

## PENGUKURAN RASIO ISOTOP STABIL DARI SAMPEL AIR MENGUNAKAN SPEKTROMETER MASSA DAN APLIKASINYA DALAM BIDANG HIDROLOGI

Djijono, Wandowo, Bungkus Pratikno, Alip  
Pusat Aplikasi Isotop dan Radiasi

### ABSTRAK

**PENGUKURAN RASIO ISOTOP STABIL DARI SAMPEL AIR MENGGUNAKAN SPEKTROMETER MASSA DAN APLIKASINYA DALAM BIDANG HIDROLOGI.** Pengukuran terhadap kandungan isotop stabil di dalam sampel air dapat dilakukan dengan membandingkan masa minor dengan masa mayor pada unsur yang akan diukur. Deuterium dinyatakan dalam rasio  $H^+$  terhadap  $HD^+$ . Sedangkan untuk Oksigen-18 adalah rasio dari masa 18 dan masa 16 dari  $H_2O$ . Air diubah menjadi bentuk gas dengan metoda EIPSTEIN dan MAYEDA dan diukur dengan spektrometer massa sistem kolektor ganda. Faktor kesalahan untuk Deuterium adalah 2 permill dan untuk Oksigen-18 adalah 0.2 permill. Hubungan antara Deuterium dan Oksigen-18 dapat dipakai untuk identifikasi masalah-masalah hidrologi.

### ABSTRACT

**MEASUREMENT OF STABLE ISOTOPE RATIO OF WATER SAMPLE USING MASS SPECTROMETER AND ITS APPLICATION ON HYDROLOGY.** The concentration of the stable isotope in the water can be determined by comparing of major and minor mass of that elements. Deuterium is expressed as the ratio of  $H^+$  by  $HD^+$  while Oxygen-18 is expressed by the ratio of 18 mass and 16 mass  $H_2O$ . Water sample is changed to gas by EIPSTEIN and MAYEDA method and is analyzed by mass spectrometer double collector system. Measurement error is 2 per mill for Deuterium and 0.2 per mill for Oxygen-18. The relationship of Deuterium and Oxygen-18 can be used to identify the various problems on hydrology.

### PENDAHULUAN

Pemakaian isotop untuk bidang hidrologi berkembang dari isotop buatan ke arah penggunaan isotop stabil, yaitu isotop yang sudah ada di alam. Isotop alam ini termasuk bidang ilmu baru yang berkembang pada dasa warsa terakhir. Beberapa masalah hidrologi yang dapat dipecahkan menggunakan isotop stabil ini ialah meliputi identifikasi asal-usul air tanah dan daerah *recharge*, interelasi antara air tanah dan air permukaan serta pengaruh penyusupan air laut ke dalam air tanah.

Penelitian-penelitian tersebut dilakukan dengan metoda sampling, dimana air diambil dari daerah yang diteliti kemudian dianalisis di laboratorium dengan menggunakan spektrometer massa. Kandungan Deuterium dan Oksigen-18 yang didapat dari pengukuran tersebut kemudian dihubungkan dalam bentuk grafik yang akan didapatkan persamaan garis linier. Intersep dari persamaan tersebut merupakan Deuterium eksek dan *slope*-nya adalah menyatakan tingkat evaporasi dari sampel air yang diukur.

Beberapa karakteristik jenis air yang sudah pasti ialah air laut yang dinyatakan mempunyai kandungan nol baik untuk Deuterium maupun Oksigen-18. Air hujan akan mengikuti suatu pola tertentu yaitu eksek Deuterium 10 dan *slope*-nya adalah 8, sedangkan mata air panas yang potensi panasbuminya tinggi mempunyai *slope* mendatar. Air yang mengalami evaporasi cenderung berada pada antara *slope* 8 dan datar tergantung dari tingkat evaporasi dari media air tersebut.

