

PENENTUAN POTENSIOMETRIK URANIUM
DENGAN MODIFIKASI METODE TITAN

Sigit, Widodo P Soemartono

pusat Penelitian Bahan Murni dan Instrumentasi
Badan Tenaga Atom Nasional
Yogyakarta

I N T I S A R I

Penentuan potensiometrik uranium 5 - 40 mg dengan modifikasi metode Titan telah dipelajari.

Uranyl sulfat 3,5 hidrat digunakan sebagai sumber uranium standard. Uranium (VI) direduksi menjadi uranium (IV) oleh titan (III). Kemudian uranium (IV) dititrasi secara potensiometrik dengan kalium bikhromat menggunakan elektroda platina dan kalomel.

Hasil analisa menunjukkan, uranium teranalisa rerata 55,33 % terhadap berat uranium sulfat 3,5 hidrat dengan kesalahan relatif rerata 0,25 %, kesaksamaan 0,72 % dan simpangan baku 0,40 % pada tingkat keyakinan ~~98,27 %~~.

95 %

A B S T R A C T

potentiometric determination of 5 - 40 mg uranium by Titan method has been studied.

The uranyl sulfate 3,5 hydrate was used as standard uranium source. The uranium VI was reduced to uranium (IV) by titanium (III). The resultant uranium (IV) was titrated by potassium dichromate potentiometrically using platinum and calomel electrode.

The results of analysis gave 55,33 % uranium, calculated to overall weight of uranyl sulphate 3,5 hydrate, having 0,25 % of relative error, 0,72 % reproducibility and 0,40 % standard deviation at ~~68,27~~ confidence level.

95%

I. PENDAHULUAN

Dalam sistem ekstraksi proses Purex, penentuan komposisi-komponen baik dalam umpan maupun hasil sangat diperlukan. Pesawat ekstraktor dapat berupa pengaduk pengenal atau kolom pulsa. Jika ekstraktor yang dipakai adalah pengaduk pengenal, maka cuplikan hasil diambil dari setiap tingkat. Karena volume tiap tingkat terbatas, maka jumlah cuplikan yang dianalisa terbatas pula. Dengan perkataan lain, komponen yang terdapat di dalam cuplikan tersebut sedikit. Agar penentuan jumlah komponen tepat, diperlukan suatu metode analisa yang sederhana namun baik hasilnya.

J. Corpel dan F. Regnaud telah melakukan percobaan untuk menentukan Fe, U dan Pu menggunakan serium sulfat sebagai oksidator dan titan (III) klorida sebagai reduktor dalam medium asam sulfo nitrat⁽¹⁾. Prinsip tersebut digunakan pada Cetama Cactus untuk menentukan uranium dalam cuplikan 20 - 250 mg tetapi dengan oksidator kalium bikhromat. Dengan cara ini didapat keseksamaan 1 %⁽²⁾. Karena menggunakan titan sebagai pereduksi maka prosedur Cetama Cactus disebut juga metode Titan.

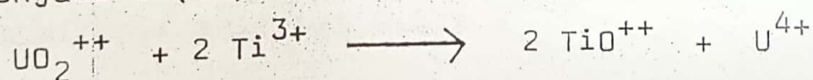
Penerapan metode Titan yang telah dilaksanakan memberi hasil, untuk kandungan uranium dalam cuplikan 100 - 300 mg kesalahan relatif 0,85 % dan kedapatulangan 0,45 %. Hasil ini cukup baik. Tetapi untuk kandungan uranium 20 - 60 mg memberikan kesalahan yang cukup besar yaitu 2,26 %⁽⁴⁾. Untuk mengatasi hal ini dicoba dengan memodifikasi metode Titan agar dapat menganalisa uranium dalam jumlah kecil.

Adapun yang dimaksudkan dengan modifikasi di sini adalah mengurangi kuantitas pereaksi yang digunakan pada prosedur Cetama Cactus (metode Titan) antara 1/8 sampai 1/3 kalinya. Sebagai bahan standard yang mengandung uranium dipakai uranil sulfat 3,5 hidrat (USH).

