

# PENDAHULUAN ANALISA KUANTITATIF U

## DENGAN METODA POLAROGRAFI

oleh

Saryati

Rukihati

PPBML - BATAN - YOGYAKARTA

### INTISARI

Pengaruh dipelajari gangguan Fe, Cd, Mo,  $\text{NO}_2^-$  dan TBP pada potensial setengah gelombang,  $E_{1/2}$ , dan arus difusi,  $I_d$ , larutan uranium  $10^{-3}\text{M}$  dalam media asam nitrat dengan polarografi. Prosedur ini dikembangkan untuk analisa uranium dalam limbah. Dihasilkan bahwa Fe sampai  $5 \times 10^{-3}\text{M}$ , Mo sampai  $5 \times 10^{-9}\text{M}$ ,  $\text{NO}_2^-$  sampai  $0,5 \times 10^{-3}\text{M}$  dan TBP sampai  $0,415 \times 10^{-3}\text{M}$  tidak memengaruhi  $E_{1/2}$  dan  $I_d$  mulai konsentrasi  $0,15 \times 10^{-3}\text{M}$  menaikkan  $E_{1/2}$ . Tetapi Fe, Mo, Cd dan TBP menurunkan  $I_d$  dan  $\text{NO}_2^-$  menaikkan  $I_d$ .

### ABSTRACT

The influence of Fe, Cd, Mo,  $\text{NO}_2^-$  and TBP on the half wave potential,  $E_{1/2}$ , and the diffusion current,  $I_d$ , of  $10^{-3}$  uranium solution in nitric acid medium has been studied by means of polarography. This procedure has been designed for the analysis of uranium in the waste. The results showed that up to  $5 \times 10^{-3}\text{M}$  of Fe,  $5 \times 10^{-9}\text{M}$  of Mo,  $0,5 \times 10^{-3}\text{M}$  of  $\text{NO}_2^-$  and up to  $0,415 \times 10^{-3}\text{M}$  of TBP had no effect on  $E_{1/2}$ . However when the concentration of Cd was more than  $0,15 \times 10^{-3}\text{M}$ , there was an increase in  $E_{1/2}$ . On the other hand Fe, Mo, Cd, and TBP decrease the  $I_d$  and  $\text{NO}_2^-$  increase the  $I_d$ .

## I. PENDAHULUAN

Dalam proses pengambilan uranium dari batuan atau bahan bakar bekas selalu diusahakan agar uranium yang terbuang lewat sampah sedikit mungkin. Untuk ini diperlukan pengukuran uranium dalam sampah secara rutin. tentu saja konsentrasi uranium dalam sampah ini cukup kecil dalam larutan yang mempunyai radioaktivitas cukup tinggi (2,4,5).

Polarografi merupakan teknik pengukuran yang paling tepat untuk maksud ini karena polarografi merupakan teknik analisa yang cukup peka disamping prosedur pengukurannya cepat (5). Namun ada beberapa faktor yang perlu diperhatikan dalam penentuan uranium dengan metoda polarografi ini, yaitu adanya logam-logam lain atau senyawa yang aktif terhadap elektroda.

Sampah radioaktif dari proses purex, selain mengandung uranium juga mengandung Fe dan Mo. serta TBP dan  $\text{NaNO}_2$  (4,5), yang dapat mengganggu penentuan uranium dengan metoda polarografi. Jadi penelitian ini bertujuan mengetahui seberapa besar pengaruh Fe, Cd, Mo, TBP serta  $\text{NO}_2^-$  pada potensial setengah gelombang ( $E_{1/2}$ ) dan arus difusi ( $I_d$ ) uranium. Dan selanjutnya akan dicari bagaimana mengatasi pengaruh-pengaruh negatif tersebut. Jadi penelitian ini merupakan penelitian pendahuluan dalam rangka penentuan uranium dalam sampah secara rutin dengan metoda polarografi.

## II. DASAR-DASAR TEORI

Kecepatan difusi material aktif pada elektroda tergantung pada konsentrasi material tersebut. Sehingga dengan demikian arus difusi ada hubungannya dengan konsentrasi spesies yang mengalami

elektrolisa. Ilkovic menyatakan secara matematik hubungan arus difusi dengan konsentrasi untuk elektroda tetes merkuri dalam rumus:

$$I_d = 607 Z D^{1/2} C m^{2/3} t^{1/6}$$

dimana :  $I_d$  = arus difusi rata - rata selama waktu hidup tetes merkuri.

$Z$  = jumlah elektron dalam reaksi elektroda.

$D$  = koefisien difusi.

$C$  = konsentrasi.

$m$  = kecepatan alir merkuri.

$t$  = waktu hidup tetes merkuri.

Berdasarkan persamaan Ilkovic inilah dilakukan analisa kuantitatif dengan polarografi.

Besarnya potensial pada setiap titik dalam gelombang polarografi dinyatakan dengan persamaan Nernst;

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{C_{red}}{C_{oks}}$$

dimana :  $E$  = potensial rata - rata selama tetes merkuri hidup.

$E^{\circ}$  = potensial standart.

$C_{red}$ ,  $C_{oks}$  = konsentrasi reduktor, oksidator.

