

ANALISIS PENGAKTIFAN NETRON UNSUR RUNUTAN DALAM CUPLIKAN AIR PERMUKAAN SETELAH KOPRESIPITASI MENGUNAKAN DIBENZILDITIOKARBAMAT

Achmad Hidayat

Pusat Penelitian Teknik Nuklir - Badan Tenaga Atom Nasional

ABSTRAK

ANALISIS PENGAKTIFAN NETRON UNSUR RUNUTAN DALAM CUPLIKAN AIR PERMUKAAN SETELAH KOPRESIPITASI MENGGUNAKAN DIBENZILDITIOKARBAMAT. Prekonsentrasi unsur runutan mempunyai peranan yang penting jika penentuan cara langsung tidak dapat dilaksanakan. Dengan prekonsentrasi, kepekaan Analisis Pengaktifan Neutron (APN) bertambah tinggi. Metode prekonsentrasi yang digunakan adalah kopresipitasi menggunakan dibenzilditiokarbamat (DBDTK). Dengan kopresipitasi ini dimaksudkan untuk menentukan kandungan total As, Se, Sb dan unsur-unsur lain yang dapat terkopresipitasi pada kondisi yang sama. Kopresipitasi ini didasarkan pada pembentukan kompleks logam-DBDTK yang tidak larut dalam air. Kompleks tersebut disaring dengan kertas saring membran dan ditentukan dengan APN. Dengan mereduksi As(V), dan Sb(V) menjadi As (III) dan Sb (III) kandungan total unsur-unsur tersebut dapat ditentukan. Sedangkan untuk Se, Mo, U dan Zn proses reduksi tidak diperlukan. Pemakaian adisi standar yang berulang-ulang sering menyulitkan dalam menjaga alat-alat yang dipakai bebas dari kontaminasi. Hasil analisis air kanal membuktikan bahwa tanpa adisi standarkeberulangan hasil yang tinggi telah dicapai untuk As, Se, Sb, Mo dan U.

ABSTRACT

NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS OF TRACE ELEMENT FROM SURFACE WATER SAMPLE AFTER COPRESIPITATION USING DIBENZYL DITHIOCARBAMATE. Preconcentration of trace elements plays an important role when direct determination can not be carried out. By using preconcentration, the sensitivity of neutron activation analysis increased. Preconcentration method used is coprecipitation using dibenzyl dithiocarbamate (DBDTC). The aim is to preconcentrate As, Se, Sb and other elements which can be coprecipitated in the same condition. The coprecipitation is based on forming of metal-DBDTC complex which is insoluble in water. This complex is filtered using the membran filter paper and determined by neutron activation analysis (NAA). The reduction of As(V), and Sb(V) to As(III) and Sb (III) cause the total element mentioned can be determined. Whereas analysis of Se, Mo, U and Zn do not need reduction process. Working with standard addition continuously makes difficult to keep the apparatus free from contamination. Analysis of canal water without standard addition present the high reproducible results for As, Se, Sb, Mo and U.

PENDAHULUAN :

Analisis pengaktifan neutron (APN) mempunyai kepekaan yang sangat tinggi (1,2,3). Akan tetapi kita sering menghadapi kesulitan jika melakukan penentuan secara langsung (direct determination) cuplikan air dengan kadar unsur sangat rendah (ng/g). Disamping itu matriks yang kompleks seperti air laut dengan kadar logam alkali yang tinggi sangat mengganggu analisis (3). Oleh karena itu, prekonsentrasi unsur sebelum analisis sangat penting artinya untuk mempertinggi kepekaan analisis dan mengurangi gangguan yang disebabkan oleh matriks (3,4).

Metode prekonsentrasi yang dipilih adalah kopresipitasi menggunakan dibenzildithio-

karbamat (DBDTK). Studi ini dimaksudkan untuk mempelajari teknik kopresipitasi dengan DBDTK, khususnya untuk menentukan kandungan total As, Sb dan Se. Kondisi prekonsentrasi yang digunakan berdasarkan kepada hasil para peneliti terdahulu (6,7). Pada kondisi tersebut diketahui bahwa unsur yang dapat membentuk kompleks dengan DBDTK adalah As(III) dan Se(IV), sedangkan Sb yang mempunyai sifat kimia yang sama dengan As diharapkan dapat terkopresipitasi pula. Disamping itu unsur-unsur lain yang dapat terkopresipitasi dengan DBDTK dianalisis pula. Sebelum kopresipitasi berlangsung, cuplikan ditambah larutan KI 20% dan Sodium thiosulfat 25 %

untuk mereduksi As(V) menjadi As(III) sehingga kandungan total As dapat ditentukan.

