

PENGARUH JUMLAH INTERNAL STANDAR  
BROMOBENZENE PADA PENETAPAN U FASA ORGANIK  
DENGAN METODA PENDAR SINAR - X

ISWANI S.

Kelompok Kimia Analisa, Pusat Penelitian  
Bahan Murni dan Instrumentasi, BATAN,  
Yogyakarta.

INTISARI

Telah diselidiki pengaruh banyaknya bromobenzene ( 10  $\lambda$ , 20  $\lambda$  dan 100  $\lambda$  ) pada penetapan uranium fasa organik ( hasil ekstraksi larutan uranium dari fasilitas Pemurnian Uranium dengan 30 % TBP - 70 % kerosin, variasi  $\text{HNO}_3$  2 - 4 N ) dengan metoda pendar sinar X, sumber eksitasi  $^{109}\text{Cd}$ .

Metoda ini cepat dan teliti terutama untuk penetapan U langsung dalam fasa organik. Ketiga kurva kalibrasi standar perbandingan  $\frac{I_{U\lambda}}{I_{BrK\lambda}} V_B$  konsentrasi U ( mgr/ml ) dibuat dari larutan uranil nitrat dengan konsentrasi U = 1 - 50 mgr/ml dalam 30 % TBP - 70 % kerosin -  $\text{HNO}_3$  3 N. Dari hasil pengamatan diperoleh bahwa ketiga kurva kalibrasi standar linier dan merupakan garis lurus. Variasi  $\text{HNO}_3$  ( larutan air ) tidak mempengaruhi penetapan U fasa organik. Konsentrasi U yang dihitung dengan kurva standar yang menggunakan bromobenzene sebanyak 20  $\lambda$  lebih tepat dari pada kurva standar yang menggunakan bromobenzene 10  $\lambda$ . Terlihat bahwa konsentrasi U yang diperoleh dengan menggunakan bromobenzene 20  $\lambda$  mendekati konsentrasi U yang diperoleh dengan metoda titrimetri.

## ABSTRACT

The effect of bromobenzene amounts ( 10  $\lambda$  , 20  $\lambda$  , and 100  $\lambda$  ) was studied for uranium determination in organic phase using X-ray fluorescence spectrometric method, with  $^{109}\text{Cd}$  as excitation source. This method was rapid and precise particularly for direct uranium determination in organic phase. The three standard calibration curve i.e the ratio of  $\frac{I_{U\lambda}}{I_{BrK\lambda}}$  Vs U concentration ( mgr/ml ) were made from the uranyl nitrate solution with U concentration 1 - 50 mgr/ml, in a 30 % TBP - 70 % kerosene system. It was found that the three calibration curves were linear. The nitric acid variation had no influence in the U organic phase determination. The U concentration which was calculated by using the standard calibration curve ( bromobenzene 20  $\lambda$  ) was more accurate than those of bromobenzene 10  $\lambda$  . It is seen that the U concentration which was calculated by using this curve approximates the U concentration found by titrimetric method.

### I. PENDAHULUAN

Metoda spektrometri pendar sinar X dengan teknik internal standar bromobenzene telah dikembangkan terutama untuk analisa langsung uranium ( U ) dan thorium ( Th ) dalam pelarut organik. (b) Penambahan internal standar kedalam larutan organik bertujuan untuk memperkecil pengaruh " matrix " terhadap unsur yang ditentukan. Kurva standar antara intensitas garis spektra unsur yang ditentukan / intensitas garis spektra internal standar ( I unsur / I internal standar ) terhadap konsentrasi unsur merupakan garis lurus untuk daerah konsentrasi tertentu dan tak tergantung pada matrix. Dengan kata lain perbandingan tersebut akan tetap untuk daerah konsentrasi tertentu. Meskipun demikian banyaknya internal standar

yang ditambahkan akan mempengaruhi perbandingan I garis spektra unsur / I garis spektra internal standar, sehingga apabila jumlah internal standar yang ditambahkan kedalam larutan standar dengan daerah konsentrasi unsur tertentu, berbeda jumlahnya maka akan diperoleh kemiringan kurva yang berbeda pula dan kemungkinan pula jangkauan linieritasnya berbeda pula. Unsur-unsur yang berfungsi sebagai internal standar adalah unsur dengan nomer atom  $Z \pm 1$ , dan atau mempunyai tenaga garis spektra sinar X mirip / mendekati tenaga garis spektra unsur yang ditentukan. Contoh U dalam fasa organik tenaga  $UL_{\alpha} = 13,613$  keV sedang tenaga  $BrK_{\alpha} = 11,923$  keV. Uranium dalam fasa air, tenaga  $UL_{\alpha} = 13,613$  keV dan tenaga  $ThL_{\alpha}$ ,  $YK_{\alpha}$  atau  $SrK_{\alpha}$  masing-masing 12,966 keV, 14,957 keV dan 14,164 keV. (1)

Pada penelitian ini dilakukan analisa U langsung dalam fasa organik dengan menggunakan bromobenzene  $10 \lambda$ ,  $20 \lambda$ . Larutan U dengan konsentrasi 1 - 50 mg/ml ( 1 - 50 gr/l ) masing-masing dieksitasikan selama 2000 detik. Kurva-kurva standar  $\frac{I_{UL_{\alpha}}}{I_{BrK_{\alpha}}}$  Vs konsentrasi U ( mg/ml ) dengan ketiga variasi jumlah bromobenzene merupakan garis lurus dengan kemiringan berbeda. (gambar 1,2 dan 3) Ketiga kurva tersebut dipakai sebagai kurva standar penetapan U fasa organik dari fasilitas Pemurnian Uranium. Diperoleh bahwa kurva standar yang menggunakan bromobenzene  $20 \lambda$  lebih tepat digunakan sebagai standar penetapan U fasa organik daripada kurva standar yang menggunakan bromobenzene sebanyak  $10 \lambda$ .