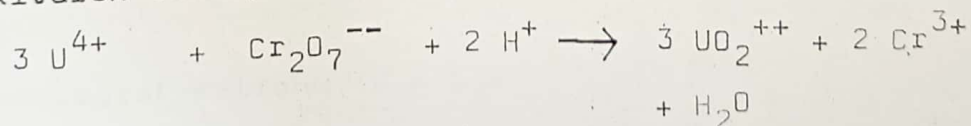
Penentuan uranium secara titrasi potensiometrik yang didasarkan atas reaksi redoks sangat diganggu oleh adanya ion nitrat, karena ikut tereduksi oleh pereduksi kuat seperti pereduksi Jones (amalgam - Zn), Cr (II) dan lain-lain. Ion nitrat dalam larutan selalu beresetimbangan dengan ion nitrit yang dapat mengoksidasi kembali U (IV) menjadi U (VI). Hal ini menyebabkan pengamatan titik ekuivalen tidak baik. Untuk mengatasi hal ini maka pengaruh nitrat harus dihilangkan dengan stabilisator tertentu misalnya asam sulfamat. Asam sulfamat akan menetralsir ion nitrit menurut reaksi :



pada penentuan uranium dengan metode Titan, U (VI) direduksi menjadi U (IV) oleh titan (III) menurut reaksi:



Kemudian U (IV) dioksidasi dengan kalium bikhromat hingga titik ekuivalen tercapai.



Kelebihan titan (III) dinetralsir dengan ion nitrat dan udara.

Titrasi potensiometrik dijalankan dengan mengukur

perubahan potensial elektroda yang dicelupkan ke dalam larutan pada saat pereaksi ditambahkan. Elektroda yang dipakai adalah satu elektroda kerja platina dan satu elektroda pembanding calomel. Dengan memplotkan setiap harga potensial terbaca dan volume titran yang ditambahkan maka titik ekuivalen dapat ditentukan melalui titik belok kurva. Cara lain untuk menentukan titik ekuivalen yaitu dengan membuat kurva dE/dV versus volume titran. Titik ekuivalen adalah puncak kurva. Dalam penelitian ini digunakan metoda yang disebutkan terakhir.

II. TATA KERJA

A. Bahan

1. Uranil sulfat 3,5 hidrat kristal
2. Asam nitrat 65 %
3. Asam sulfat 95 - 97 %
4. Asam sulfamat kemurnian 99,5 %
5. Larutan titan (III) khlorid 15 %
6. Larutan ferikhlorida
7. Barium difenil sulfonat 0,5 %
8. Larutan kalium bikhromat

Bahan - bahan tersebut diperoleh dari Merck.

B. Alat

1. Potensiograf Metrohm E - 536
2. Dosimat Metrohm E - 535
3. Pengaduk magnet Metrohm E - 649
4. Timbangan listrik Sartorius

5. Elektroda platina dan elektroda kalomel

6. Alat - alat gelas

C. Tata kerja

1. Uranil sulfat 3,5 hidrat sejumlah tertentu ditimbang secara tepat, lalu dimasukkan ke dalam gelas beker.
2. Medium (campuran asam nitrat, asam sulfat 2 N dan asam sulfamat) sebanyak 15 ml dimasukkan ke dalam gelas beker.
3. Larutan diaduk dan setelah USH larut semua sejumlah titan (III) khlorida ditambahkan, kemudian ditunggu lima menit.
4. Larutan feri khlorida dan barium difenil sulfonat ditambahkan masing - masing 1 tetes.
5. Elektroda platina dan kalomel dicelupkan ke dalam larutan yang akan dititrasi.
6. Buret diisi penuh dengan kalium bikhromat 0,01 N atau 0,1 N, lalu ujung buret dicelupkan ke dalam larutan di atas.
7. Titrasi potensiometrik dimulai dengan menjalankan potensiograf.
8. Titrasi dihentikan apabila titik ekuivalen telah dicapai.
9. Jumlah uranium dalam cuplikan ditentukan dengan rumus:

$$U = 119 V N$$

dengan : U = jumlah uranium, mg

V = volume $K_2Cr_2O_7$, ml

N = normalitas $K_2Cr_2O_7$, meq/ml

10. Kadar uranium dalam USH :

$$\frac{\frac{238,03}{429,14} \times a}{a} \times 100 \% = 55,47 \%$$

(a = berat USH)

III. PEMBAHASAN HASIL

Metode Titan dapat dipakai untuk menentukan uranium seratus sampai 300 mg dengan hasil yang cukup baik; tetapi uranium dalam jumlah kecil hasilnya kurang memuaskan⁽⁴⁾. Modifikasi metode Titan dimaksudkan untuk dapat menentukan uranium dalam jumlah kecil.