Dengan substitusi arus dari persamaan Ilkovic ( $i = kc$ ), maka didapatkan hubungan antara potensial dan arus;

$$E = E^{\circ} - \left( \frac{RT}{ZF} \ln \frac{k_{oks}}{k_{red}} \right) - \left( \frac{RT}{ZF} \ln \frac{i}{i_d - i} \right)$$

Pada suatu saat arus yang timbul adalah setengah arus difusi. Maka potensial pada saat ini adalah potensial setengah gelombang ( $E_{1/2}$ ).

$$E_{1/2} = E^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{k_{oks}}{k_{red}}$$

Dari persamaan Ilkovic,  $k = 607 Z D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$ , maka perbandingan

$k_{oks}/k_{red}$  dapat diganti dengan  $D_{oks}/D_{red}$  dan besar perbandingan ini

adalah satu. Sehingga dengan demikian persamaan diatas menjadi ;

$$E_{1/2} = E^{\circ}$$

Berdasarkan persamaan ini dapat diketahui bahwa potensial setengah gelombang adalah potensial standart untuk reaksi oksidasi reduksi dari spesies tertentu. Kenyataan ini adalah dasar informasi kualitatif yang didapat dari analisa dengan metoda polarografi.

### III. TATA KERJA

#### III.A. Bahan yang digunakan :

Uranyl nitrat, Asam nitrat, Cadmium nitrat, Ferri nitrat, Hexa amonium molibdat, Natrium nitrit, TBP. Semua bahan dari Merck.

#### III.B. Prosedure :

1. Dibuat larutan uranium  $10^{-3}$  M dalam  $\text{HNO}_3$  0, 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,2; 2,5; 3,0 dan 4 M.
2. Dibuat larutan uranium  $10^{-3}$  M dalam  $\text{HNO}_3$  2,2 M yang mengandung:
  - a). Fe sebesar 0;  $0,25 \times 10^{-3}$ ;  $0,5 \times 10^{-3}$ ;  $1,0 \times 10^{-3}$ ;  $2,0 \times 10^{-3}$ ;  $3,75 \times 10^{-3}$ ;  $5,0 \times 10^{-3}$  dan  $10,0 \times 10^{-3}$ .
  - b). Mo sebesar 0;  $0,5 \times 10^{-9}$ ;  $1,0 \times 10^{-9}$ ;  $3,0 \times 10^{-9}$ ;  $0,25 \times 10^{-9}$  dan  $5 \times 10^{-9}$  M.
  - c). Nitrit sebesar 0;  $0,5 \times 10^{-3}$ ;  $1,0 \times 10^{-3}$ ;  $1,5 \times 10^{-3}$ ;  $2,0 \times 10^{-3}$ ;  $2,5 \times 10^{-3}$ ;  $3,0 \times 10^{-3}$  dan  $4,0 \times 10^{-3}$  M.
  - d). Cd sebesar 0;  $0,5 \times 10^{-3}$ ;  $1,0 \times 10^{-3}$ ;  $1,5 \times 10^{-3}$ ;  $2,0 \times 10^{-3}$ ;  $3,75 \times 10^{-3}$ ;  $5,0 \times 10^{-3}$  dan  $10,0 \times 10^{-3}$  M.
  - e). TBP sebesar  $1,66 \times 10^{-4}$ ;  $4,15 \times 10^{-4}$ ;  $8,3 \times 10^{-4}$ ;  $12,45 \times 10^{-4}$ ;  $16,6 \times 10^{-4}$ ;  $20,7 \times 10^{-4}$ ;  $41,5 \times 10^{-4}$  dan  $83 \times 10^{-4}$  M.
3. Semua larutan diamati  $E_{1/2}$  dan  $I_p$  nya dengan polarografi menggunakan metoda DP ~~rapit~~, dengan elektroda tetes merkuri dan kondisi parameter alat :

$U_{\text{start}} : 0$

$U : -2,5 \text{ V}$

$t_{\text{drop}} : 0,4$

$\text{mm}/t_{\text{drop}} : 0,5$

$A/\text{mm} : 4 \times 10^{-8}$

speed paper: 100 mV/cm.

#### IV. PEMBAHASAN

Analisa dengan metoda polarografi didasarkan pada penafsiran kurva arus terhadap tegangan yang didapat apabila ion - ion tereduksi pada elektroda. Kurva ini disebut polarogram. Menurut teori dasar, besarnya  $E_{1/2}$  adalah karakteristik bagi zat tereduksi dengan elektrolit pendukung tertentu dan besarnya arus difusi sesuai dengan konsentrasi zat tereduksi, sehingga bentuk dan posisi polarogram tetap. Tetapi dalam praktek bentuk dan posisi polarogram ini dipengaruhi oleh ion - ion atau senyawa lain yang ada bersama zat tereduksi tersebut, seperti yang dihasilkan dari percobaan ini.

Perubahan polarogram ini kemungkinan disebabkan oleh "overlapping" untuk unsur - unsur yang mempunyai  $E_{1/2}$  berdekatan atau terganggunya proses oksidasi reduksi pada elektroda.

Dengan berubahnya konsentrasi elektrolit pendukung ternyata  $E_{1/2}$  dan  $I_d$  uranium berubah. Menurut tabel 1. makin besar konsentrasi  $\text{HNO}_3$  makin positif  $E_{1/2}$  dan harga  $I_d$  naik. Pada daerah konsentrasi  $\text{HNO}_3$  1,3 - 2,2 M terlihat bahwa  $E_{1/2}$  uranium konstant.

Menurut Propst<sup>(6)</sup> dan juga hasil percobaan ini ( gambar 2 )  $\text{Fe}^{+++}$  mempunyai  $E_{1/2} +0,276 \text{ V}$ . sedang  $\text{U}^{6+}$  mempunyai  $E_{1/2} -0,16 \text{ V}$ . Ternyata adanya  $\text{Fe}^{3+}$  sebesar 5 x kandungan U tidak merubah  $E_{1/2}$  U, tetapi  $I_d$  U terus turun dengan bertambahnya kandungan  $\text{Fe}^{3+}$  (Tabel 2, gambar 2 dan 4 ).