## II. BAHAN DAN TATA KERJA

### II.1. Bahan dan peralatan.

Perangkat pendar sinar X terdiri dari :

- Detektor Si(Li) No Model Ortec 7013-06180, No. Seri 8-1564 dihubungkan analisator salur ganda 1024 salur Model Ortec 6240 B yang

dilengkapi sumber tegangan tinggi dan amplifier semua buatan Ortec.

Optimasi alat cacah : amplifier 452, coarse gain 100, fine gain 1,04. Diskriminator 1,0 dan 10,40 HV = -1500 volt. Unipolar output 10 volt.

- Larutan standar uranil nitrat ( $UO_2(NO_3)_2$ ) dalam TBP - kerosin ( 30 % TBP - 70 % kerosin yang telah mengekstrak  $HNO_3$  3 N ) konsentrasi U = 1 - 50 mgr/ml.
- Larutan bromobenzene ( BD = 1,4991 )
- Alat-alat gelas, pipet mikro, radioisotop Cd-109  $T_{1/2} = 1,3$  tahun.

## II.2. Tata kerja.

Pembuatan kurva kalibrasi U.

- Dibuat larutan induk  $UO_2(NO_3)_2$  dalam 30 % TBP - 70 % kerosin ( yang telah mengekstrak  $HNO_3$  3 N ) dengan konsentrasi U = 100 mg/ml
- Dipipetkan masing-masing sejumlah tertentu larutan induk kedalam labu takar 10 ml, ditambahkan larutan bromobenzene sebanyak 10  $\lambda$ . Larutan diencerkan dengan TBP - kerosin hingga batas. Konsentrasi U dari masing-masing larutan ini 1 - 50 mgr U/ml.
- Dari larutan diatas dipipetkan masing-masing 5 ml larutan kedalam wadah yang terbuat dari flexiglass (  $\phi = 23$  mm, t = 24 mm ). Larutan dieksitasikan dengan  $^{109}Cd$  selama 2000 detik. Puncak spektra  $UL_{\alpha}$  pada kurva kalibrasi energi terletak pada nomer saluran 526 sedang  $BrK_{\alpha}$  terletak pada nomer saluran 459.
- Pekerjaan ini diulangi dengan jumlah bromobenzene 20  $\lambda$  dan 100  $\lambda$ .
- Dibuat kurva-kurva kalibrasi antara  $\frac{I_{UL_{\alpha}}}{I_{BrK_{\alpha}}}$  terhadap konsentrasi U ( mg/ml ) kurva ini merupakan kurva kalibrasi standar penentuan

U didalam cuplikan.

### II.3. Penyediaan cuplikan.

Cuplikan berasal dari fasilitas Pemurnian Uranium hasil ekstraksi 30 % TBP - 70 % kerosin dengan kolom pulsa. Variasi konsentrasi air : 2,0 N ; 2,5 N ; 3,0 N ; 3,5 N dan 4,0 N. Dipipetkan 2,5 ml masing-masing larutan, diencerkan 10 kali dengan 30 % TBP - 70 % kerosin. Dari larutan yang telah diencerkan dipipetkan masing-masing 5 ml larutan kedalam labu takar 10 ml, ditambahkan 10  $\lambda$  bromobenzena kemudian larutan diencerkan hingga volum 10 ml dengan 30 % TBP - 70 % kerosin. Pekerjaan ini diulangi untuk bromobenzene 20  $\lambda$  dan 100  $\lambda$ .

### II.4. Pengukuran emisi sinar X.

Dipipetkan 5 ml larutan cuplikan kedalam wadah flexiglass. Dasar wadah terbuat dari kertas Mylar. Dengan kondisi optimum alat cacah seperti pada pembuatan kurva kalibrasi standar, diperoleh puncak  $UL_{\alpha}$  dan  $BrK_{\alpha}$  pada nomer salur 526 dan 459. Konsentrasi U dalam cuplikan dapat ditentukan dengan menginterpolasikan harga  $\frac{I_{UL_{\alpha}}}{I_{BrK_{\alpha}}}$  pada kurva standar yang sesuai. Spektrum sinar X dari larutan standar dan cuplikan dengan bromobenzene sebanyak 10  $\lambda$  dapat dilihat pada gambar 4 dan 5.