Kopresipitasi didasarkan pada pembentukan kompleks logam-DBDTK yang tidak larut dalam air. Kompleks(endapan) ini disaring dengan kertas saring membran dan ditentukan dengan APN. Karena endapan + kertas saring ini beratnya hanya 100 mg, maka cuplikan yang dapat disinari dan dianalisis menjadi cukup banyak jumlahnya.

Karena kadar unsur yang ditentukan itu sangat rendah, maka perlakuan terhadap cuplikan dijaga agar terhindar dari kontaminasi selama prekonsentrasi berlangsung. Pengambilan cuplikan (sampling), penyimpanan dan perlakuan terhadap cuplikan dikerjakan dalam wadah polietilen dan atau fluorinated ethylene propylene (FEP) - NALGENE di dalam ruangan bebas debu. Hanya pereaksi yang mempunyai tingkat kemurnian tinggi yang digunakan dalam percobaan ini untuk menghindarkan blangko yang tinggi.

Untuk mengoptimalkan hasil analisis maka dilakukan percobaandengan perunut radioaktif. Akan tetapi karena keterbatasan waktu maka hanya digunakan satu perunut radioaktif (^{75}Se). Disamping itu juga untuk menguji ketelitian metode dilakukan analisis pada *Standard Reference Materials* NBS-SRM 3172.

BAHAN DAN TATAKERJA

Bahan yang digunakan

Air yang digunakan untuk menyiapkan/membuat larutan pereaksi dan standar adalah milli Q yang mempunyai tahanan 18 M ohm. Air milli Q ini diperoleh dari laboratorium Radiokimia IRI, Delft, Belanda.

- HNO_3 6.5 % superpure(s.p) Merck.
- NH_4OH 2 M s.p. Merck.
- HCl 1 M & 6 % p.a. Merck.
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 25 % (b/v) s.p. Merck.
- KI 20 % p.a. Merck.
- Dibenzildithiokarbamat(DBDTK) Fluka 1 % (b/v) dalam methanol J.T. Baker. Larutan ini selalu dibuat baru setiaphari kerja.
- Larutan standar As, Sb, Se dan Mo Titrisol Merck dengan konsentrasi stok masing-masing = 1000 $\mu\text{g/g}$.
- Larutan standar U dibuat dari logam U 99.975 % NBS-960. Konsentrasi stok = 2075 $\mu\text{g/g}$.
- Larutan Standar Multielement : Mix-B NBS-SRM 3172.

Larutan standar ini digunakan sebagai fluks monitor dan standar.

- Perunut ^{75}Se dibuat dengan menyinari 5 mg SeO_2 di reaktor IRI selama 24 jam dan pendinginan 1 minggu. SeO_2 dilarutkan dengan HCl 1 M dan diencerkan hingga 100 ml di dalam labu ukur.
- Kertas saring yang digunakan mempunyai diameter pori-pori 0.45 μm (Sleicher & Schull) dan 0.65 μm (Millipore).
- Wadah yang digunakan: beaker dan botol FEP-NALGENE. Kantong untuk cuplikan dan wadah untuk irradiasi adalah polietilen.

Alat yang digunakan

- pH meter: Piccolo, Hanna Instrument buatan Itali.
- Pengaduk magnet: Economy Magnetic Stirrer 18851 buatan Belanda lengkap dengan *stirring bar*.
- Seal device: Futura JR-300.
- Spektrometer- γ , penganalisis saluran ganda yang digabungkan dengan catu daya tegangan tinggi NE-4600 Canberra, Munchen Jerman Barat dan penukar cuplikan (sample changer) CEW 7806.

Preparasi cuplikan

Penyiapan serta penyimpanan cuplikan, pereaksi, kantong polietilen, pengaturan pH cuplikan dan seluruh proses prekonsentrasi dilaksanakan dalam ruangan bebas debu (Interflow).