Faktor-faktor lain yang mempengaruhi nilai kandungan isotop stabil ini adalah perubahan-perubahan yang disebabkan proses alami, misalnya elevasi, atau pengkayaan akibat pertukaran (*exchange*) dengan suatu batuan tertentu dan temperatur tertentu. Komposisi isotop stabil dalam air mengikuti perubahan-perubahan fasa pada daur hidrologi. Dengan demikian isotop stabil yakni Deuterium dan Oksigen-18 lazim dipakai untuk *tracer* dan identifikasi masalah-masalah hidrologi.

### PENDEKATAN DAN ANALISIS MASALAH.

Pengukuran rasio isotop stabil didasarkan pada kelimpahan masing-masing massa isotop yang akan diukur. Dalam penelitian hidrologi yang biasa dipakai untuk pendekatan masalah adalah hidrogen massa-1 dan deuterium massa-2, oksigen massa-16 dan massa-18 dan karbon massa-12 dan massa-13. Sedangkan hidrogen massa-3 dan karbon massa-14 adalah merupakan isotop radioaktif. Deuterium dan Oksigen-18 merupakan senyawa air HDO dan H<sub>2</sub>O<sup>18</sup> sedangkan Tritium dan Karbon adalah senyawa HTO dan CO<sub>2</sub> yang larut dalam air. Semua senyawa tersebut menunggal dengan air dan mengikuti proses daur hidrologi.

Tabel berikut menggambarkan kelimpahan masing-masing isotop yang ada di alam yang digunakan dalam berbagai studi hidrologi.

Tabel Kelimpahan Isotop Dalam Air

Isotop	Kelimpahan (%)	Kestabilan	Waktu Paruh (th)
H <sub>1</sub> (massa-1)	99.985	Stabil	-
Deuterium	0.015	Stabil	-
Tritium	10 <sup>-15</sup> - 10 <sup>-12</sup>	Radioaktif	12.26
Oksigen-16	99.76	Stabil	-
Oksigen-18	0.20	Stabil	-
Karbon-12	98.89	Stabil	-
Karbon-13	1.11	Stabil	-
Karbon-14	1.2 x 10 <sup>-12</sup>	Radioaktif	5730

Di dalam penelitian hidrologi, peranan isotop alam radioaktif dapat dijadikan fungsi skala waktu karena sifat peluruhan radiaktivitasnya. Masing-masing dengan keterbatasan umur waktu paruhnya. Tritium terbatas sampai lebih kurang 35 th dan karbon-14 terbatas sampai antara 35000 dan 50000 tahun.

Isotop lingkungan yang stabil terutama Deuterium dan Oksigen-18 sebagai konstituen molekul air mempunyai sifat yang unik. Dengan kondisi geografis mereka terdistribusi di alam dengan karakteristik dan konsentrasi tertentu. Di dalam studi air tanah terdapat hal yang sangat menguntungkan, bahwa Deuterium dan Oksigen-18 mempunyai sifat tidak mengalami konsentrasi dengan material akuifer yang dilalui selama pergerakannya, kecuali melewati daerah geothermal (magma) bumi karena temperaturnya sangat tinggi, dapat menyebabkan **exchange** (pertukaran) oksigen antara air tanah dengan material magma.

Agar lebih jelas perannya sebagai perunut dalam mekanisme implementasinya terhadap air tanah maka perlu diketahui perubahan konsentrasi pada fasa-fasa di dalam daur hidrologi. Perbandingan kelimpahan antara H<sub>2</sub>O<sup>16</sup>, HDO dan H<sub>2</sub>O<sup>18</sup> di alam masing-masing adalah 997880 : 320 : 2000 ppm. H<sub>2</sub>O<sup>16</sup> adalah molekul yang paling dominan dan merupakan senyawa utama air. Sedangkan HDO dan H<sub>2</sub>O<sup>18</sup> adalah molekul yang lebih berat merupakan senyawa minor tetapi perubahannya masih dapat terdeteksi. Proses evaporasi dan kondensasi di alam dalam daur hidrologi menyebabkan molekul-molekul tersebut mengalami fraksinasi. Ada dua kemungkinan perubahan yang terjadi akibat proses fraksinasi yaitu pengkayaan (**enrichment**) atau pemiskinan (**depleted**) dari rasio isotop HDO/H<sub>2</sub>O<sup>16</sup> atau H<sub>2</sub>O<sup>18</sup>/H<sub>2</sub>O<sup>16</sup>.

