

PERBANDINGAN Cr-51 (III) DAN Cr-51 (VI) ANORGANIK PADA HASIL IRADIASI $\text{Cr}(\text{CO})_6$ DAN $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ DENGAN NEUTRON TERMAL

SUNARHADIJOSO SOENARJO¹⁾, SAID ADAM²⁾, dan ISWANDI IDRIS²⁾.

1) Pusat Produksi Radioisotop (PPR), Batan, Serpong.

2) Pusat Penelitian Teknik Nuklir (PPTN), Batan, Bandung.

INTISARI

Penyinaran bahan sasaran $\text{Cr}(\text{CO})_6$ dan $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ dengan neutron termal telah dilakukan dengan menggunakan fluks neutron rata-rata $2,8 \times 10^{12}$ n/cm²/det. Kedua sasaran menghasilkan Cr-51 anorganik tingkat oksidasi +3 dan +6, yang dapat dipisahkan melalui ekstraksi dengan pelarut air dari larutan bahan sasaran dalam kloroform. Spesi trivalen dipisahkan dari spesi heksavalen dengan pengendapan sebagai hidroksida menggunakan pengemban K_2CrO_4 dan $\text{Cr}(\text{NO})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Kandungan kimiawi krom anorganik ditentukan dengan spektrofotometri tanpa pengemban. Radiokrom trivalen dari sasaran $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mempunyai keaktifan yang lebih besar dibandingkan spesi heksavalennya, tetapi pada hasil penyinaran $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ keaktifan krom heksavalen yang lebih besar. Dalam kedua hal, keaktifan jenis Cr trivalen lebih tinggi dari pada keaktifan jenis Cr heksavalennya. Secara keseluruhan keaktifan jenis radiokrom anorganik dari sasaran $\text{Cr}(\text{CO})_6$ adalah lebih tinggi dibandingkan dengan dari sasaran $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$.

ABSTRACT

Thermal neutron irradiation on $\text{Cr}(\text{CO})_6$ and $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ target compounds had been conducted with an average neutron flux of about 2.8×10^{12} n/cm².der⁻¹. Both post-irradiated target compounds gave inorganic radiochromium in oxidation states of +3 and +6 which were separated by solvent extraction method. For radioactivity measurement, the trivalent species was separated from the hexavalent by hydroxide precipitation using K_2CrO_4 and $\text{Cr}(\text{NO})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ carriers. The inorganic chromium content was chemically determined by spectrophotometric method without adding any carriers. The activity of the trivalent inorganic chromium produced from $\text{Cr}(\text{CO})_6$ irradiation was higher than that of the hexavalent ones, but in the case of $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ irradiation, the activity of the hexavalent species was higher. In both cases, the specific activity of the trivalent species was higher than that of the hexavalent species. The specific activity of total inorganic chromium obtained from the irradiation of $\text{Cr}(\text{CO})_6$ was higher than that of $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$.

PENDAHULUAN

Radiokrom (Cr-51) dengan keaktifan jenis tinggi banyak digunakan dalam bidang kedokteran nuklir, baik sebagai senyawa Cr valensi 6 (heksavalen) ataupun senyawa Cr valensi 3 (trivalen). Senyawa natriumkromat-(Cr-51) misalnya, dipergunakan untuk menandai eritrosit yang banyak dipakai dalam penentuan volume total darah ataupun penentuan waktu hidup eritrosit (1). Radiokrom (Cr-51) trivalen dipergunakan untuk menandai protein plasma yang juga banyak digunakan untuk penentuan volume plasma (2).

Dengan reaktor berdaya tinggi pengadaan Cr-51 keaktifan jenis tinggi dapat dilakukan dengan mudah menggunakan sasaran Cr-50 dengan pengkayaan tinggi. Namun cara ini tidak ekonomis untuk penyinaran dalam reaktor berdaya rendah seperti misalnya reaktor

TRIGA MARK II. Dalam hal yang terakhir ini maka reaksi Szilard Chalmers garam kromat anorganik lebih banyak merupakan pilihan. Di PPTN-Batan studi reaksi Szilard Chalmers garam kromat anorganik telah banyak dilakukan (3,4,5), namun masih banyak faktor yang harus dipertimbangkan untuk menerapkannya dalam suatu skala produksi.