Cuplikan air yang digunakan dalam studi prekonsentrasi ini adalah air danau, air kanal dan air laut. Air danau diambil dari danau Schie di daerah Delft, Belanda. Air kanal diambil dari kanal yang berhubungan dengan danau Schie dibawah jembatan Kruithuis yang letaknya sangat dekat ke Interfaculty Reactor Institute Delft, Belanda. Sampling dilakukan pada jarak 1 m dari tepi danau atau kanal menggunakan botol polietilen yang telah dibilas dengan asam nitrat encer. Botol diikat dengan benang dan dicelupkan diatas permukaan air hingga penuh dan dibuang kembali. Hal ini dilakukan dua kali dan sampling yang ke tiga digunakan sebagai cuplikan. Cuplikan air disaring dengan kertas saring membran yang mempunyai ukuran pori-pori 8 μm (untuk air danau) dan 0.65 μm (untuk air kanal) menggunakan labu penyaring vakum (vacuum filter holder Schleicher & schuell). Kira-kira 2 l cuplikan air disimpan di dalam botol yang bersih dan telah dibilas dengan asam nitrat encer. Cuplikan air diasamkan dengan 60 ml asam nitrat pekat hingga pH = 0.37 untuk mengawetkan cuplikan(3).

Air laut diperoleh dari Community Bureau of Reference BCR. Tujuannya adalah berpartisipasi didalam perbandingan internasional untuk men-sertifikasikan batas-batas unsur runutan dalam cuplikan air laut ini.

Preparasi standar

Pada umumnya larutan standar dibuat dengan pengenceran larutan stok. Larutan standar campuran As, Se, Sb, Mo dan U dibuat dengan mengencerkan larutan stok masing-masing dengan asam nitrat 6,5 % . Konsentrasi akhir larutan standar campuran adalah As = 10,37 µg/g, Se = 10,38 µg/g, Sb = 10,64 µg/g, Mo = 10,31 µg/g dan U = 4,36 µg/g. Larutan ini digunakan untuk metode penambahan standar.

Larutan standar NBS-SRM 3172 Multi-element Mix B digunakan untuk monitor fluks dan standar. Larutan standar ini dipipet 100 µl dan ditetaskan pada kertas membran di dalam tabung polietilen yang kecil (polyethylene vial). Tabung polietilen ini dikeringkan di dalam ruangan interflow dan ditutup(sealed) dengan bantang pengaduk gelas yang dipanaskan.

Percobaan perunut radioaktif

Sebelum penentuan unsur dilaksanakan maka perolehan kembali unsur tersebut harus diselidiki. Maksudnya adalah agar kondisi optimum bisa dicapai untuk diaplikasikan pada cuplikan yang akan dianalisis. Untuk mencapai maksud ini dilakukan studi dengan perunut radioaktif. Akan tetapi karena waktu yang terbatas maka studi ini hanya dilakukan dengan perunut radioaktif ⁷⁵Se.

Percobaan perunut radioaktif ini menggunakan cuplikan sebanyak 100 ml yang telah dibubuhi 100 µl larutan stok ⁷⁵Se dan dikerjakan sesuai dengan prosedur kopresipitasi yang akan dibahas di bawah ini. Endapan yang terbentuk dipindahkan ke dalam wadah pencacah (counting vial). Perbandingan dibuat dengan memipet 100 µl larutan stok ⁷⁵Se dan ditetaskan pada kertas saring membran di dalam wadah pencacah. Perolehan kembali Se didapat dengan membandingkan keaktifan cuplikan terhadap perbandingan.

Kopresipitasi Cuplikan

Metode penambahan standar:

Cuplikan air sebanyak 100 ml di dalam beaker FEP-NALGENE ditimbang dan dibubuhi 100 µl larutan standar campuran As,Sb, Se, Mo dan U. Cuplikan diaduk dengan pengaduk magnet dan pH larutan diatur hingga mencapai pH = 2 dengan larutan amonia dan asam nitrat.

Selanjutnya larutan cuplikan ditambah dengan 1 ml larutan KI 20 % dan 1 ml larutan sodium thiosulfat 25 % serta diaduk selama 20 menit. Ke dalam larutan larutan cuplikan ditambah 1 ml larutan DBDTC 1% dalam metanol dan diaduk selama kurang dari 1 menit. Endapan yang terbentuk dibiarkan selama 5 menit sebelum penyaringan. Endapan disaring dengan kertas saring membran 25 mm dengan diameter pori-pori 0.65 m menggunakan labu isap yang divakumkan. Endapan tersebut dicuci sebanyak 3 kali dengan 10 ml asam nitrat 0.01 M kemudian dipindahkan kedalam tabung polietilen dan di seal. Cuplikan dan standarnya disusun sedemikian sehingga setiap cuplikan terletak diantara dua standar material (NBS-SRM 3172) yang bertindak sebagai monitor fluks dan sebagai standar, yang dalam hal ini unsur As digunakan sebagai standar dengan laju cacah spesifik 712 cacah/detik/4 jam penyinaran/20 gram. Selanjutnya cuplikan dan standar disinari dalam sistem pneumatik no 4 reaktor IRI selam 4 jam (fluks netron 3 x10¹² n/cm²/detik). Sampel dan standar kemudian didinginkan selama 1-2 hari dan dipindahkan ke dalam wadah pencacah pada posisi yang tetap. Selanjutnya cuplikan dan standar dicacah selama 1 jam. Perhitungan kadar dilaksanakan setelah normalisasi fluks.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil percobaan dengan perunut ⁷⁵Se menunjukkan hasil yang cukup baik (Tabel 1).