### III. HASIL DAN PEMBAHASAN

Dari hasil pengamatan yang diperoleh dengan metoda ini, ternyata banyaknya bromobenzene yang digunakan mempengaruhi kemiringan kurva standar U yang dihasilkan. Pada daerah konsentrasi U 1 - 50 mgr/ml ( atau 1 - 50 gr/l ) dengan bromobenzene sebanyak 10  $\lambda$  , 20  $\lambda$  dan 100  $\lambda$  , perbandingan intensitas  $\frac{UL_{\alpha}}{BrK_{\alpha}}$  bertambah besar tetapi berbeda untuk jumlah bromo

benzene yang berbeda. Gambar 1, 2 dan 3 menunjukkan bahwa  $\frac{IU_{\alpha}}{IBrK_{\alpha}}$  vs konsentrasi U masih linier pada daerah konsentrasi diatas dengan persamaan an kurva kalibrasi standar U masing-masing  $y = 0,5390 + 0,3427 x$  ;  $y = 0,2476 + 0,2484 x$  dan  $y = 0,0568 + 0,04709 x$ . Konsentrasi U yang diperoleh dengan menggunakan bromobenzene sebanyak 10  $\lambda$  dan 20  $\lambda$  dapat dilihat pada tabel ~~1~~ dan ~~2~~. Sedang yang menggunakan bromobenzene 100  $\lambda$  belum di peroleh hasil. Variasi keasaman air (  $HNO_3$  ) mempengaruhi hasil ekstraksi U fasa organik yang diperoleh, pada umumnya kenaikan normalitas  $HNO_3$  ( 2,0 - 4,0 N ) menaikkan konsentrasi U fasa organik. Dari ~~kurva~~ label tersebut dapat dilihat bahwa konsentrasi U yang diperoleh dengan menggunakan bromobenzene yang berbeda akan berbeda. Dengan membandingkan konsentrasi U yang diperoleh dengan metoda titrimetri ( tabel 1 ) dapat lah disimpulkan bahwa kurva standar  $\frac{IU_{\alpha}}{IBrK_{\alpha}}$  vs konsentrasi U dengan bromobenzene sebanyak 20  $\lambda$  lebih tepat / lebih sesuai dari pada kurva standar dengan bromobenzene sebanyak 10  $\lambda$ . Ini dapat dilihat dari konsentrasi U yang diperoleh dengan metoda titrimetri ( tabel ~~1~~ ) dan konsentrasi U yang diperoleh pada tabel ~~1~~. Perbedaan hasil konsentrasi pada tabel ~~1~~ dan ~~2~~ dimungkinkan penambahan bromobenzene sebanyak 20  $\lambda$ , atau karena pengaruh matrix larutan masih agak terasa. *10 belum mencapai optimum kondisi dibanding dari 20*