Reaksi Szilard Chalmers dikenal sejak tahun 1934 melalui percobaan penyinaran senyawa etil iodida dengan berkas neutron termal. Fenomena mendasar yang diamati dalam reaksi Szilard Chalmers adalah terjadinya pemutusan ikatan kimia pada molekul sasaran yang menyertai berlangsungnya transformasi inti sebagai akibat penyinaran bahan sasaran dengan neutron termal. Pemutusan ikatan kimia tersebut menghasilkan spesi radioaktif dengan keaktifan jenis tinggi yang secara kimiawi berbeda sifatnya dengan spesi bahan sasaran teraktivasi. Perkembangan selanjutnya menjadikan reaksi Szilard Chalmers sebagai salah satu cara untuk menghasilkan radioisotop dengan keaktifan jenis tinggi melalui reaksi (n,y) di dalam reaktor nuklir. Di sisi lain, berbagai fenomena sekunder yang menyertai reaksi Szilard Chalmers menimbulkan tantangan untuk mempelajari transformasi kimiawi dari atom panas yang merupakan atom pelanting ("recoil atom") akibat interaksi atom sasaran dengan neutron termal.

Reaksi Szilard Chalmers pada garam krom heksavalen anorganik (3-8) maupun garam krom trivalen anorganik (9) selalu menghasilkan spesi pelanting Cr-51 trivalen dan Cr-51 heksavalen. Kedua spesi pelanting tersebut mempunyai keaktifan jenis yang jauh lebih tinggi dibandingkan dengan keaktifan jenis Cr-51 dalam bentuk senyawa sasaran yang teraktivasi. Namun keaktifan jenis spesi trivalennya lebih tinggi dari spesi heksavalennya. Dengan demikian selalu diperlukan pemisahan kedua spesi radiokrom tersebut untuk memperoleh keaktifan jenis Cr-51 yang lebih tinggi. Fenomena Szilard Chalmers pada senyawa organokrom belum banyak dilaporkan walaupun telah dikenal penggunaan senyawa organokrom seperti krom asetilasetonat [$\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$] dan krom heksakarbonil [$\text{Cr}(\text{CO})_6$], sebagai sasaran untuk memperoleh radiokrom (Cr-51) dengan keaktifan jenis yang tinggi (10,11). Dalam kedua senyawa organokrom tersebut di atas, berturut-turut Cr berada pada tingkat oksidasi +3 dan +6. Studi secara serentak penggunaan kedua senyawa organokrom tersebut sebagai sasaran diharapkan dapat memberikan informasi mengenai efek penyinaran dengan neutron termal terhadap senyawa organokrom trivalen dan organokrom heksavalen. Dikaitkan dengan penggunaan krom asetilasetonat dan krom heksakarbonil untuk produksi Cr-51 keaktifan jenis tinggi (10,11), dalam percobaan ini dipelajari sejauh mana keradioaktifan Cr-51 terdistribusi dalam spesi pelanting yang dihasilkan dalam bentuk krom anorganik heksavalen dan trivalen.

TATA KERJA

Persiapan Bahan Dan Peralatan.

Senyawa sasaran krom heksakarbonil dan krom asetilaseton yang digunakan adalah produksi Merck tanpa pemurnian terlebih dahulu (berturut-turut Art 822196 dan Art 802485). Bahan kimia lainnya adalah produksi Merck dengan tingkat kemurnian p.a. Air yang digunakan adalah air destilasi yang dihasilkan sendiri dari air domestik.

Pengukuran keradioaktifan dilakukan dengan alat ukur Deluxe Isotope Calibrator II buatan Nuclear Associates Division of Victoreen Inc. Pemeriksaan kimiawi untuk penentuan kandungan Cr dilakukan dengan spektrofotometer model 200-20 dari Hitachi.

Penyinaran Sasaran.

Sebanyak 1 gram masing-masing sasaran dimasukkan ke dalam tabung kuarsa yang kemudian ditutup dengan cara pemanasan. Tabung sasaran dimasukkan ke dalam wadah penyinaran dari aluminium dan kemudian disinari di dalam fasilitas penyinaran Lazy Susan reaktor TRIGA MARK II di PPTN-Batan. Fluks neutron rata-rata selama penyinaran adalah $2,8 \times 10^{12} \text{ n. cm}^{-2} \cdot \text{det}^{-1}$ dan dosis penyinaran dibuat variabel dengan mengatur waktu penyinaran. Setelah penyinaran dihentikan, sasaran didiamkan pada kondisi ruang selama 3 hari sebelum dilakukan proses pemisahan lebih lanjut.