Menurut gambar 1.  $E_{1/2} \text{ Cd}^{2+}$  adalah  $-0,75 \text{ V}$ ; dan menurut gambar 4,  $E_{1/2} \text{ U}$  berubah menjadi  $-0,15 \text{ V}$ . Tetapi besarnya kandungan  $\text{Cd}^{2+}$  tidak mempengaruhi besarnya perubahan  $E_{1/2} \text{ U}$ , sedang  $I_d \text{ U}$  selalu turun dengan bertambahnya kandungan  $\text{Cd}^{2+}$  (Tabel 3).

$\text{Mo}^{6+}$  mempunyai  $E_{1/2} -0,096$  (gambar 2). Ternyata  $\text{Mo}^{6+}$  tidak merubah  $E_{1/2} \text{ U}$  (gambar 4), tetapi adanya  $\text{Mo}^{6+}$  menurunkan  $I_d \text{ U}$  (Tabel 4). Kothoff et al<sup>(3,4)</sup> melaporkan bahwa nitrit tereduksi langsung pada elektroda tetes merkuri. Juga nitrit dalam asam nitrat dapat mengoksidasi ion merkuro. Merkuro disini diproduksi larutan merkuri yang terkumpul pada dasar sel polarografi<sup>(2)</sup>. Adanya nitrit ini  $E_{1/2} \text{ U}$  tidak berubah sampai kandungan nitrit  $0,5 \times$  kandungan  $\text{U}$ . Pada kandungan nitrit lebih besar lagi  $E_{1/2} \text{ U}$  berubah menjadi  $-0,155 \text{ V}$ . Sedangkan  $I_d \text{ U}$  naik dengan naiknya kandungan nitrit (Tabel 5, gambar 3 dan 4). TBP adalah senyawa yang mudah terserap pada permukaan merkuri, sehingga TBP ini membentuk lapisan pada permukaan elektroda<sup>(1,6)</sup>. Akibatnya puncak polarogram  $\text{U}$  akan pecah<sup>(1)</sup> seperti pada gambar 3 dan gambar 5. Menurut tabel 6 kandungan TBP  $\leq 4,15 \times 10^{-4} \text{ M}$  tidak merubah  $E_{1/2} \text{ U}$  tetapi  $I_d$  nya turun. Kandungan TBP  $\gg 8,3 \times 10^{-4} \text{ M}$  puncak polarogram  $\text{U}$  pecah menjadi dua (gambar 5), sehingga sulit untuk menentukan  $E_{1/2}$  dan  $I_d$  nya. Gambar 6 memperlihatkan bahwa kenaikan konsentrasi TBP menurunkan  $I_d \text{ U}$  didalam larutan  $\text{U}$  yang mengandung campuran unsur - unsur  $\text{Cd}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mo}$  dan  $\text{NO}_2^-$ .

## V. KESIMPULAN

1. Elektrolit pendukung yang dipilih adalah  $\text{HNO}_3$   $2,2 \text{ M}$ .
2. Dalam larutan uranium  $10^{-3} \text{ M}$ , konsentrasi  $\text{Fe} \leq 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ , konsentrasi  $\text{Mo} \leq 5 \times 10^{-9} \text{ M}$ , konsentrasi TBP  $\leq 0,415 \times 10^{-3} \text{ M}$  dan

- konsentrasi  $\text{NO}_2^- \leq 0,5 \times 10^{-3} \text{ M}$   $E_{1/2}$  uranium tidak berubah,  
 konsentrasi  $\text{Cd} \geq 0,25 \times 10^{-3} \text{ M}$  merubah  $E_{1/2}$  U sebesar 0,01 V,  
 konsentrasi  $\text{NO}_2^- \geq 1 \times 10^{-3} \text{ M}$  merubah  $E_{1/2}$  U sebesar 0,005 V.
3. Adanya Fe, Cd, Mo dan TBP  $I_d$  uranium turun, dan  $\text{NO}_2^-$  menaikkan  $I_d$  uranium.
  4. Konsentrasi TBP  $\geq 8,3 \times 10^{-3} \text{ M}$  memecah puncak polarogram uranium.
  5. Dalam analisa uranium dengan metoda polarografi perlu diperhatikan jumlah dan macam unsur lain yang terdapat dalam larutan yang di-analisa.

#### DAFTAR ACUAN

1. Crow O.R. "Polarography of metal complexes". Academic Press. London and New York. (1969).
2. Koyama K. et al. "An automatic polarography for the determination of Uranium in process waste streams ". H.W. 30148. Desemb ( 1953 ).
3. Kolthoff I.M. et al. "Polarography" Second edd. Interscience Publisher. New York - London ( 1952 ).
4. Propst R.C. "Polarography determination of uranium in the presen of molibdenum" DP 236. Sept. (1957).
5. Propst R.C. "In line polarography of uranium in process waste". DP 572 Juni (1961).
6. Krzark D. et al. " Elektrochemical study of uranium (VI) in aqueous solution of TBP ". J. Electroanal. Chem. 33 (1971).
7. Sidney Siggia " Survey of analytical chemistry ". Mc Graw Hill Book Company New York ( 1968 ).