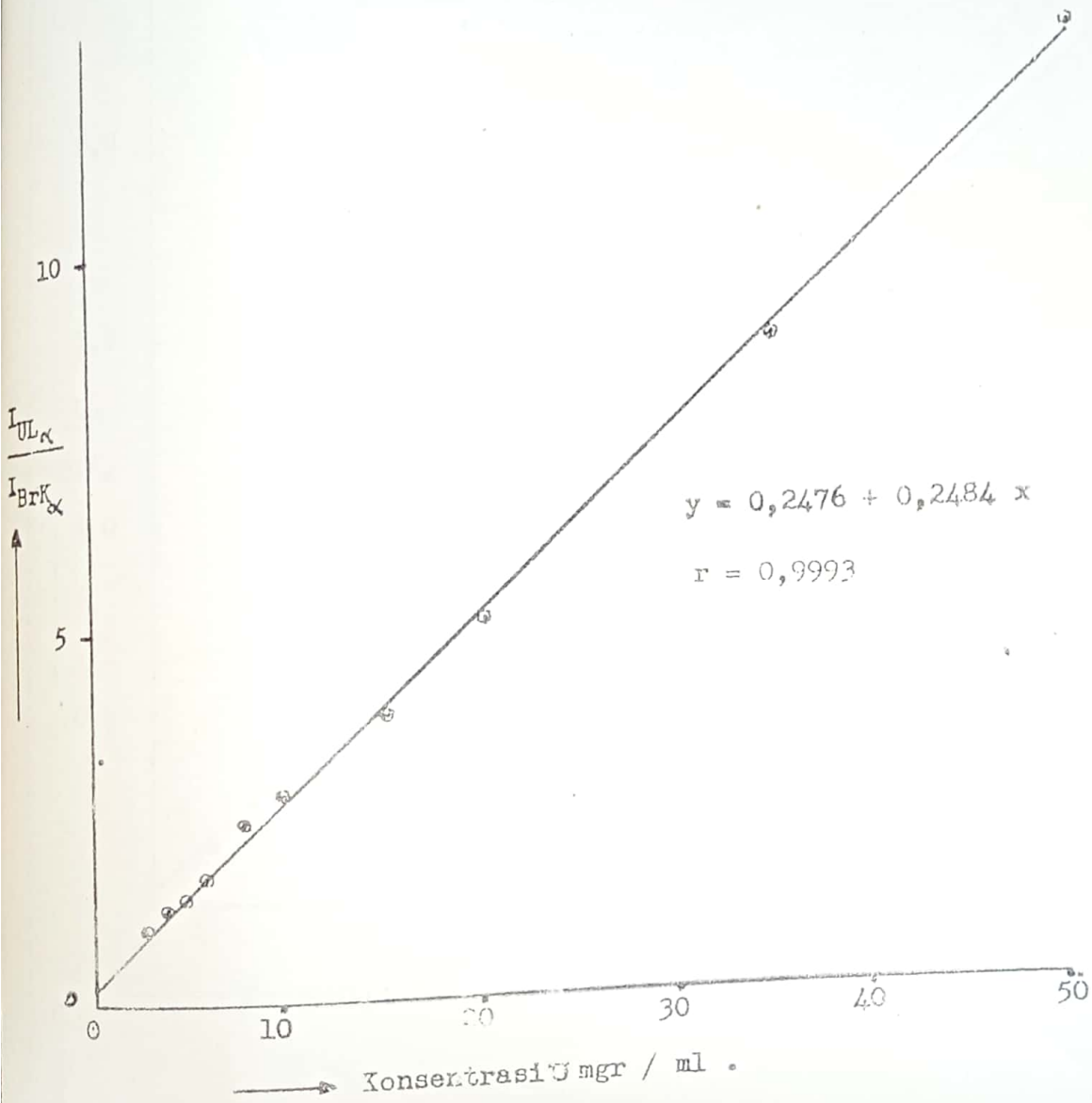
#### IV. KESIMPULAN

Dari hasil-hasil pengamatan dapatlah disimpulkan bahwa jumlah bromobenzene yang ditambahkan mempengaruhi kemiringan kurva kalibrasi standar U, meskipun pada daerah konsentrasi U 1 - 50 mg/ml kurva tersebut masih linier dan merupakan garis lurus. Penggunaan bromobenzene sebanyak 20  $\lambda$  lebih sesuai daripada penggunaan bromobenzene sebanyak 10  $\lambda$ , ini terlihat dari hasil konsentrasi U yang diperoleh dengan penambahan bromobenzene 20  $\lambda$  mendekati konsentrasi U yang diperoleh dengan titrimetri.

Keterangan gambar.

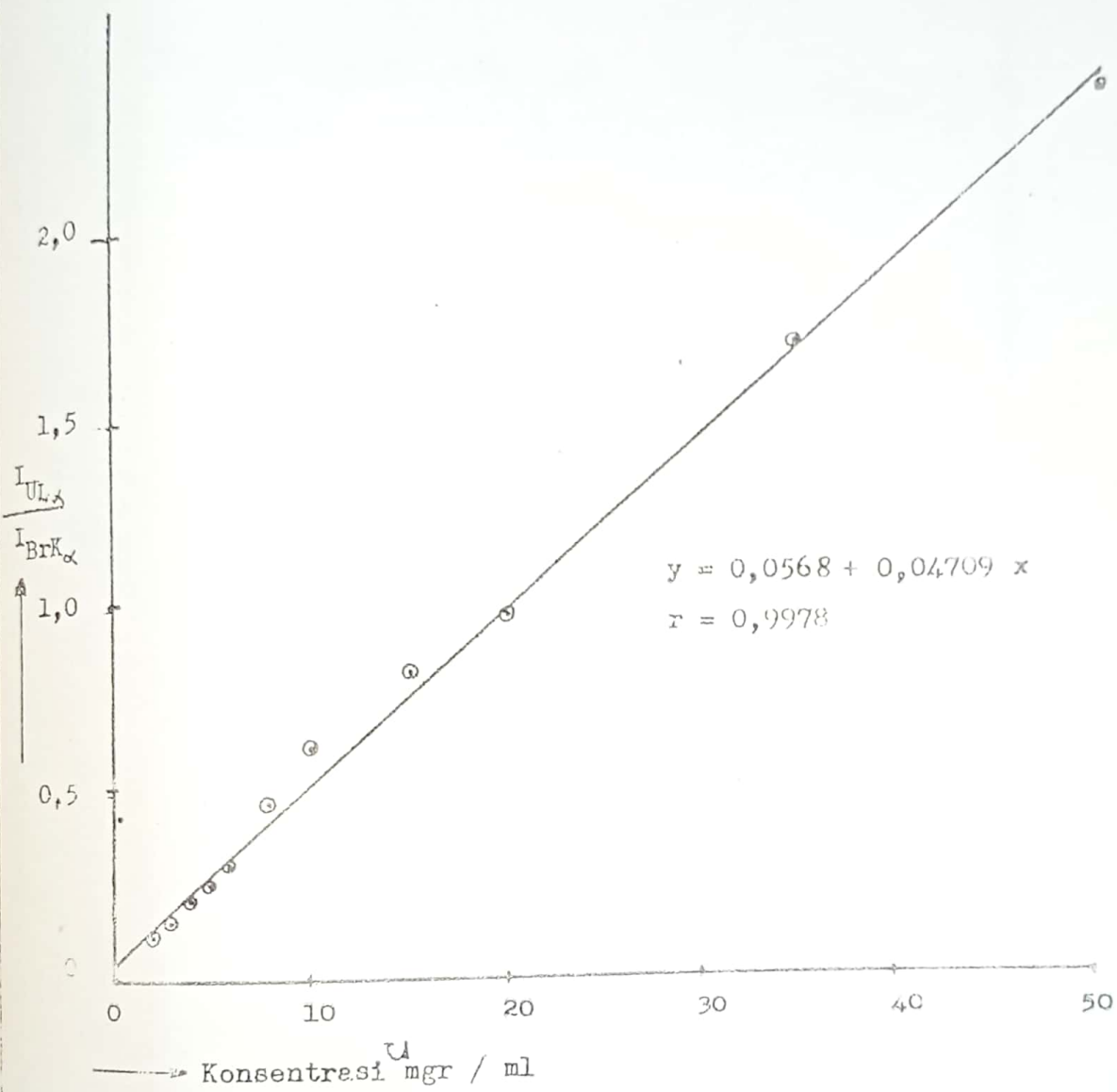
- Gambar 1. Kurva kalibrasi standar U fasa organik ( $\frac{I_{U_{132\alpha}}}{I_{BrK_{\alpha}}}$  vs konsentrasi U mg/ml ) untuk bromobenzene 10  $\lambda$  .
- Gambar 2. Kurva kalibrasi standar U fasa organik ( $\frac{I_{U_{132\alpha}}}{I_{BrK_{\alpha}}}$  vs konsentrasi U mg/ml ) untuk bromobenzene 20  $\lambda$  .
- Gambar 3. Kurva kalibrasi standar U fasa organik ( $\frac{I_{U_{132\alpha}}}{I_{BrK_{\alpha}}}$  vs konsentrasi U mg/ml ) untuk bromobenzene 100  $\lambda$  .
- Gambar 4. Spektrum larutan standar U ( bromobenzene 20  $\lambda$  ).
- Gambar 5. Spektrum larutan cuplikan Pemurnian Uranium ( bromobenzene 20  $\lambda$  ).
- Gambar 6. Spektrum hamburan kompton larutan cuplikan hasil ekstraksi U ( keasaman larutan air,  $HNO_3$  2 - 4N) Bromobenzene 10  $\lambda$  .
- Gambar 7. Spektrum hamburan kompton larutan cuplikan hasil ekstraksi U ( keasaman larutan air,  $HNO_3$  2 - 4 N ) Bromobenzene 20  $\lambda$  .