Tabel 1. Percobaan perunut ⁷⁵Se

Cuplikan	Pengulangan	Perolehan kembali (%)
air kran	8	96,8 ± 1,2
air laut	4	97,9 ± 0,4
air danau	11	94,4 ± 2,2

Tabel 2. Analisis beberapa unsur runutan dari cuplikan air danau.

Unsur	Kadar unsur (ng/g)		
	TR (A)*	DR (A)	TR (TA)
As	-	5,0 ± 1,3	0,9 ± 0,2
Se	3,6 ± 0,4	7,9 ± 2,1	< 0,5
Sb	< 0,2	< 0,2	0,3 ± 0,1
Mo	4,8 ± 0,9	2,4 ± 0,5	4,5 ± 0,9
U	0,5 ± 1,0	0,7 ± 0,6	0,8 ± 0,1
Zn	16,9 ± 5,0	17,5 ± 0,9	19,7 ± 2,4

Keterangan:

- Analisis dilakukan tiga kali pengulangan (tiga buah cuplikan) atau lebih. Batas deteksi (3 kali standar deviasi latar belakang. Batas deteksi (ng/g) As = 0,2 ; Se = 0,5 ; Sb = 0,2 ; Mo = 1,5 dan U = 0,4 .
- (*) = pencucian dengan air milli Q
- (A) = dengan adisi standar
- (TA) = tanpa adisi standar
- TR = tanpa reduksi
- DR = dengan reduksi

Hasil percobaan (Tabel 1) dijadikan dasar analisis Se di dalam cuplikan.

Pencucian kompleks logam-DBDTK dengan air milli Q (*) (Tabel 2). menyebabkan As tidak ditemukan kembali. Hal ini mungkin disebabkan kompleks As-DBDTK terhidrolisis pada waktu pencucian dengan air, karena kestabilan kompleks As-DBDTK dapat dipengaruhi oleh hidrolisis endapan DBDTK atau disosiasi kompleks yang terbentuk (7). Oleh karena itu, seharusnya endapan dicuci dengan larutan asam nitrat 0,01 M (7) untuk menjaga kestabilan kompleks logam-DBDTK.

Dari hasil analisis air danau dengan cara reduksi (Tabel 2) menunjukkan bahwa kadar As lebih tinggi dibandingkan dengan hasil analisis tanpa reduksi. Hal ini karena As(V) telah direduksi menjadi As(III), sehingga As yang dikopresipitasi dan dianalisis merupakan kandungan total As. Begitu pula dengan Se, hasil analisis dengan reduksi lebih tinggi dibandingkan dengan analisis tanpa reduksi. Sedangkan Sb berada dibawah batas deteksinya (0,2 ng/g) atau berada disekitar batas deteksinya. Kadar uranium juga ditemukan dekat dengan batas deteksinya.

Mengingat rendahnya kandungan unsur yang dianalisis (ng/g), maka sukar sekali untuk mendapatkan keberulangan hasil analisis yang tinggi. Hal ini terlihat dari analisis air laut yang tidak menunjukkan keberulangan hasil yang tinggi untuk As, Se, Sb dan Mo (Tabel 3).

Tabel 3. Hasil analisis cuplikan air laut.

Unsur	Kadar unsur (ng/g)		
	TR (A)*	DR (A)	TR (TA)
As	-	1,7 ± 1,0	3,0 ± 1,5
Se	7,2 ± 2,4	11,9 ± 8,0	8,0 ± 5,4
Sb	-	0,8 ± 0,8	0,4 ± 0,2
Mo	11,7 ± 4,4	12,9 ± 5,4	10,3 ± 1,3
U	3,5 ± 1,8	5,7 ± 1,0	3,3 ± 0,2

Pada cuplikan air laut, penambahan larutan KI 20 % + larutan sodium thiosulfat 25 % (proses reduksi) juga memberikan kadar total yang lebih tinggi untuk As, Se dan Sb dibandingkan dengan tanpa reduksi (Tabel 3). Hasil analisis dengan reduksi ini membuktikan bahwa proses reduksi bukan hanyaterjadi pada As(V) menjadi As (III), akan tetapi juga terjadi pada Sb(V) menjadi Sb(III).

