metode ICP-MS digunakan untuk penentuan isotop suatu unsur dalam sampel larutan. Walaupun demikian ICP-MS dapat juga digunakan untuk menganalisis sampel padatan.<sup>[31]</sup> Untuk penentuan U dan Th (juga Pu) dalam limbah radioaktif dipilih sampel dalam bentuk larutan. Metode ICP-MS tidak menggunakan filamen sehingga lebih murah dari pada metode Spektrometri Massa Termal Ionisasi.

#### b. Metode Spektrometri Alfa

Metode ini pada umumnya menggunakan teknik penyiapan cuplikan yaitu dengan “elektrodeposisi” pada *stainless steel* yang siap diukur (dicacah) dengan Spektrometer Alfa<sup>[9]</sup>. Beberapa penelitian pada umumnya berbeda dalam preparasi cuplikan terutama pada cara pemisahan sebelum dilakukan elektrodeposisi. Pemisahan U atau Th dari unsur-unsur lain dapat dilakukan dengan : pengendapan, ekstraksi pelarut, ekstraksi kromatografi, pertukaran ion, dan adsorpsi.

Spektrometri Alfa telah berhasil digunakan untuk analisis Th dalam bijih *bastnaessite*<sup>[32]</sup>. Mula-mula sampel dilakukan pelarutan, kemudian diekstraksi dengan *Tri-octhyl-phosphin oxide* (TOPO), dilanjutkan pertukaran ion menggunakan resin *Dowex I-X8* untuk memisahkan Ce. Unsur pengganggu dalam analisis ini adalah Ba, Sr, dan Si. Metode ini juga telah berhasil untuk analisis Th dalam batubara dan abu

batubara<sup>[33]</sup>. Sampel dilarutkan dengan HCl dan HF, kemudian diekstraksi dengan eter dan dilanjutkan dengan kromatografi penukar anion. Unsur pengganggu dalam analisis ini adalah U dan Pb. Terhadap ketiga sampel tersebut, metode ini mampu menganalisis Th konsentrasi rendah (0,01-1%) dengan RSD= 1,3-12% dan kesalahan relatif 5,28- 5,95%.

Analisis isotop U dan Th juga Pu telah banyak dilakukan dengan ICP-MS maupun dengan Spektrometri Alfa, baik untuk sampel dari hasil proses fabrikasi bahan bakar dan limbah radioaktif yang ditimbulkan, maupun sampel lingkungan dengan hasil yang memuaskan. Analisis isotop U dan Th dengan metode AAN relatif sama dengan kedua metode tersebut. Kemampuan metode ICP-MS dan Spektrometri Alfa untuk analisis U dan Th (juga Pu) dapat dilihat pada **Tabel 5**.

Perbandingan metode ICP-MS dan Spektrometri Alfa (Tabel 5) menunjukkan bahwa kedua metode tersebut mempunyai kemampuan untuk menentukan kandungan isotop U dan Th juga Pu dalam sampel limbah dengan ketelitian, ketepatan dan batas deteksi yang relatif sama baik. Untuk tingkat konsentrasi yang sama, waktu preparasi sampel juga relatif sama (15 jam dan 15,5 jam), tetapi waktu analisis untuk metode ICP-MS dapat dilakukan lebih cepat (hanya 5 menit/sampel) dibanding dengan Spektrometri Alfa (48-72 jam /sampel atau 2-3 hari/sampel). Selain itu biaya analisis ICP-MS lebih murah<sup>[34]</sup>. Oleh karena itu dalam hal ini metode ICP-MS lebih banyak dipilih.

**Tabel 4** : Penentuan uranium dengan metode Fluorimetri<sup>[26,27]</sup>

Pereaksi	Eksitasi, (nm)	Fluoresensi, (nm)	Sensitivitas	Metode
1. NaF-LiF (peleburan)	355	554,6	0,001 µg (= 1 ng)	Fluorimetri (peleburan)
2. H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> atau H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pekat	254	Kuning-hijau	0,1 µg/ml	Spektrofluorimetri
3. Morin dalam 70% Me <sub>2</sub> CO	UV	Kuning-hijau	0,005 µg/ml	Spektrofluorimetri
4. Buffer pirofosfat	337 Laser N <sub>2</sub>	Hijau	0,005 ng *)	Laser Fluorimetri

\*) Batas deteksi.