Pemisahan Radiokimia Dan Pengukuran Keradioaktifan.

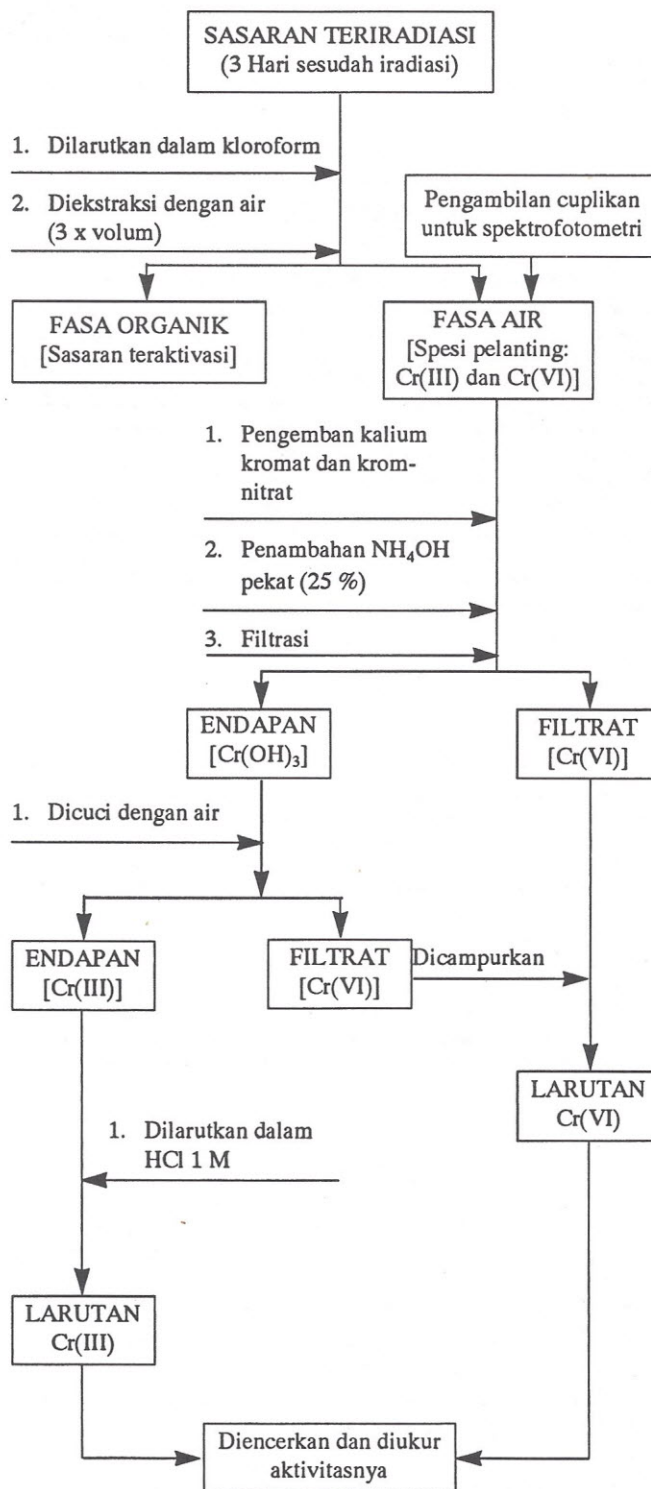
Radiokrom anorganik yang merupakan spesi pelanting pada proses iradiasi dipisahkan dengan metoda yang dikembangkan oleh Toropova (11), seperti ditunjukkan pada Gambar 1. Sasaran teriradiasi yang telah didiamkan selama 3 hari, untuk menurunkan keradioaktifan total dan menjamin terhentinya reaksi sekunder atom panas, dilarutkan di dalam kloroform. Kemudian spesi pelanting diekstraksi ke dalam air dan dicuplik untuk penentuan kandungan kimiawi Cr anorganik total, Cr heksavalen dan Cr trivalennya. Selanjutnya, dengan mengikuti tahapan yang ditunjukkan pada Gambar 1, dilakukan pemisahan spesi heksavalen dan spesi trivalennya. Dari masing-masing spesi yang telah diencerkan sampai volume tertentu yang sama, dicuplik untuk pengukuran keradioaktifan. Keradioaktifan total radiokrom anorganik ditentukan sebagai jumlah keradioaktifan spesi heksavalen dan spesi trivalen dengan mempertimbangkan koreksi volume dan pengambilan cuplikan untuk pengukuran kandungan kimiawi Cr.