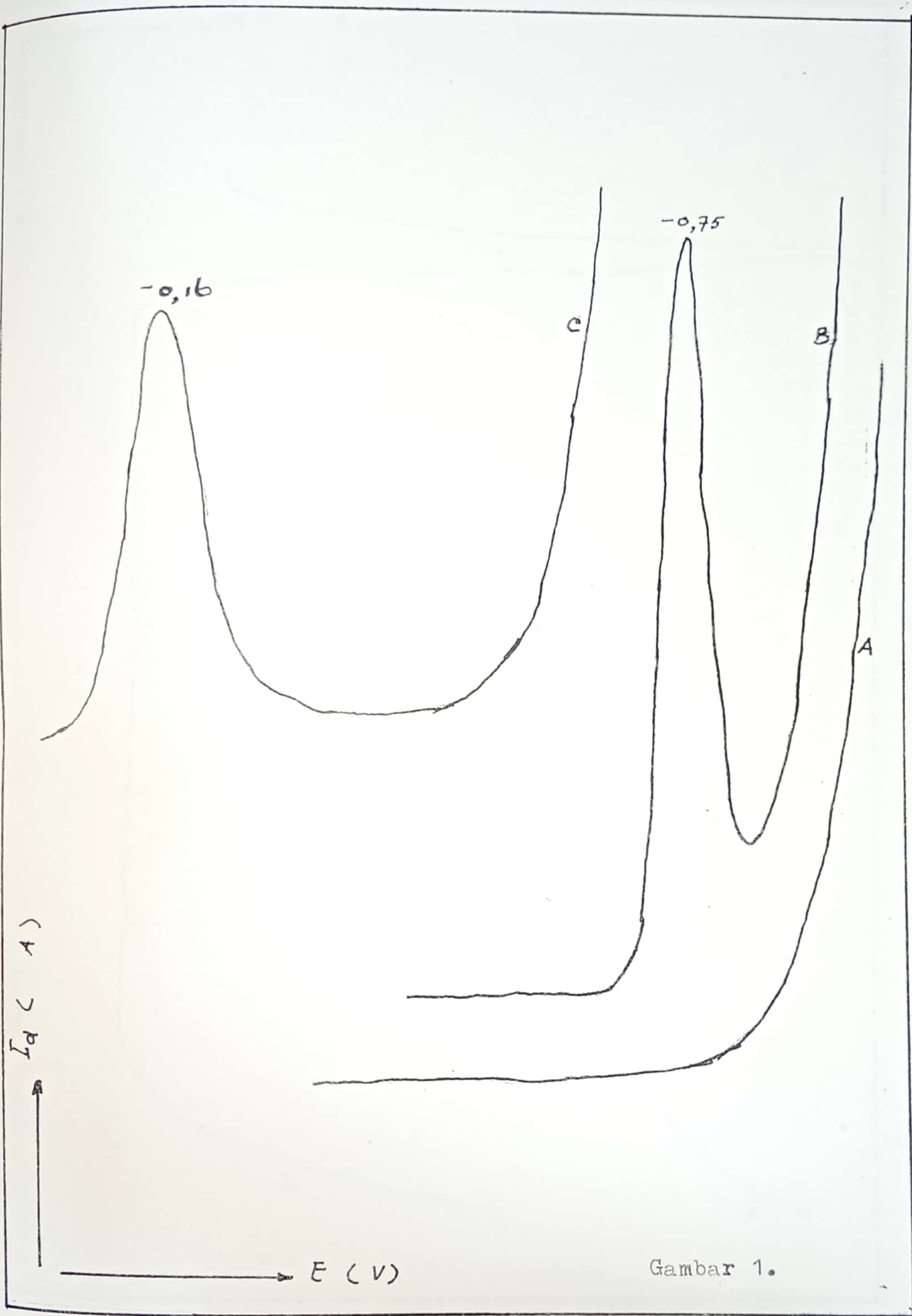
## KETERANGAN GAMBAR

- Gambar 1. : A = Polarogram larutan  $\text{HNO}_3$  2,2 M.  
 B = " " Cd dalam  $\text{HNO}_3$  2,2 M.  
 C = " " U "  $\text{HNO}_3$  2,2 M.
- Gambar 2. : A = Polarogram larutan Fe dalam  $\text{HNO}_3$  2,2 M.  
 B = " " Mo "  $\text{HNO}_3$  2,2 M.
- Gambar 3. : A = Polarogram larutan  $\text{NO}_2^-$  dalam  $\text{HNO}_3$  2,2 M.  
 B = " " TBP "  $\text{HNO}_3$  2,2 M.
- Gambar 4. : Polarogram larutan U dalam  $\text{HNO}_3$  2,2 M yang mengandung:  
 A = Fe. B = Mo. C = Cd. D =  $\text{NO}_2^-$ .
- Gambar 5. : Polarogram larutan U dalam  $\text{HNO}_3$  2,2 M yang mengandung:  
 A = TBP  $1,66 \times 10^{-4}$  M.  
 B = TBP  $8,3 \times 10^{-4}$  M.  
 C = TBP  $20,7 \times 10^{-4}$  M.
- Gambar 6. : Polarogram larutan U dalam  $\text{HNO}_3$  2,2 M yang mengandung:  
 A = Cd  $10^{-3}$  M; Fe  $10^{-3}$  M; Mo  $10^{-3}$  M dan  $\text{NO}_2^-$   $10^{-3}$  M.  
 B = A + TBP  $4,15 \times 10^{-4}$  M.  
 C = A + TBP  $8,3 \times 10^{-4}$  M.