Fluktuasi perubahan rasio isotop sangat jelas tergambar pada kandungan isotop air hujan. Pada daur hidrologi proses terjadinya air hujan diawali pada penguapan terhadap air laut yang mempunyai nilai nol. Nilai nol ini merupakan SMOW (Standard Mean Ocean Water). Uap air laut ini mempunyai kandungan yang deplesi yaitu mempunyai nilai yang negatif terhadap standar air laut. Setelah sampai di atmosfer dan terbawa oleh angin maka uap ini mengalami proses pendinginan dan terkondensasi membentuk awan dan hujan.

Pada proses ini molekul air yang lebih berat akan lebih dulu terkondensasi meninggalkan sisa uap menjadi hujan. Tentunya sisa tersebut mengalami deplesi yang lebih besar dibandingkan dengan uap awalnya. Akibatnya hujan berikutnya mempunyai nilai rasio isotop yang lebih kecil. Hal ini disebabkan oleh temperatur kondensasi dan altitude. Di sini jelas terlihat hubungan antara temperatur dan **altitude** dari air hujan mempengaruhi kandungan Deuterium dan Oksigen-18. Dengan demikian asal-usul air tanah dapat diidentifikasi dari **altitude**-nya.

Penelitian terhadap air hujan secara global diseluruh dunia telah dilakukan oleh IAEA pada kurun waktu puluhan tahun atas lebih dari 100 negara. Hasilnya menunjukkan persamaan garis lurus  $\delta D = 8 \delta O^{18} + 10$  yang disebut **global meteoric water line**. Dalam penelitian-penelitian yang mencari hubungan antara altitude dan konsentrasi kandungan Deuterium dan Oksigen-18 ditemukan bahwa konsentrasi Deuterium mengalami deplesi 2.5 permill per 100 m dan Oksigen-18 mengalami deplesi 0.25 permill per 100 m. Karena sifat air hujan yang tidak mengalami evaporasi setelah infiltrasi ke dalam bumi, maka setiap perubahan-perubahan kandungan air tanah dapat diidentifikasi tempat **recharge**-nya.

Air permukaan seperti danau atau air sungai telah mengalami proses penguapan yang lebih besar dari air hujan yang langsung infiltrasi masuk ke dalam tanah. Hal tersebut menyebabkan air permukaan mempunyai nilai yang lebih kaya dari rata-rata air hujan setempat. Apabila berinfiltrasi masuk ke dalam air tanah maka akan terjadi percampuran (**mixing**). Dengan grafik hubungan antara Deuterium dan Oksigen-18 proses percampuran ini akan dengan jelas dapat diikuti melalui garis percampuran antara air tanah dan air permukaan. Pada kasus terhadap penyusupan (**interusi**) air laut terhadap air tanah digunakan metode yang sama yaitu mengikuti garis hubungan antara air tanah setempat terhadap titik nol yaitu nilai kandungan Deuterium dan Oksigen-18 untuk air laut.

Gambar 2 menunjukkan grafik hubungan antara Deuterium dan Oksigen-18 pada beberapa kasus hidrologi.

## METODA ANALISIS.

Spektrometer massa yang digunakan untuk pengukuran rasio isotop adalah dikembangkan oleh NIER pada tahun 1947. Ciri utamanya adalah penggunaan kolektor ganda yang tiap-tiap kolektor berfungsi untuk mengukur suatu massa tertentu. Sehingga masing-masing massa dapat dibandingkan antara yang satu dengan yang lain.

Terdapat tiga bagian utama dari sistem Spektrometer ini yakni Sumber ion, Lintasan medan magnet dan Kolektor ion. Rangkaiannya dapat dilihat pada Gambar-1.

### Sumber Ion

Gas hasil preparasi dari sampel air dimasukkan melalui **manifold** sistem inlet dan dimasukkan ke dalam rangkaian sumber ion. Gas ini ditembak dengan emisi elektron dari filament dan diubah menjadi ion positif. Filament dari bahan **tungsten** dialiri tegangan tinggi positif dari panel kontrol. Untuk mengarahkan lintasan ion menuju medan magnet diperlukan celah kolimasi yang terdiri dari beberapa parameter yaitu Half-Plate, Repeller, Voltase Elektron dan Fokus.