Penentuan Kandungan Cr Dan Keaktifan Jenis.

Penentuan kimiawi kandungan Cr trivalen maupun Cr heksavalen dilakukan untuk penentuan keaktifan jenis masing-masing spesi. Pengukuran dilakukan secara spektrofotometri pada daerah sinar tampak (12) terhadap cuplikan fasa air hasil ekstraksi sebelum penambahan pengemban (lihat Gambar 1). Cuplikan fasa air tersebut dibagi menjadi 2 bagian, berturut-turut untuk pengukuran kandungan krom heksavalen dan kandungan krom anorganik total.

Krom heksavalen diukur sebagai kompleks Cr(VI)-difenilkarbazid pada panjang gelombang 540 nm (4,12) dengan pembanding larutan kaliumkromat standar. Untuk menentukan kandungan krom anorganik total, cuplikan fasa air hasil ekstraksi dioksidasi dengan menggunakan kaliumpermanganat suasana asam sulfat (12). Setelah kelebihan permanganat dihilangkan dengan reduksi menggunakan natriumazida, campuran dikomplekskan dengan difenilkarbazid dan krom total diukur sebagai kompleks Cr(VI)-difenilkarbazid.

Kandungan krom trivalen ditentukan secara tidak langsung, yaitu melalui pengurangan kandungan krom total dengan kandungan krom heksavalen (4,5,12) dengan mempertimbangkan koreksi volume cuplikan. Selanjutnya keaktifan jenis (dalam satuan mCi/g) dapat ditentukan dengan mudah karena keradioaktifan masing-masing spesi telah diukur seperti telah disebutkan di atas.



Gambar 1. Skema pemisahan radiokrom anorganik.

HASIL PERCOBAAN DAN PEMBAHASAN

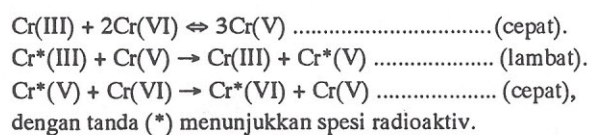
Pembentukan spesi radiokrom trivalen pada penyinaran garam kromat anorganik (3,4,5,6,9) pada mulanya diduga disebabkan oleh hidrolisis fragmen krom heksavalen dengan potensial oksidasi tinggi atau penangkapan elektron oleh spesi Cr^{6+} akibat besarnya potensial elektrostatisnya (3,9). Akan tetapi percobaan melalui pengamatan spektrum resonansi spin elektron (7,8) dari sasaran kaliumkromat yang disinari dengan radiasi γ menunjukkan bahwa prekursor radiokrom trivalen adalah radikal bertipe CrO_3^- (7) atau CrO_4^{3-} (8). Kedua tipe radikal tersebut terjadi sebagai akibat lanjut interaksi ion kromat dengan radiasi.

Barangkali masih perlu dipertanyakan sejauh mana kontribusi radiasi γ dibandingkan dengan efek penyinaran neutron terhadap kedua senyawa sasaran dalam percobaan ini. Tetapi analogi dengan terjadinya pereduksi N_2H_4 pada penyinaran neutron terhadap sasaran amoniumkromat (7), pada penyinaran krom heksakarbonil $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ mungkin terjadi spesi pereduksi bertipe CO yang memungkinkan terjadinya transformasi tingkat oksidasi krom heksavalen menjadi krom trivalen. Di samping itu, apabila dugaan terjadinya spesi bertipe CO tersebut benar adanya maka mungkin sekali terjadi spesi Cr^{6+} yang mempunyai potensial elektrostatis yang besar (seperti telah disinggung di atas).