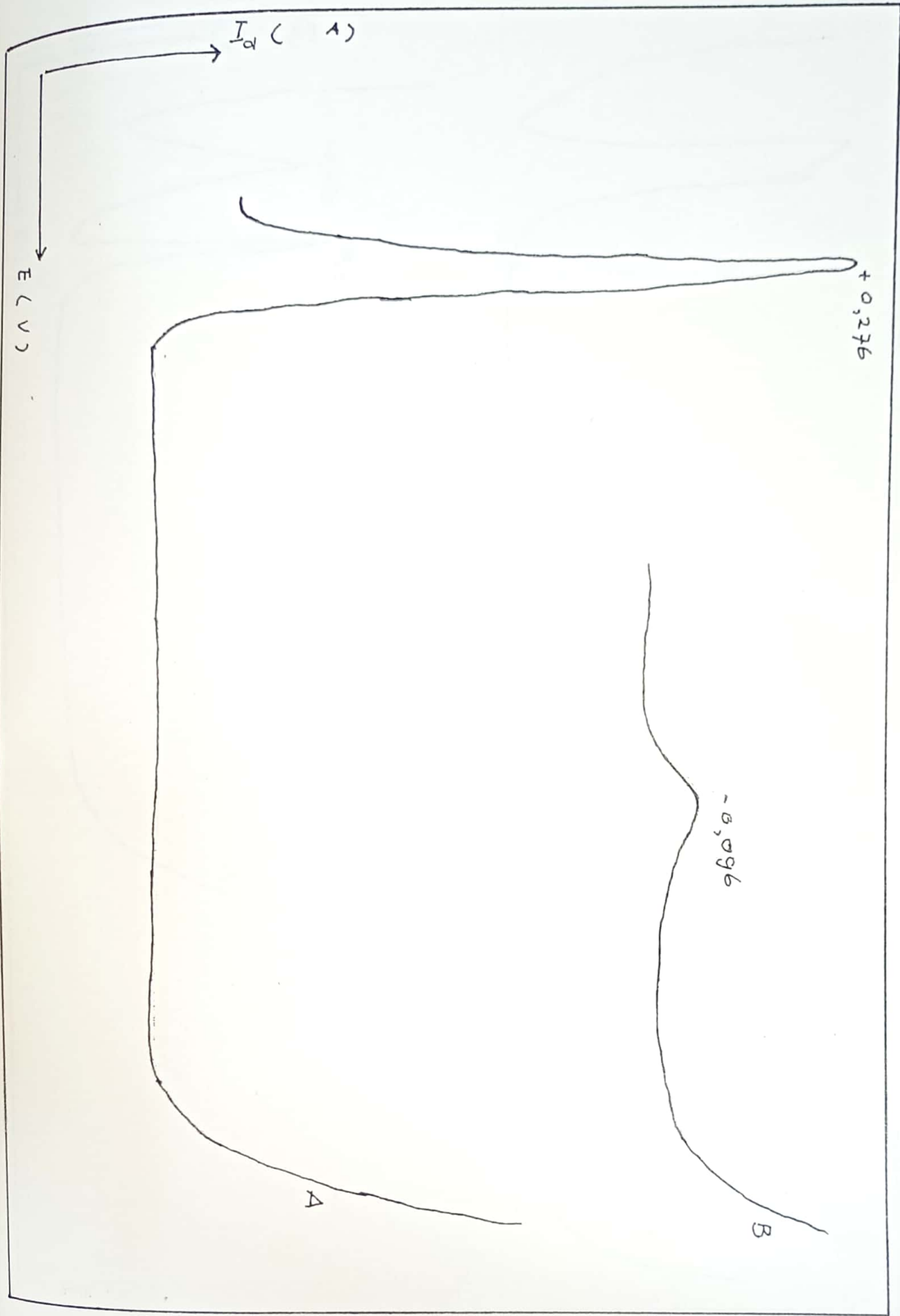
## KETERANGAN TABEL

- Tabel 1 : Pengaruh molaritas  $\text{HNO}_3$  pada  $E_{1/2}$  dan  $I_d$  uranium.
- Tabel 2 : " Fe pada  $E_{1/2}$  dan  $I_d$  uranium.
- Tabel 3 : " Cd "  $E_{1/2}$  dan  $I_d$  " .
- Tabel 4 : " Mo "  $E_{1/2}$  dan  $I_d$  " .
- Tabel 5 : "  $\text{NO}_2^-$  "  $E_{1/2}$  dan  $I_d$  " .
- Tabel 6 : " TBP "  $E_{1/2}$  dan  $I_d$  " .