Gambar : 2.

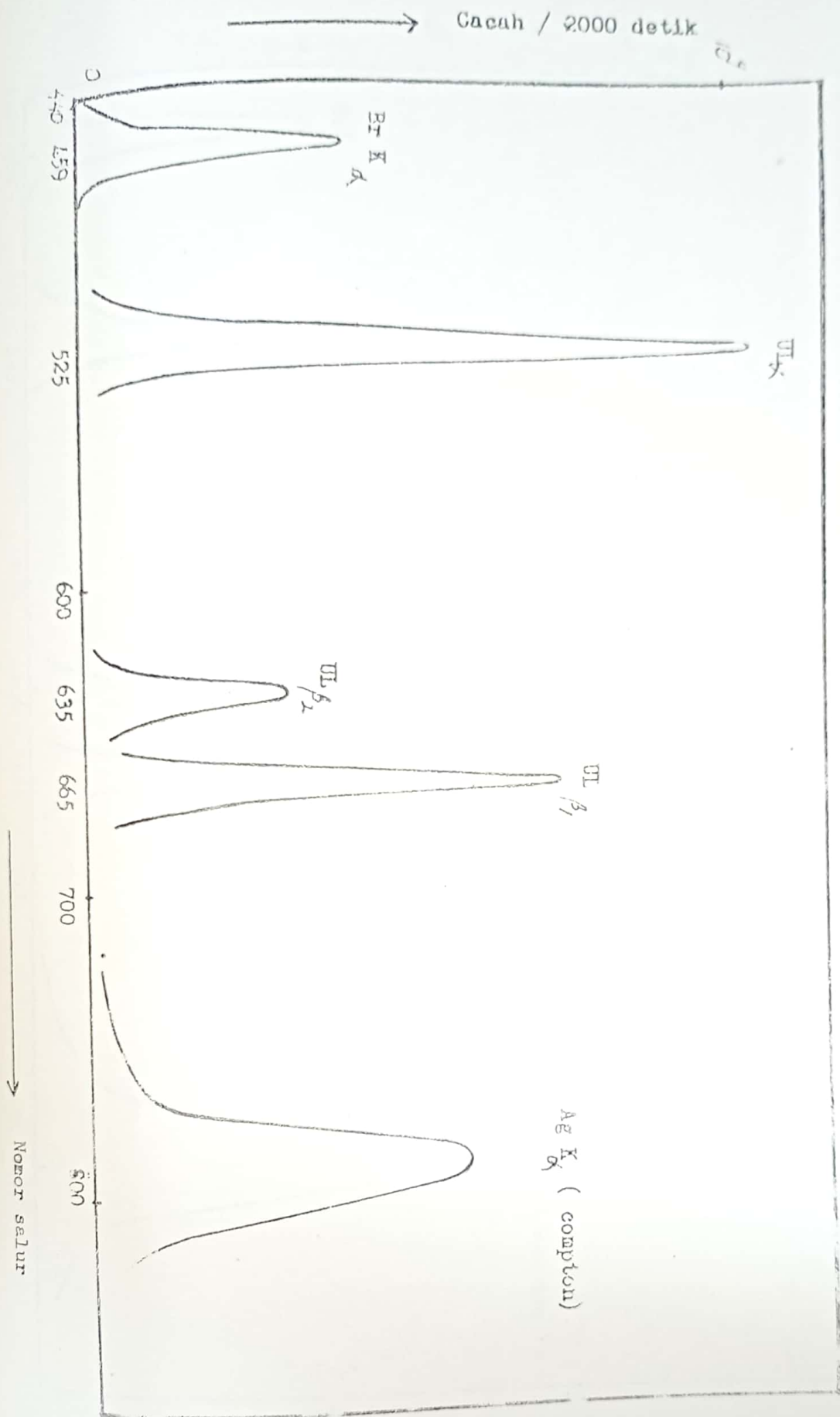




Gambar : 3.

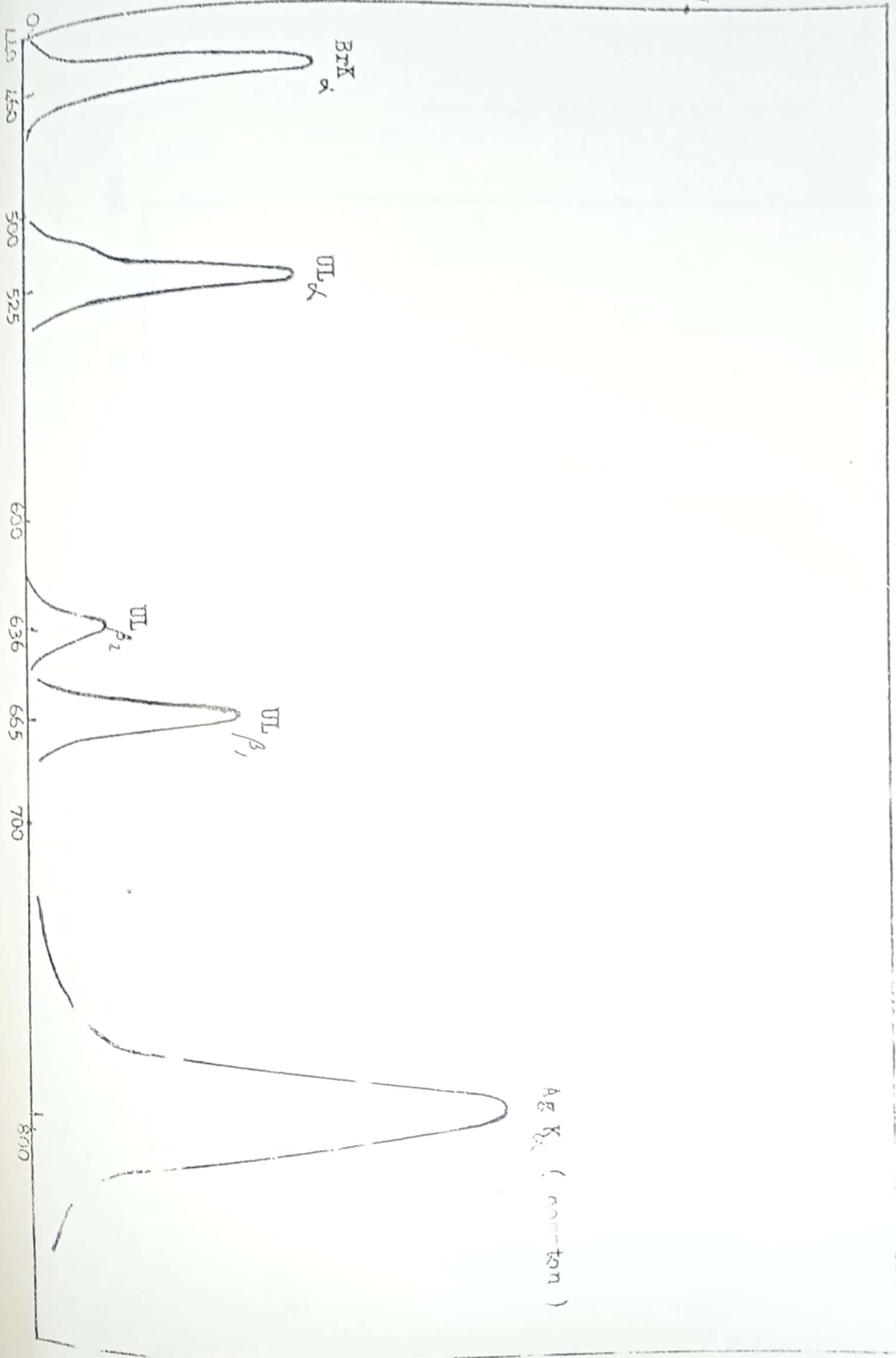


Gambar : 4.