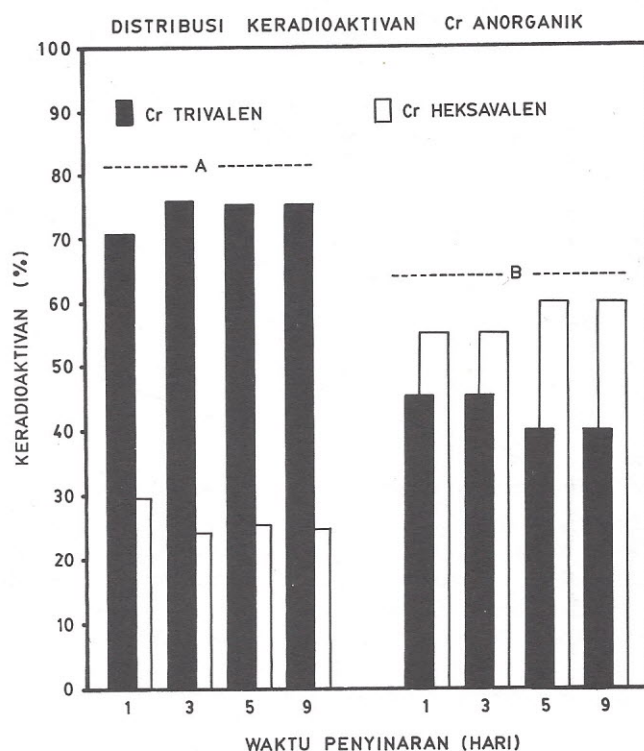
Kedua hal tersebut dalam hal iradiasi $\text{Cr}(\text{CO})_6$ menyebabkan perubahan tingkat oksidasi dari $\text{Cr}(\text{VI})$ menjadi $\text{Cr}(\text{III})$. Akibatnya keaktifan radiokrom heksavalen menjadi lebih rendah dibandingkan dengan spesi trivalennya, seperti terlihat pada Gambar 2.

Di sisi lain, dapat dilihat juga pada Gambar 2 bahwa retensi radiokrom pada penyinaran krom asetilasetonat $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$ juga relatif rendah, ditandai dengan lebih rendahnya keradioaktifan spesi krom trivalen dibandingkan dengan spesi heksavalennya. Percobaan penyinaran terhadap garam krom trivalen anorganik (9) menunjukkan bahwa transformasi tingkat oksidasi dari $\text{Cr}(\text{III})$ menjadi $\text{Cr}(\text{VI})$ juga dapat terjadi. Perubahan tingkat oksidasi tersebut dapat disebabkan oleh reaksi atom panas Cr pelanting dengan air ataupun akibat konversi internal yang terjadi pada penangkapan neutron (9). Akan tetapi agaknya hal ini bukanlah penyebab terbentuknya radiokrom heksavalen pada penyinaran sasaran $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ mengingat bahan sasaran teriradiasi tidak dilarutkan dalam air. Di samping itu, referensi lain (13) juga menyatakan bahwa sebenarnya kemungkinan konversi internal untuk Cr adalah kecil.

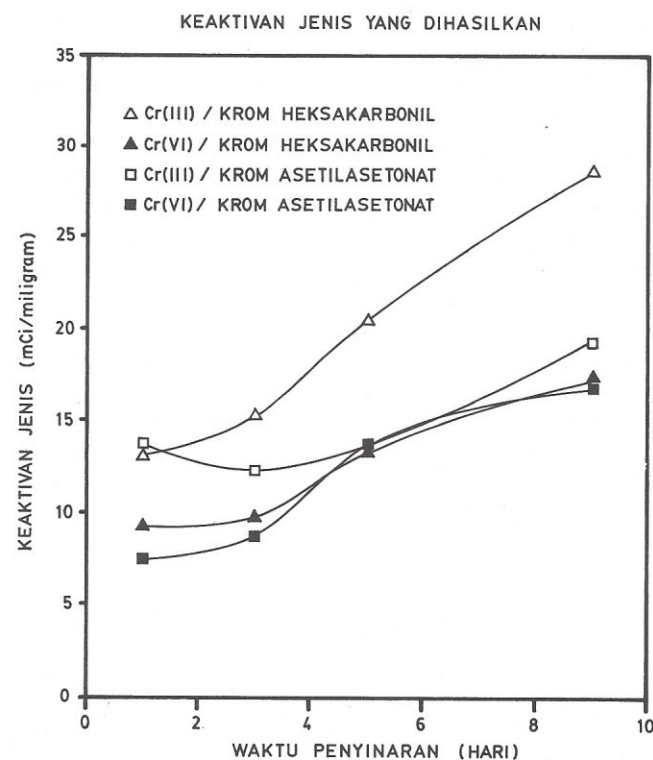
Mengingat bahwa sebagian besar senyawa organokrom sangat peka terhadap oksidasi oleh oksigen (14), ada kemungkinan terjadi oksidasi termal terhadap $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ selama penyinaran. Namun dugaan ini masih perlu dibuktikan kebenarannya dengan pengamatan retensi keradioaktifan pada hasil penyinaran $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ di dalam vakum. Seandainya kemungkinan tersebut benar adanya, maka pembentukan radiokrom heksavalen pada penyinaran $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ dapat dijelaskan melalui mekanisme berikut (14,15):