**Tabel 5.** Perbandingan metode analisis untuk penentuan U, Th dan Pu menggunakan metode ICP-MS dan Spektrometri Alfa (atau metode AAN) [28,30,32,33,34]

Karakteristik	ICP-MS	Spektrometri Alfa	Metode yang Lebih baik
Waktu preparasi	15 jam	15,5 jam	Relatif sama
Waktu analisis	5 menit/sampel 60 sampel/8 jam <i>shift</i>	48-72 jam/sampel ( 2 – 3 hari/sampel)	ICP-MS
Ketelitian analisis <sup>(1)</sup>	RSD < 10%	RSD < 10%	Sama
Batas dideteksi <sup>(2)</sup>	30 – 80 mBq/kg atau dalam nanogram.	10 mBq/kg atau dalam nanogram	Spektrometri Alfa
<sup>(1)</sup> RSD rata-rata yang dicapai pada umumnya, <sup>(2)</sup> Untuk ukuran 20 g sampel dengan volume akhir 15 ml.			

### KESIMPULAN

Metode analisis untuk menentukan kandungan U dan Th di dalam limbah radioaktif dari proses DBBN dapat dilakukan dan dipilih dengan metode analisis sebagai berikut :

Analisis U dan Th dalam limbah radioaktif tingkat konsentrasi rendah antara 10-300 mg U/liter menggunakan metode Spektrofotometri UV-VIS lebih baik daripada dengan metode Titrimetri, walaupun kedua metode sangat memadai. Analisis U dengan metode Titrimetri yang paling baik adalah metode Modifikasi Davies-Gray dengan RSD < 1 %. Sedang metode Spektrofotometri UV-VIS pereaksi yang paling baik adalah peroksida (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH, pada pH=12) yang dapat memberikan RSD = 0,02 %. Selain kedua metode tersebut, metode HPLC dan polarografi juga memberikan hasil yang baik, sehingga ke-empat metode tersebut dapat digunakan untuk analisis Th dalam limbah. Sedang metode XRF dan Spektrografi Emisi hanya dapat digunakan pada konsentrasi U dan Th sedikit lebih tinggi (0,01-1% atau > 100 ppm), selain itu pada umumnya memberikan RSD lebih dari 5%.

Untuk analisis U dan Th tingkat konsentrasi sangat rendah (tingkat konsentrasi sampai ppb) dalam limbah dipilih dengan AAN, Spektrometri Alfa dan ICP-MS. Untuk analisis U, metode yang paling baik adalah dengan metode Fluorimetri melalui teknik peleburan menggunakan campuran NaF-LiF, tetapi perkembangan terakhir adalah dengan metode Laser Fluorimetri yang lebih sensitif dan sederhana.

Untuk analisis isotop U dan Th (juga Pu) dapat dilakukan dengan metode ICP-

MS, Spektrometri Alfa atau AAN. Metode ICP-MS mempunyai ketelitian, ketepatan dan sensitivitas relatif sama dengan metode Spektrometri Alfa atau AAN, tetapi analisis dengan ICP-MS lebih cepat dan lebih murah. Metode AAN juga dapat digunakan untuk analisis isotop U dan Th (juga Pu), tetapi metode ini memerlukan fasilitas reaktor dan waktu analisis sangat lama.

### DAFTAR PUSTAKA

1. YAZIZ HASAN, Program Nuklir Dan Dukungan Rakyat, Majalah Pengetahuan Teknologi Nuklir, Media Kita Edisi 03 / 2007.
2. JATI HUSEN SALIMY dan BUDI SANTOSO, Beberapa Aspek Tentang Bahan Bakar Thorium, Laporan Pengkajian PPKTN, BATAN, 1995.
3. Nuclear Fuel Cycle, paper presented at Indonesia – Canada Seminar, Jakarta 1995.
4. R.W.THIELE, Nuclear Science and It's Applications, A Training Manual, IAEA, Vienna, April – July, 1979.
5. N.S.WING, Analytical Methods used at Plant, Proc.Advanced International Training Course on SSAC, LA-8901-C, Washington, April 27 - May 12, 1981.
6. Keputusan Kepala.BAPETEN No. 02 / Ka.BAPETEN / V-99 tentang Baku Tingkat Radioaktivitas di Lingkungan, 1999.