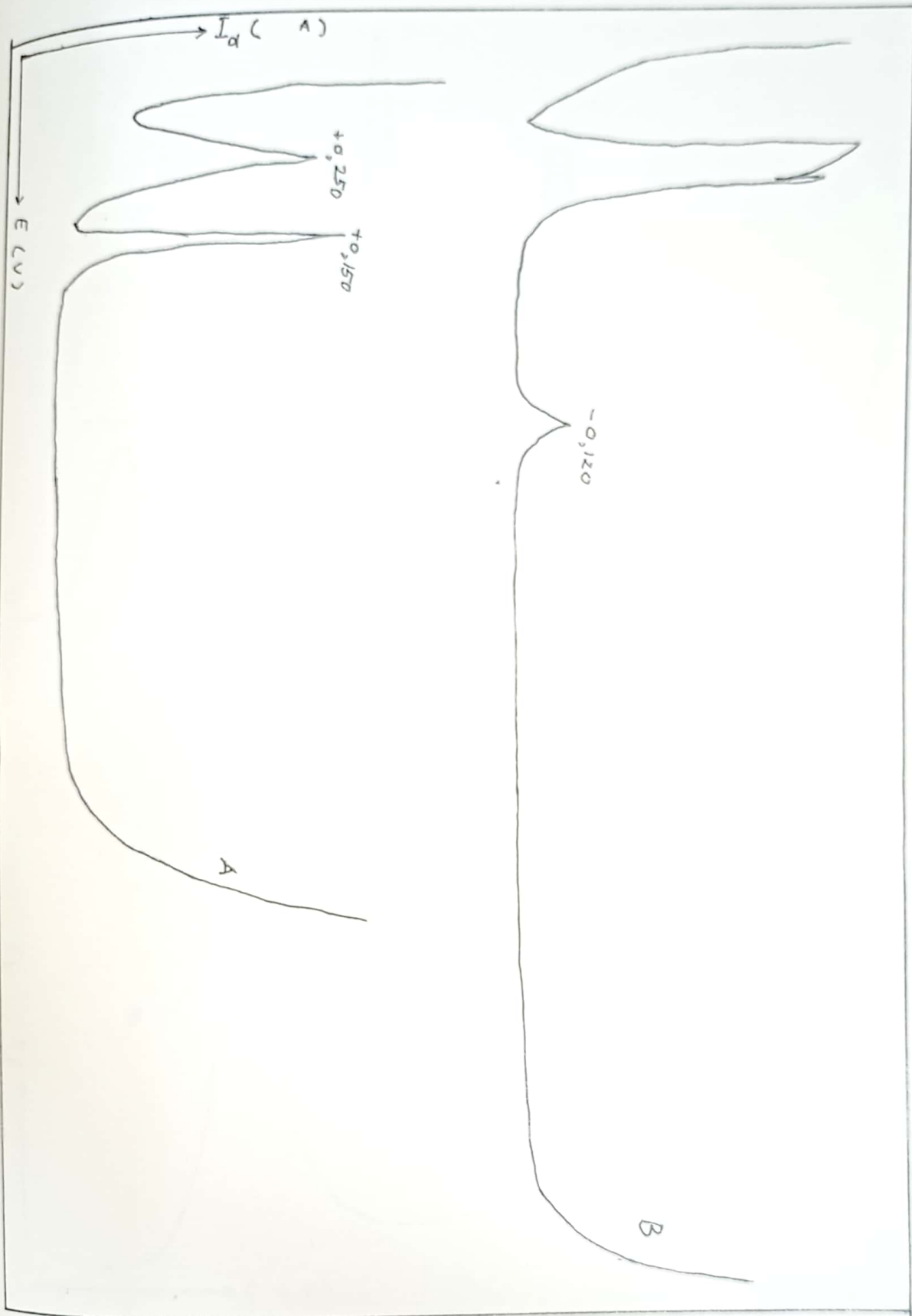




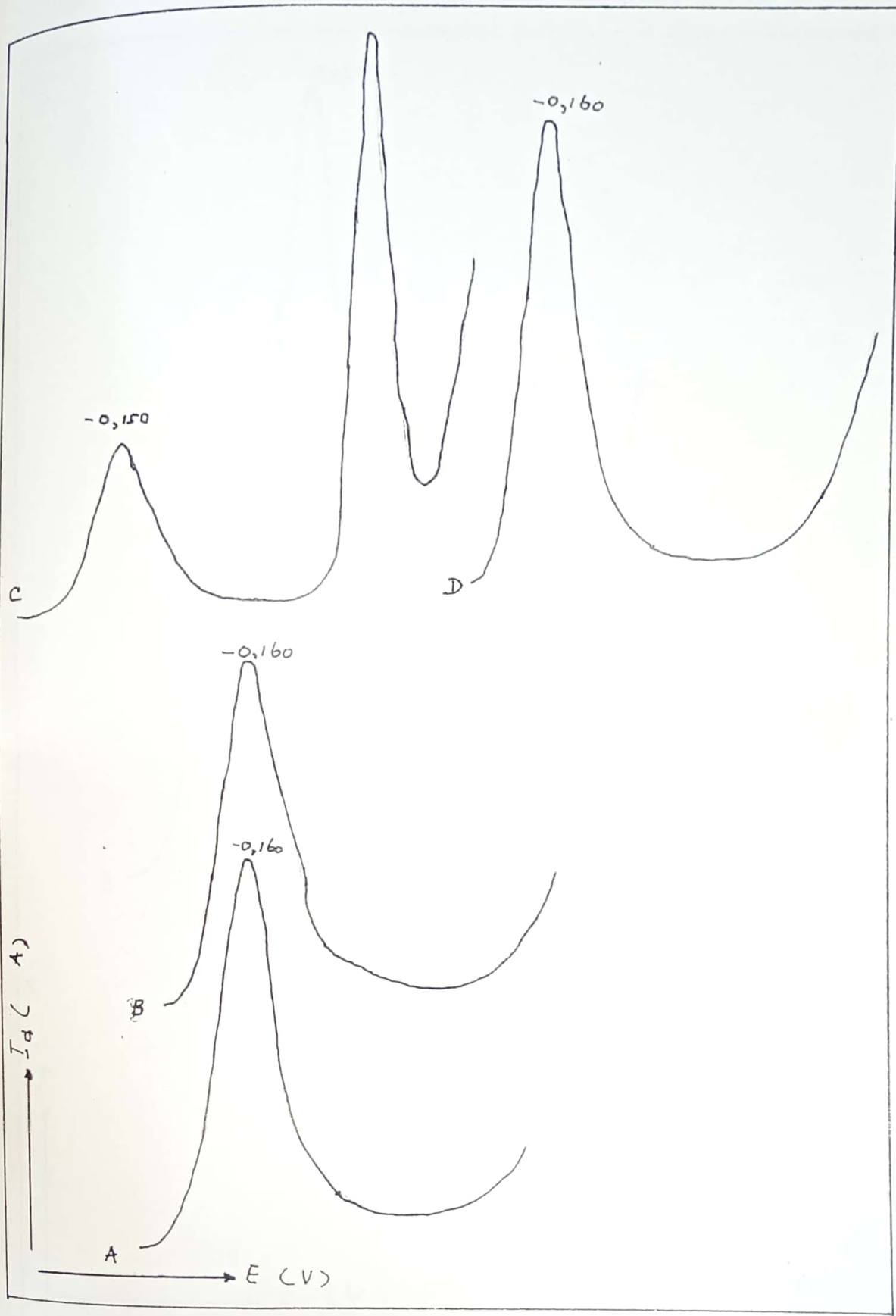
Gambar 1.