Untuk melakukan ionisasi pada sumber ion ini dibutuhkan tegangan tinggi berkisar antara 1000 sampai 4500 volt positif, tergantung dari kuat ringannya massa gas yang diukur. Untuk Deuterium diperlukan tegangan 4100 volt dan Oksigen-18 sebesar 2600 volt. Dengan tegangan tinggi ini ion gas terakselerasi melewati celah kolimator yang **beam**-nya diatur parameternya menggunakan **plate-plate** untuk mendapatkan kualitas puncak yang ideal. Besarnya energi kinetik dari ion tergantung dari massa, kecepatan, tegangan akselerasi dan besarnya elektron imbu. Oleh sebab itu makin ringan gas yang akan diukur, makin tinggi tegangan yang diperlukan.

### Medan magnet

Terdapat dua macam magnet yang digunakan yakni magnet permanen dan yang tidak permanen yaitu elektromagnet. Terdapat kelebihan dan kekurangan masing-masing dari kedua cara ini. Besarnya jari-jari lengkungan magnet disesuaikan dengan besarnya massa yang akan diukur. Makin besar massanya makin besar radius jari-jari dari lengkungan magnetnya. Dengan menggunakan rumus hubungan antara jari-jari lintasan ion dan massa, voltase dan kekuatan medan magnet, maka untuk pengukuran Deuterium jari-jari lintasan sekitar 15 cm dan untuk Oksigen-18 adalah 35 cm. Lebar lintasan adalah  $2 \times 0.5$  cm dalam keadaan vakum. Dengan kondisi ini maka akselerasi ion akan sempurna dan besarnya lintasan masing-masing massa akan terpisah secara akurat.



### Kolektor Ion

Pengumpul ion untuk pengukuran Deuterium terdiri dari dua elektrode yang dilengkapi tabung Faraday dan plat **Suppressor** dengan tegangan negatif. Sedangkan untuk Oksigen-18 terdiri dari tiga buah elektrode yang masing-masing untuk massa mayor dan minor, yaitu massa 44, 45 dan 46. Untuk mencegah kebocoran arus maka dipasang **ring guard** yang di orde-kan yaitu suatu kolimasi kolektor utama terhadap **suppressor**. Arus ion yang tertangkap pada kolektor ini sangat kecil yakni sekitar  $10^{-13}$  Amper. Untuk itu diperlukan amplifier DC yang penguatannya disesuaikan dengan kebutuhan target penganalisa yaitu  $4 \times 10^{-9}$  Amper. Amplifier ini harus punya stabilitas tinggi dan **noise** yang rendah.

Selain tiga bagian penting tersebut di atas, terdapat beberapa hal spesifik dari spektrometer massa isotop rasio yaitu sistem inlet ganda yaitu berfungsi untuk memasukkan gas referensi dan gas sampel yang pengaturannya dilakukan dengan katup **change-over** yang membuka dan menutup secara bergantian dengan faktor koreksi ekor (**tail correction**) yang sangat kecil dan kecepatan pembuangan residu gas yang cukup tinggi, serta efek memori pada katup yang dapat diabaikan. Hal lain yang tidak kalah pentingnya ialah penggunaan kapiler antara penampung gas dan analiser. Dengan kapiler ini dimungkinkan tidak terjadinya fraksinasi selama gas dalam perjalanan dari inlet sistem ke analiser.

### METODE PERHITUNGAN HASIL ANALISIS

Hasil pengukuran terhadap rasio kandungan Deuterium dan Oksigen-18 lazimnya menggunakan notasi  $\delta$  (delta) dan dengan satuan ‰ (permil). Nilai  $\delta$  didapatkan dari selisih pengukuran sampel dan referensi dibagi dengan referensi.