7. Characteristics De Different Radionucleides, paper presented at Training Course at France, 1986.
8. E.A.HAKKILA, et.al., Survey of Chemical And Destructive Analytical Methods, Proc. Advanced International Training Course on SSAC, LA-8901-C, 1981.
9. AGARWAL, S.K. et.al, "Determination of Plutonium by Alpha Spectrometry" J.Radioanal. Nucl. Chem., Articles, Vol. 156 No. 1, 1992.
10. PURWADI K.P dan MUNARKA A.C., Penerapan Cara Analisis Potensiometri Davies Gray Termodifikasi Untuk Penentuan Kandungan Uranium di IPBRR-BATAN, Serpong. 1987.
11. A.R. EBERLE , et.al., Titrimetric Determination of Uranium in Product, Fuel and Scrap Materials After Ferrous Ion Reduction in Phosphoric Acid, NBL-252, 1970.
12. ANONIM, Determination OF Uranium in Reactor Fuel Solution and Uranium Product Solution-Iron (II) Sulphate Reduction/Potassium Dichromate Oxidation Titrimetric Method, First Edition, ISO-7097-1983 (E), 1983.
13. RODEN C.J., Analytical Chemistry of Manhattan Project, First Edition, New York, Mc Graw-Hill Book Company, 1980.
14. L.F. WALKER and D.J. TIMER, Determination of Thorium in Plutonium-Thorium Oxide", Los Alamos Scientific Lab..Report, LA-7958, Mexico, 1991.
15. KESHAV CHANDER, et.al., A Titrimetric Method For The Sequential Det. of Th and Pu", J. Of Radioanalytical and Nucl. Chem. Letter, Vol..154, No 3, June, 1991.
16. TALNIKAR, SG., "Controlled Potential Coulometric Technique for the Determination of Thorium, Bhabha Atomic Research Centre, Bombay, 1990.
17. GUNANDJAR, dkk., "Studi Metode Analisis Logam Tanah Jarang, Prosiding Pertemuan Dan Presentasi Ilmiah PDIPTN, Jilid I, BATAN, Yogyakarta, 1987.
18. M. VENKATESAN, et.al., "Extractive Spectrophotometric Determination of Thorium, Bhabha Atomic Research Centre, Bombay, India, 1981.
19. CAROL H.BYRD and CHARLES V.BANKS, "Spectrophotometric Det. of Th with the Trisodium Salt of 2-(2-Hydroxy-3,6-Disulfo-1-Naphthylazo)-Benzene-arsonic Acid and Some Properties of Complexes Involved, Ames Lab. Iowa, June 1953.
20. M. NAJIB, dkk., " Penentuan Thorium dari Bijih Rirang Dengan Metode Arsenazo III", Laporan Hasil Penelitian PPBGN-BATAN 1990-1991, Jakarta, 1991.
21. KANNAN, R., " Determination of Trace Amounts of Cerium and Thorium by DC Polarography, Bulletin of Electrochemistry, Vol.6 (6), June, 1990.
22. LC.CHANDOLA, et.al., "Analysis of Sand for Thorium, Ytrium and Zirconium by X-Ray Fluoresence and Optical Emission Spectrographic Methods, Bhabha Atomic Research Centre, Bombay, India, 1980.
23. ISWANI G.S., " Metode Analisis Penentuan Th Dalam Konsentrat Setelah Ekstraksi Dengan 30% TBP-Kerosen, Buku Pen. Jilid I, PPBMI-BATAN Yogyakarta, 1984.
24. PERKIN ELMER, Standar Condition For Atomic Absorption Spectrophotometry, Septembar 1976.
25. FRITZ FEIGL, Spot Tests, Inorganic Applications, Vol. I, Elsevier Publishing Co. New York, 1994.

26. ALFRED WEISSLER and CHARLES E. WHITE, Fluorescence Analysis, Hand Book of Analytical Chemistry, Edited by Louis Meites, First Edition McGraw-Hill Book Co. p.6.180, 1982.
27. A.C. ZOOK and C.P. PIETRI, Application of An Accurate Precise and Rapid Method for The Determination of Submicrogram Quantities of Uranium, Anal.Chem. in Nuclear Technology, W.S. Lyon, p.41, 1982.
28. KATHARINA POCK, et.al., "Thorium in Quartz Glass, Significance for Activation Analysis of Excreta, J.of Radioanalytical and Nucl. Chem. Letter, Vol. 155 No.6, Akadematical Kiado, Budapest, Dec. 1991.
29. SUGONDO, dkk, "Penentuan Kadar Th dan U Dalam Pasir Monasit Dengan Metode AAN, Prosiding Pertemuan Dan Presentasi Ilmiah Iptek Nuklir, PPNY-BATAN Yogyakarta, 1988.
30. JOHN BUCHANAN, "Det. Of Th and U in Graphite by Instrumental Neutron Activation Analysis", General Atomic Div. San Diego California, 1962.
31. M.R.JAMES., et.al., The Determination of Plutonium in Urine by Electro-Thermal Vaporation (ETV)-ICP-MS, Proceedings for 3<sup>rd</sup> Survey Conference on Plasma Source Mass Spectrometry, Manchester, England, July, 1989.
32. L.DORETTI, "Det. Of Th Isotopes in Bastnaesite Ores", J. Of Radioanalytical and Nucl. Chem. Articles, Vol. 134 No.2, Akadecal Kiado, Budapest, 1989.
33. V.R. CASELLA, "Radiochemical Det. Of U, Th and Pb-210 in Coal and Coal Ash", Mound Facility, Miaisburg Ohio 45342, 1991.
34. C.F. PETULLO et.al., Application of ICP-MS For The Analysis of Pu-239 in Ocean Sediment, Proceedings of The Symposium on Waste Management at Tucson, Arizona, Feb. 27- March 3, 1994.