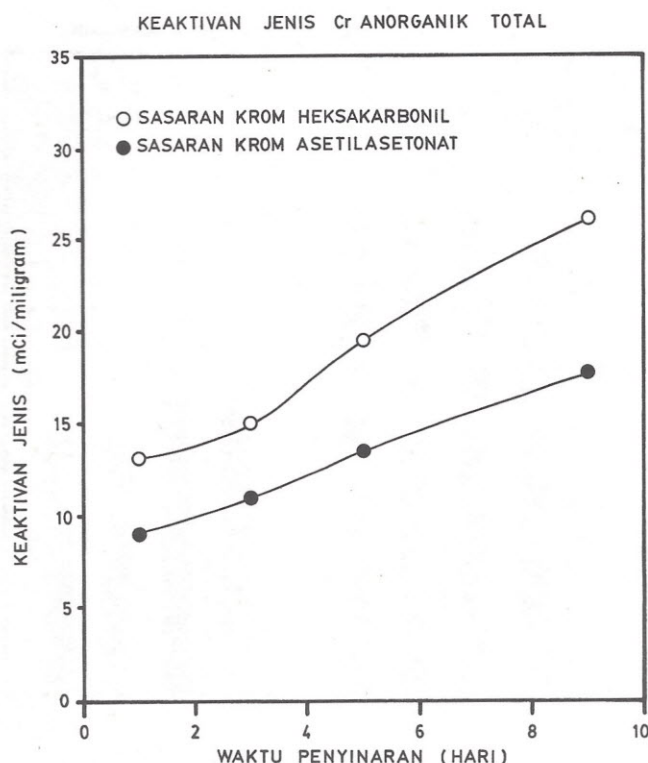
Pada Gambar 3 ditunjukkan bahwa spesi radiokrom trivalen dari penyinaran kedua bahan sasaran mempunyai keaktifan jenis yang lebih tinggi dibandingkan spesi heksavalennya. Hal ini



Gambar 2. Distribusi keradioaktifan Cr-51 anorganik pada penyinaran $\text{Cr}(\text{CO})_6$ [A] dan $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ [B]



Gambar 3. Keaktifan jenis radiokrom anorganik yang dihasilkan.



Gambar 4. Keaktifan jenis Cr-51 anorganik total.

memberikan gambaran bahwa pertukaran isotopik antara $\text{Cr}^*(\text{VI})$ anorganik dengan $\text{Cr}(\text{CO})_6$ berlangsung lebih mudah dibandingkan dengan pertukaran isotopik antara $\text{Cr}^*(\text{III})$ anorganik dengan $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$. Perbedaan kemudahan pertukaran isotopik tersebut dimungkinkan oleh adanya perbedaan efek ruang dan perbedaan efek elektron ikatan pada struktur molekul sasaran dimana pada $\text{Cr}(\text{CO})_6$ atom Cr berikatan dengan atom C sedang pada $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ atom Cr berikatan dengan atom O.

Gambar 4 menunjukkan bahwa sasaran $\text{Cr}(\text{CO})_6$ menghasilkan keaktifan jenis radiokrom anorganik secara keseluruhan lebih tinggi dari pada sasaran $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$. Hal ini mudah dipahami mengingat radiokrom anorganik dari penyinaran $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mengandung spesi trivalen yang tinggi dengan keaktifan jenis yang tinggi pula seperti terlihat pada Gambar 2 dan Gambar 3. Di sisi lain terlihat kecenderungan semakin tingginya keaktifan jenis radiokrom anorganik yang dihasilkan dengan semakin lamanya waktu penyinaran (Gambar 3 dan Gambar 4). Namun pada pelaksanaannya ternyata penyinaran yang lebih lama akan menimbulkan pengaranghan bahan sasaran. Hal ini akan mempersulit proses pemisahan karena produk pengaranghan tidak larut dalam kloroform maupun air.