Hasil percobaan penentuan uranium dengan modifikasi metode Titan adalah :
untuk kandungan uranium dalam cuplikan dan titan (III) khlorida yang dipakai masing - masing,

a. 5 - 15 mg dan 0,4 ml:	kesalahan relatif rerata	=	0,04 %
	kedapatulangan	=	0,58 %
	simpangan baku	=	0,32 %
	U teranalisa rerata	=	55,49 %
	jangkau (54,99 % - 55,98 %)		
	tingkat keyakinan	=	68,27 % 95%
	banyaknya percobaan, n	=	30
b. 15- 30 mg dan 0,5 ml:	kesalahan relatif rerata	=	0,05 %
	kedapatulangan	=	0,72 %
	simpangan baku	=	0,40 %
	U teranalisa rerata	=	55,44 %
	jangkau (54,69 % - 55,82 %)		
	tingkat keyakinan	=	68,27 % 95%
	jumlah percobaan, n	=	31
c. 30 -40 mg dan 1,0 ml:	kesalahan relatif rerata	=	0,72 %
	kedapatulangan	=	0,60 %
	simpangan baku	=	0,33 %

n = 33

58.27%
C11-7 W

95%

U teranalisa rerata = 55,07 %
jangkau (54,66 - 55,94) %.

Ketiga hasil tersebut di atas memperlihatkan bahwa uranium teranalisa rerata berada di atas atau di bawah kadar uranium dalam uranil sulfat 3,5 hidrat teoritis. Hal ini dapat dimengerti karena dalam pelaksanaan analisa terdapat beberapa kesalahan seperti kesalahan operasi, pelaksanaan, instrumen dan sebagainya. Namun demikian jika dilihat baik ketelitian maupun keseksamaannya menunjukkan hasil yang baik.

Apabila ditinjau secara menyeluruh, maka penentuan uranium 5 - 40 mg dengan modifikasi metode Titan memberikan hasil, kesalahan relatif rerata 0,25 %, kedapatulangan 0,72 persen dan simpangan baku 0,40 % pada tingkat keyakinan enam puluh delapan duapuluh tujuh perseratus persen, untuk 94 kali percobaan/analisa. Uranium teranalisa rerata 55,33 % atau 0,14 % lebih kecil dari pada kandungan uranium dalam USH teoritis.

IV. KESIMPULAN

1. Modifikasi metode Titan untuk penentuan uranium dalam jumlah kecil menunjukkan ketelitian dan keseksamaan yang cukup baik dengan uranium teranalisa rerata 55,33 persen terhadap berat uranium sulfat 3,5 hidrat, kesalahan relatif rerata 0,25 %, keseksamaan 0,72 % dan simpangan baku 0,40 % pada tingkat keyakinan ~~68,27 %~~ 92.
2. Cara analisa dengan modifikasi metode Titan ini dapat dimanfaatkan dalam melayani operasi pesawat pengaduk

pengenap, apabila umpan larutan uranil nitrat dibuat tanpa pengotor. Penelitian yang sama masih diperlukan dengan memberikan pengotor pada larutan USH.

A C U A N

1. Corpel, J. dan Regnaud, F., "Cerimetric en milieu nitrique. Application au dosage du fer, de l'uranium et du plutonium", Anal. Chim. Acta, 27, 36-39 (1962).
2. "Dosage Volumetrique de l'uranium", *Cetama Cactus I*, no. I., pp. 1-3, Paris, 1964.
3. Lahagu, F., "Studi Penentuan Uranium Dalam Larutan Mengandung Ion Nitrat Secara Titration Potensiometrik Menggunakan Besi (II)-sulfat Sebagai Pereduksi", BATAN - PRAB, Bandung, 1979.
4. Sigit, "Studi Penentuan Potensiometrik Uranium Dalam Air Memakai $TiCl_3$ Sebagai Reduktor", BATAN-PPBMI, Yogyakarta, 1982.
5. Slanina, J., et. al., "An Accurate Potentiometric Titration of 5-25 mg Uranium", pp. 157-163, IAEA-SM-201/65.
6. Vogel, A.I., "A Text-book of Quantitative Inorganic Analysis", pp. 410 - 420, Van Nostrand, 1965.

-ooooOoooo-