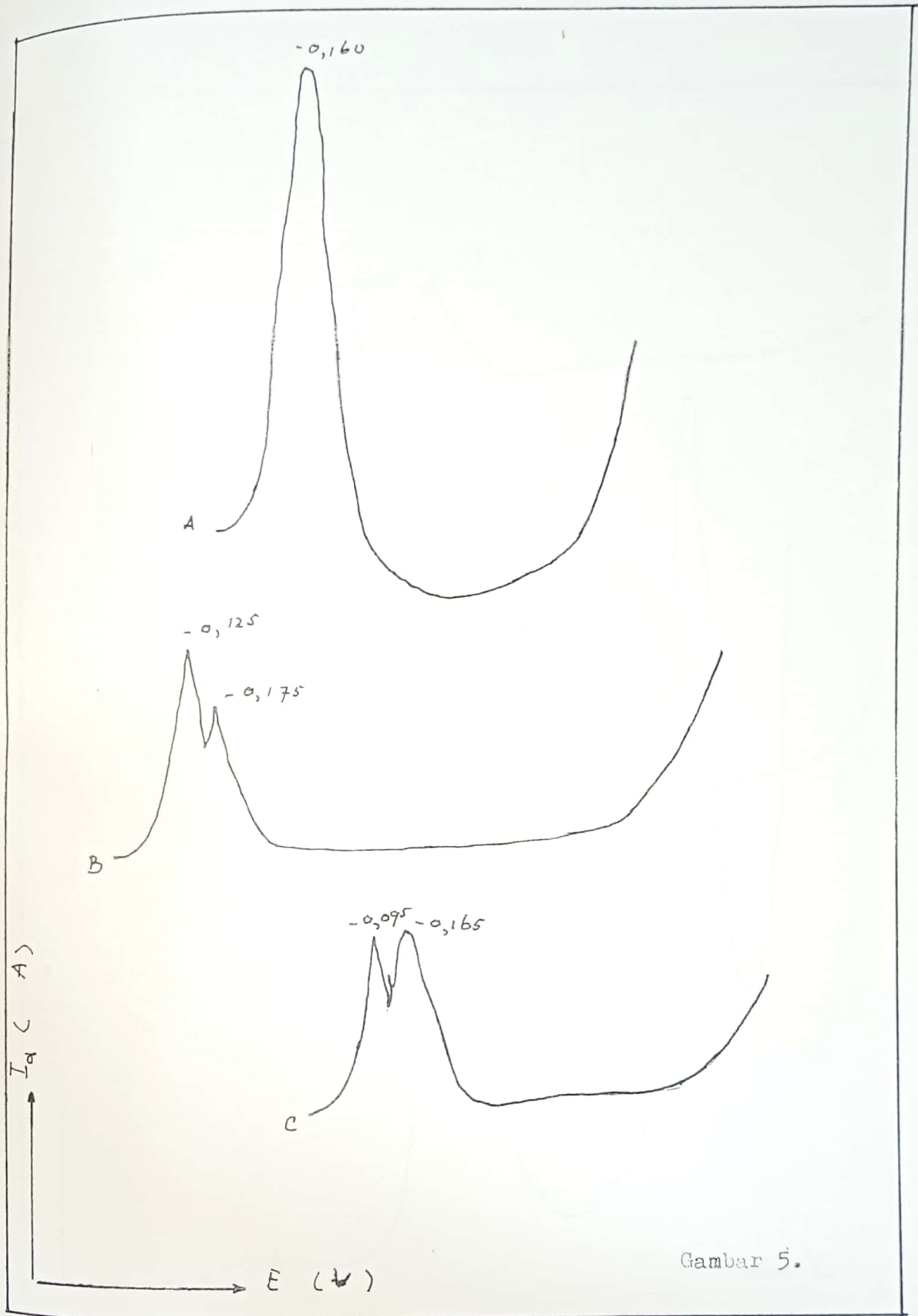
016-10



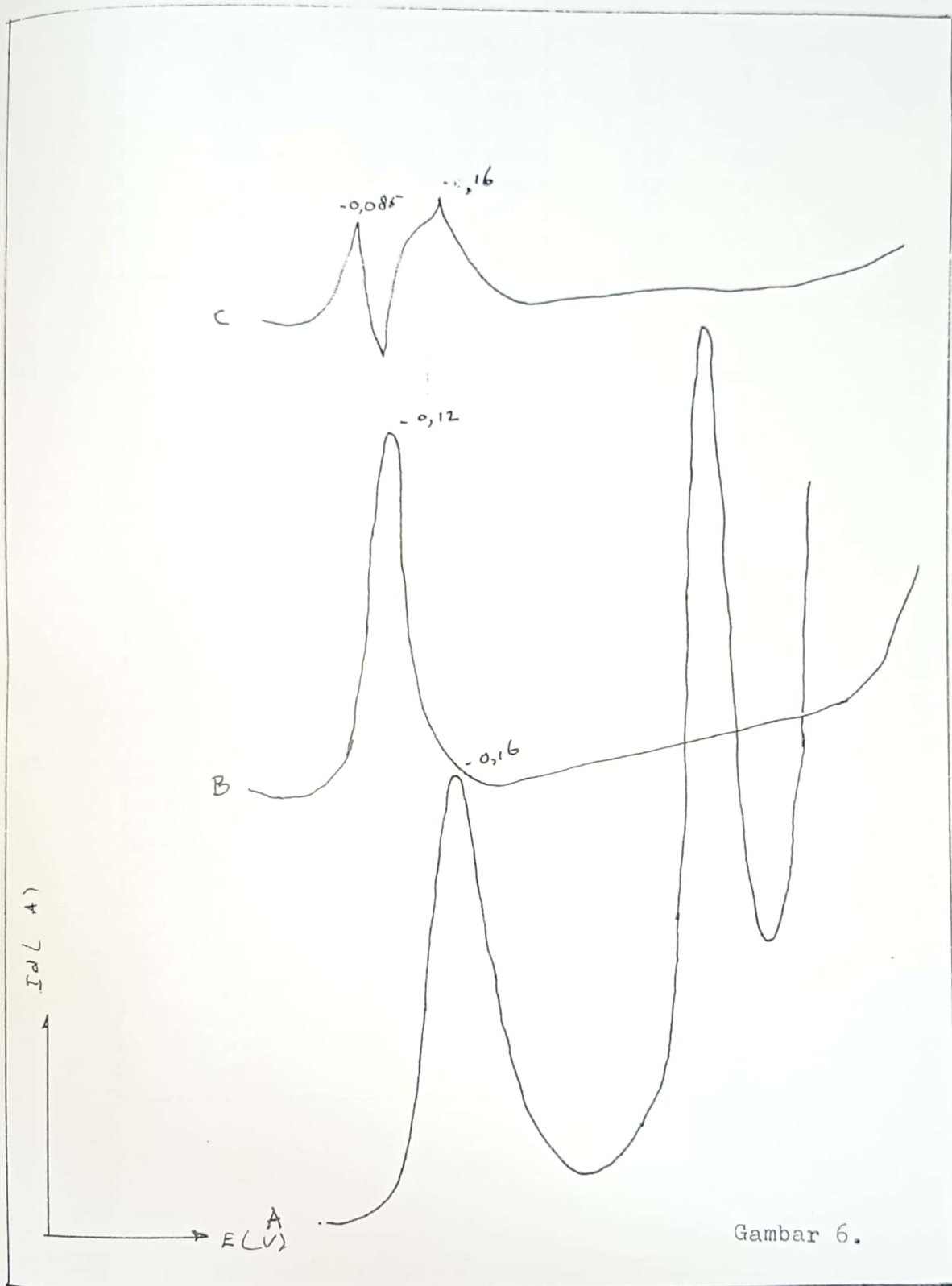
11-210



C16-12



Gambar 5.



Gambar 6.

Tabel 1.

Molaritas $\text{HNO}_3$ ( M )	$E_{1/2}^U$ ( V )	$I_{d,18}^U$ ( $10^{-8}$ A )
0	- 0,185	91
0,5	- 0,170	105
1,0	- 0,165	187
1,5	- 0,162	179
2,0	- 0,160	191
2,2	- 0,160	245
2,5	- 0,155	261
3,0	- 0,135	287
4,0	- 0,125	297

Tabel 2.

Molaritas $\text{Fe}^{3+}$ ( $10^3$ M )	$E_{1/2}^U$ ( V )	$I_{d,8}^U$ ( $10^8$ A )
0	- 0,160	245
0,25	- 0,160	241
0,5	- 0,160	227
1,0	- 0,160	219
2,0	- 0,160	219
3,75	- 0,160	215
5,0	- 0,160	213
10,0	- 0,170	191

Tabel 3.

Molaritas $\text{Cd}^{2+}$ ( $10^{-3}$ M )	$E_{1/2}^U$ ( V )	$I_{d,8}^U$ ( $10^8$ A )
0	-0,160	245
0,25	-0,150	245
0,5	-0,150	245
1,0	-0,150	239