KESIMPULAN

Penyinaran/radiasi sasaran $\text{Cr}(\text{CO})_6$ dan $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ dengan neutron termal menghasilkan radiokrom (Cr-51) anorganik dengan tingkat oksidasi +3 (trivalen) dan +6 (heksavalen). Pada penyinaran $\text{Cr}(\text{CO})_6$ keradioaktifan total spesi radiokrom trivalen

lebih tinggi dari spesi heksavalennya, tetapi pada penyinaran $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ spesi radiokrom heksavalen mempunyai keradioaktifan total yang lebih tinggi. Hal ini menunjukkan bahwa retensi keradioaktifan radiokrom pada penyinaran kedua bahan sasaran adalah relatif kecil.

Kedua bahan sasaran menghasilkan keaktifan jenis untuk spesi trivalen lebih besar dari pada spesi heksavalennya. Hal ini memberikan gambaran bahwa pertukaran isotopik radiokrom heksavalen anorganik dengan $\text{Cr}(\text{CO})_6$ berlangsung lebih mudah dari pada pertukaran isotopik radiokrom trivalen anorganik dengan $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$.

Secara keseluruhan keaktifan jenis Cr anorganik yang berasal dari sasaran $\text{Cr}(\text{CO})_6$ adalah lebih tinggi dibandingkan dengan yang berasal dari sasaran $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$.

DAFTAR PUSTAKA

1. E.R. Powsner, D.E. Raeside, *Diagnostic Nuclear Medicine*, Grune and Stratton, New York 293 – 319 (1971).
2. H. Frank, S.J. Gray, The Determination of Plasma Volume in Man with Radioactive Chromic Chloride, *J. Clin. Invest.*, 32: 991 (1953).
3. P. Aminsingih, Beberapa Faktor Yang Mempengaruhi Distribusi ^{51}Cr Dalam Garam Chromat Yang Diradiasi, PRAB, S-PRIN 8, (1973).
4. J.B. Hersubeno, Pembuatan Khrom-51 Dengan Keaktifan Jenis Tinggi Secara Kimia Atom Panas, Skripsi, Dep. Kimia, FMIPA, ITB, Bandung (1976).
5. B. Bundjali, Reaksi Szilard Chalmers Pada Kalsium Khromat, Skripsi, Dep. Kimia, FMIPA, ITB, Bandung (1979).
6. J.H. Green, G. Harbottle, A.G. Maddock, The Chemical Effects of Radioactive Thermal Neutron, Part 2: Potassium Chromate, *Trans. Faraday. Soc.*, 49: 1413 (1953).
7. O. Constantinescu, I. Pascaru, M. Constantinescu, E.S.R. Study of some $\text{Cr}(\text{VI})$ Irradiated Compounds, *Rev. Roum. Phys.*, 13: 607 (1968).
8. D.H. Lister, M.C.R. Symons, Structure and Radioactivity of the Oxyanions of Transition Metals, Part XVIII: A Study of Gamma Irradiated Potassium Chromate by Electron Spin Resonance Spectroscopy, *J. Chem. Soc., A*: 782 (1970).
9. G. Harbottle, Szilard-Chalmers Reaction in Crystalline Compounds of Chromium, *J. of Chem. Phys.*, 22: 1083 (1954).
10. Anonim, Radioisotope Production And Quality Control, Technical Report Series, IAEA, Vienna, 128: 124 – 148 (1971).
11. M.A. Toropova, Zhurnal Neorganicheskoi Khimii, 2: 1201 (1957).
12. Anonim, Tentative Procedures of Quality Control, Dokumen Kendali Kualits, PRAB, Batan, Bandung.
13. V.D. Nevedov, M.A. Toropova, Ispol'zovanie Karbonilov Dlya Vydeleniya Radioizotopov Cr^{51} , Mo^{99} , W^{187} , Tc^{99} , Re^{188} , *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 3: 175 (1958).
14. C.L. Rollinson, Chromium, Molybdenum And Tungsten, in: J.C. Ballar, et al, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford 1:623 – 769 (1973).
15. J.O. Edwards, *Inorganic Reaction Mechanism*, Benyamin, New York, 149 (1964).