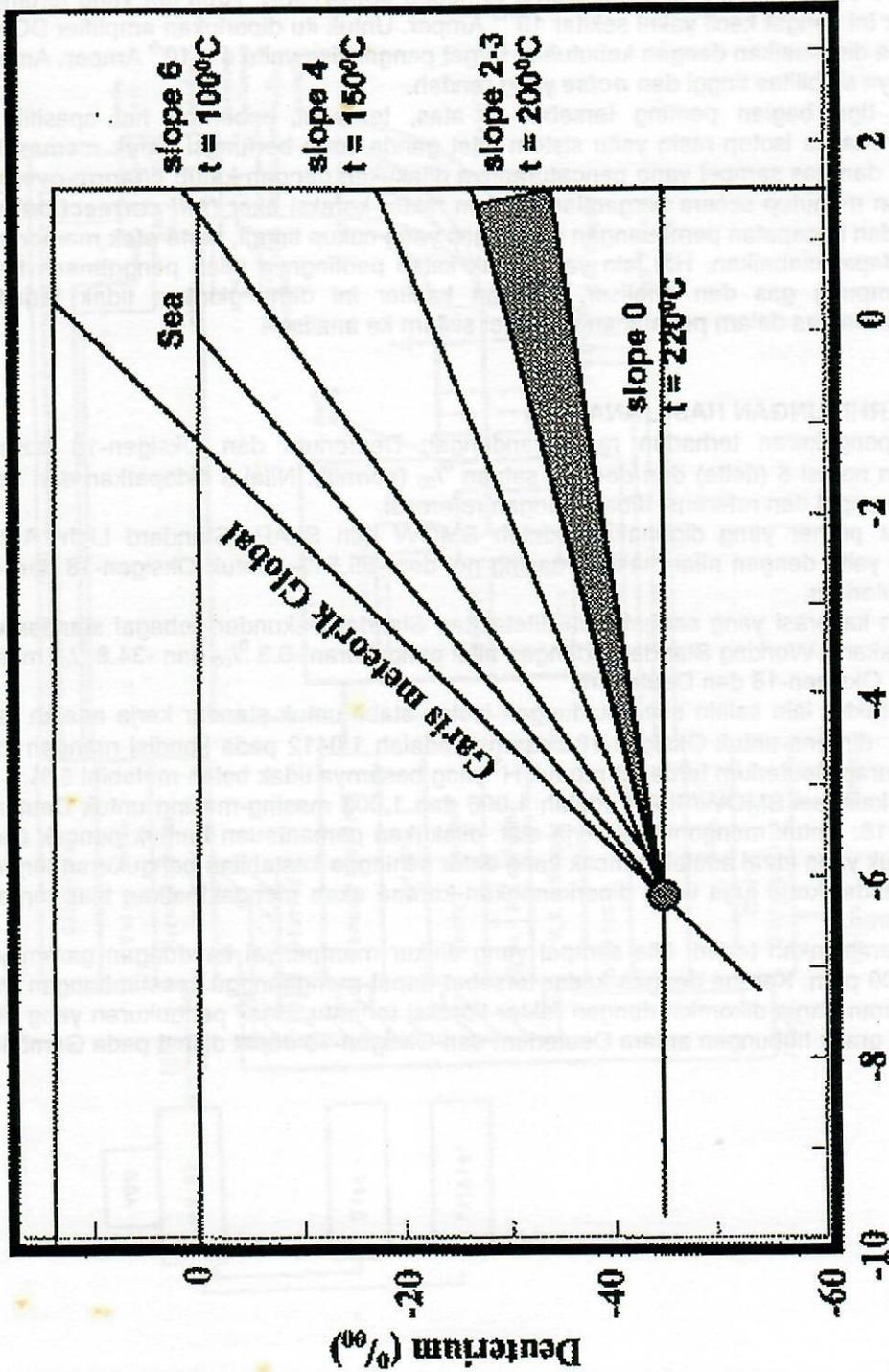
Standar primer yang digunakan adalah SMOW dan SLAP (Standard Light Antartic Precipitation) yaitu dengan nilai masing-masing nol dan  $-55.5$  ‰ untuk Oksigen-18 dan  $-428$  ‰ untuk Deuterium.