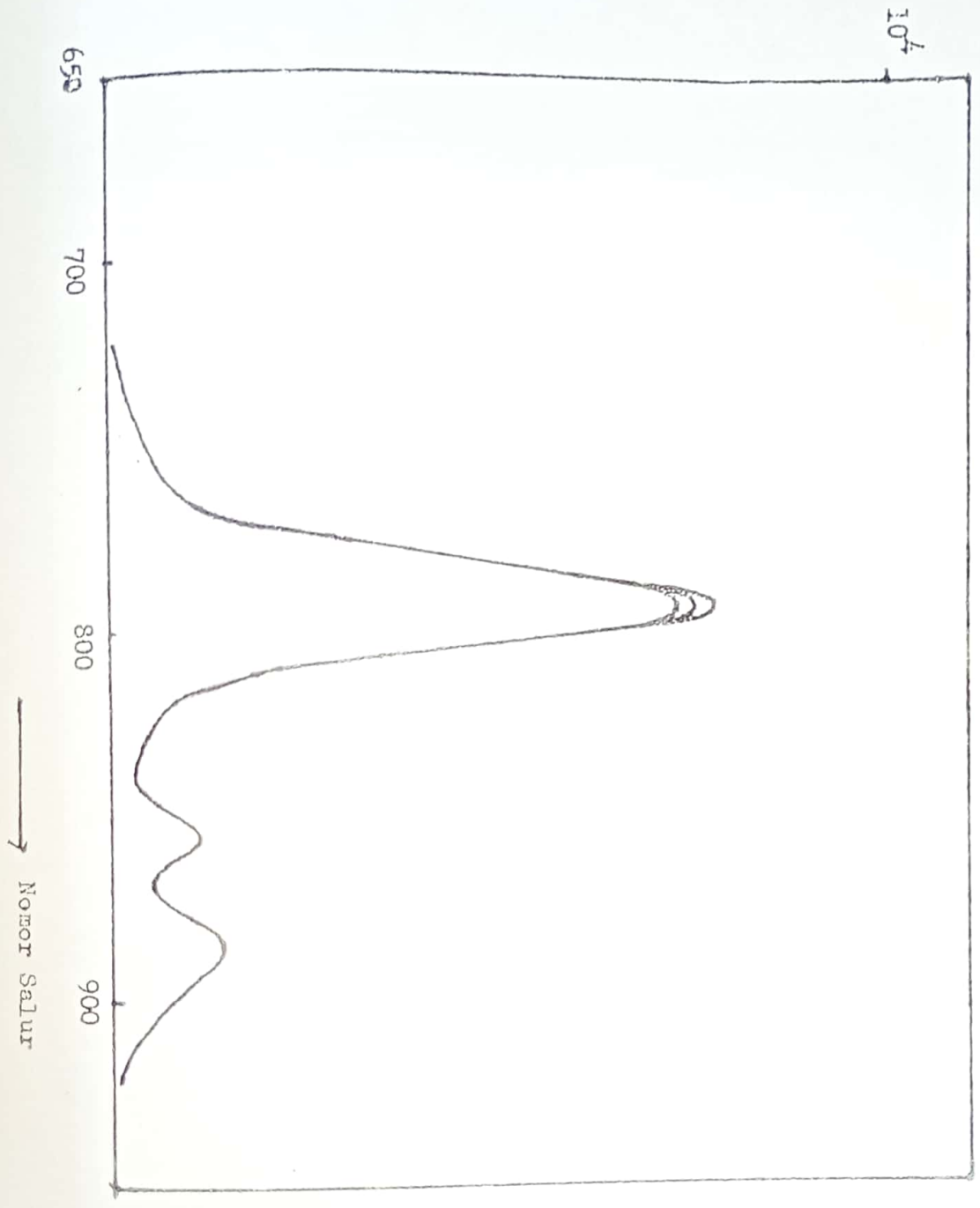
17510

Gaah / 2000 dotik



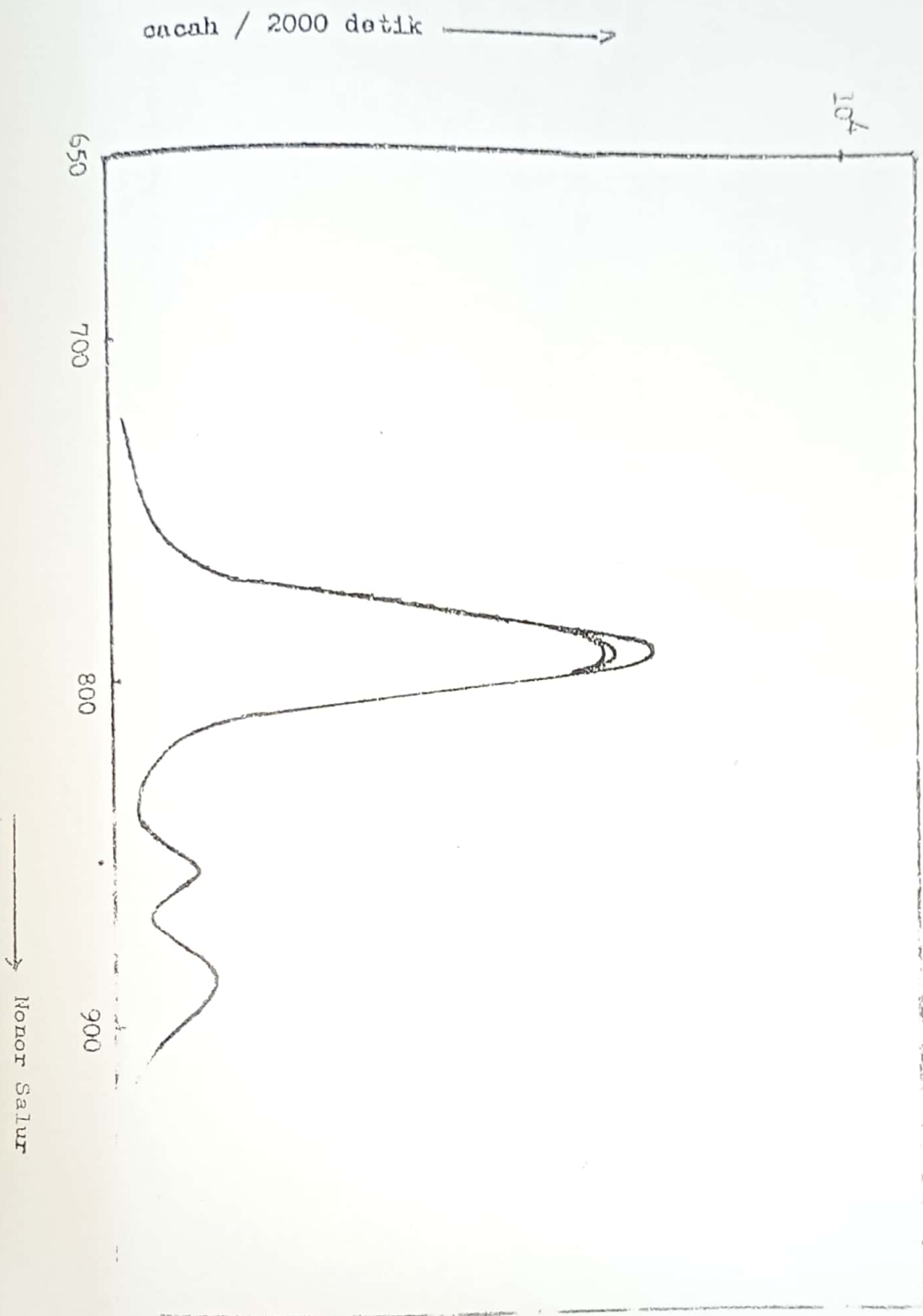
Gambar 5.

→ cacah / 2000 dotik.



nomor : 6.

Reber : 7.



C15-14

Tabel 1, 2 dan 3 : Hasil analisa U fasa organik ( 30 % TBP - 70 % kerosin ) dengan pendar sinar - X.

Waktu cacah : 2000 detik

Sumber eksitasi:  $10^9 \text{Cd}$

Jumlah bromobenzene :  $10 \lambda$  ,  $20 \lambda$  .

Persamaan kurva standar :  $Y = 0,5390 + 0,3427 X$

dan  $Y = 0,2476 + 0,2484 X$

Keasaman ( $\text{HNO}_3$ ) fasa air	Konsentrasi U dalam fasa organik ( gr/l )			
	bromobenzene $10 \lambda$	bromobenzene $20 \lambda$	titrimetri	
1,99	46,52	53,98	!	58,191
2,50	66,19	73,94	!	70,329
3,00	68,93	77,89	!	81,991
3,50	70,55	74,11	!	80,087
4,00	71,49	83,61	!	85,204

1. Bertin, E.F. " Introduction to X - Ray Spectrometric Analysis " , Plenum Press, New York, London ( 1970 ).
2. Birks, L.S., Brooks, E.L., " Analysis of uranium solutions by X-ray Fluorescence ", Analytical Chemistry, Vol. 23, No. 5 ( 1951 ).
3. Lambert, M.C., " X-Ray spectrographic determination of potassium, uranium, and thorium in pyro chemical samples ", Hanford Atomic Product Operation, Richland, Washington, June 20 (1960) HW - 65801 .
4. Muller, R.O., " Spectrochemical Analysis by X - Ray Fluorescence " , Plenum Press, New York (1972) .
5. Rodden, C.J., " Analysis of essential nuclear Reactor Materials " , New Brunswick Laboratory, U S A E C (1964) .
6. Pish, G., Huffman, A.A., " Quantitative determination of thorium and uranium solutions by fluorescence X - Ray spectrometry " , Analytical chemistry, Vol. 27, No 12, December ( 1955 ) .
7. Parus, J.L., Kierzek, J., " Rapid method of Uranium determination in solutions based on X - Ray fluorescence and absorption " , Journal of radio analytical chemistry, Vol. 24, 73 - 84 ( 1975 ) .
8. Wilson, H.M., Wheeler, G.V., " Determination of uranium in solution by X - Ray spectrochemistry " , January 30, ( 1957 ), IDO - 14393 .
9. C E A, Methodes d'analyse CETAMA No. 5, Presses Universitaires de France ( 1965 ) .