2,0	-0,150	217
3,75	-0,150	177
5,0	-0,150	157
10,0	-0,150	117

Tabel 4.

Molaritas $\text{NO}_3^-$ ( $10^{-3} \text{ M}$ )	$E_{1/2} \text{ U}$ (V)	$I_d \text{ U}$ ( $10^8 \text{ A}$ )
0	- 0,160	245
0,25	- 0,160	235
0,5	- 0,160	233
1,0	- 0,160	233
2,0	- 0,160	227
5,0	- 0,165	169

Tabel 5.

Molaritas $\text{NO}_2^-$ ( $10^{-3} \text{ M}$ )	$E_{1/2} \text{ U}$ (V)	$I_d \text{ U}$ ( $10^8 \text{ A}$ )
0	- 0,160	245
0,25	- 0,160	249
0,5	- 0,160	251
1,0	- 0,155	253
2,0	- 0,155	281
3,75	- 0,155	337
5,0	- 0,155	369
10,0	- 0,155	437

Tabel 6.

Molaritas TBP ( $10^{-4} \text{ M}$ )	$E_{1/2} \text{ U}$ (V)	$I_d \text{ U}$ ( $10^8 \text{ A}$ )
0	- 0,160	245
1,66	- 0,160	201
4,15	- 0,160	183
8,3	-	-
12,45	-	-
16,6	-	-
20,7	-	-
41,5	-	-
83,0	-	-