Dengan kalibrasi yang sangat teliti ditetapkan Standar Sekunder sebagai standar kerja yaitu JAW (Jakarta Working Standard) dengan nilai pengukuran  $-6.3$  ‰ dan  $-34.8$  ‰ masing-masing untuk Oksigen-18 dan Deuterium.

Faktor-faktor lain selain nilai kandungan isotop stabil untuk standar kerja adalah faktor fraksinasi ( $\alpha$ ) dimana untuk Oksigen-18 besarnya adalah 1.0412 pada kondisi ruangan  $29^{\circ}\text{C}$ . Pada pengukuran Deuterium terdapat produk  $\text{H}^3$  yang besarnya tidak boleh melebihi 5 %.

Faktor kalibrasi SMOW/SLAP adalah 1.006 dan 1.003 masing-masing untuk Deuterium dan Oksigen-18. Untuk mengontrol kinerja alat, dilakukan pemantauan bentuk puncak (**peak-shape**). Bentuk yang ideal adalah puncak yang datar sehingga kestabilan pengukuran terjamin. Evaporasi standar kerja juga tidak diperkenankan karena akan mengakibatkan bias terhadap hasil pengukuran.

Efek garam akan terjadi bila sampel yang diukur mempunyai kandungan garam yang melebihi 10000 ppm. Karena dengan kadar tersebut dapat mengganggu kesetimbangan maka hasil pengukuran harus dikoreksi dengan faktor koreksi tertentu. Hasil pengukuran yang diplot dalam bentuk grafik hubungan antara Deuterium dan Oksigen-18 dapat dilihat pada Gambar-2.



Gambar 2. Grafik efek suhu terhadap perubahan komposisi isotop oksigen 18 dan deuterium

## KESIMPULAN

Pengukuran rasio isotop stabil dari sampel air yaitu Deuterium dan Oksigen-18 dengan menggunakan spektrometer massa SIRA dan Delta-S dapat menghasilkan data-data yang cukup akurat. Hal ini terbukti dari hasil plot antara Deuterium dan Oksigen-18 yang konsisten dan cocok dengan teori evaporasi.

Deviasi kesalahan cukup baik yaitu 0.2 ‰ dan 2 ‰ masing-masing untuk Oksigen-18 dan Deuterium, dimana dalam batas tersebut kesalahan masih dianggap wajar oleh IAEA.

Hasil-hasil pengukuran Deuterium dan Oksigen-18 dalam sampel air ini sudah diaplikasikan dalam berbagai penelitian terutama bidang hidrologi.

## DAFTAR PUSTAKA

1. Technical Report Series No. 210, Stable Isotope Hydrology, Deuterium and Oxygen-18 in the water cycle, IAEA, Vienna (1981)
2. NIER, A.O., Mass Spectrometer for Isotope and gas Analysis, Rev.Sci.Instrumentation 18, 398 (1947)
3. EPSTEIN,S, MAYEDA,T., Variation of oxygen-18 content of Water from Natural Resources, Geochim Cosmochim, Acta 4, 213 (1963)
4. FRIEDMAN,A.I., Deuterium Content of Natural Water and Other Substances, Geochim, Cosmochim, Acta 4, 89 (1978)
5. MOOK, W.G., GROOTES, P.M., The Measuring Procedure and Correction for The High-precision Mass Spectrometer Analysis of Isotop Abundance Ratios, Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys. 12, 272 (1973)
6. O'NEIL,J.R., ADAMI,L.H., EPSTEIN,S., Revised Value for O<sup>18</sup> Fractionation between CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O at 25°C, J.Res.Us, Geol. Survey 3, 623 (1975)
7. DANSGAARD,W., The Isotopic Composition of Natural Waters, Medd. Greenland 2, 165 (1961)
8. CRAIG,H., Standard for Reporting Concentration of Deuterium and Oxygen-18 in Natural Water, Science 133, 1833 (1971)
9. GONFIANTINI,R., Standard for Stable Isotope Measurements in Natural Compounds, Nature, London 271, 534 (1987)