Se(IV) yang terdapat dalam cuplikan dapat direduksi menjadi Se(0) yang mempunyai geometris yang tidak sama dengan standar. Akibatnya Se terukur lebih tinggi daripada yang seharusnya. Disamping itu pemakaian adisi standar yang berulang-ulang menyulitkan prekonsentrasi bebas dari kontaminasi. Oleh karena itu dapat dijelaskan mengapa hasil analisis NBS-SRM 3172 menunjukkan perolehan Se yang terlampaui tinggi = 250±106 % (Tabel 4).

Tabel 4. Hasil analisis NBS-SRM 3172

Unsur	Konsentrasi (ng/g)	Ditemukan (ng/g)	Perolehan (%)
As	0,44	0,47 ± 0,10	107 ± 23
Se	1,1	2,75 ± 1,16	250 ± 106

Hasil perolehan Se yang tinggi = 263 ± 43 % juga didapat dari analisis standar campuran As, Se, Sb, Mo dan U (Tabel 5).

Tabel 5. Hasil analisis standar campuran As, Se, Sb, Mo dan U.

Unsur	Konsentrasi (ng/g)	Ditemukan (ng/g)	Perolehan (%)
As	10,9	16,1 ± 2,9	148 ± 27
Se	10,9	28,7 ± 4,7	263 ± 43
Sb	11,2	10,3 ± 0,6	92 ± 5
Mo	10,8	13,2 ± 1,3	123 ± 12
U	4,6	5,5 ± 0,4	120 ± 9

Dipihak lain hasil analisis tanpa adisi standar pada cuplikan air kanal memberikan keberulangan hasil yang sangat baik (Tabel 6).

Pada percobaan dengan blangko yaitu air milli Q yang ditambah pereaksi seperti pada kopresipitasi cuplikan, tidak ditemukan unsur-unsur yang dianalisis atau dengan kata lain

Tabel 6. Hasil analisis air kanal tanpa adisi standar

Unsur	kadar (ng/g)
As	1,6 ± 0,2
Se	2,4 ± 0,1
Sb	0,4 ± 0,03
Mo	4,9 ± 1,0
U	1,6 ± 0,1

kandungan unsuryang dianalisis berada dibawah batas deteksinya.

KESIMPULAN

Dengan proses reduksi menggunakan larutan KI 20% dan Sodiumtiosulfat 25 % kadar total As dan Sb dapat ditentukan. Se (IV) dapat direduksi dengan larutan KI menjadi Se(0) yang

mempunyai geometris yang tidak sama dengan standar. Akibatnya Se terukur lebih tinggi dari yang seharusnya.

Pemakaian adisi standar yang berulang-ulang menyulitkan dalam menjaga alat bebas dari kontaminasi. Hal ini menyebabkan hasil analisis menjadi tinggi.

Analisis As, Sb, Se, Mo dan U dari air kanal tanpa adisi standar memberikan keberulangan hasil yang sangat baik. Hal ini mungkin karena tidak ada gangguan kontaminasi yang berasal dari adisi standar. Oleh karena itu, analisis As, Se, Sb, Mo dan U dengan kopresipitasi menggunakan DBDTK seharusnya dilakukan tanpa adisi standar.

Penelitian ini akan dilanjutkan sehingga diperoleh presisi dan ketelitian analisis yang lebih baik.

DAFTAR PUSTAKA:

1. Khalil, H. Mancy, Instrumental Analysis for Water Pollution Control, 4th Printing, An Arbor Science Michigan (1975) 241.
2. J. R. de Voe, Modern trends in activation analysis, National Bureau Of Standards Special Publication 312 Vol. 1 (1969) 19.
3. Greenberg, R. R. and Kingstone, H. M., Trace elements analysis of natural water samples by neutron activation analysis with chelating resin, Analytical Chemistry 55 (1983) 1160 - 1165.
4. Lan, C. R. et al., Lavi, N. and Alfassi, Z. B., Preconcentration of trace elements from natural water for analysis by neutron activation, Radiochimica Acta 50 (1990) 225 - 229.
5. Archava Siriraks and Kingstone, H. M., Chelation ion chromatography as method for trace elemental analysis in complex environmental and biological samples, Analytical Chemistry 62 (1990) 1185 - 1193.
6. Saleh, A. I., Woittiez, J. R. W., Wals, G. D., Das, H. A., Determination of Se (IV) in water by neutron activation analysis after coprecipitation of metal dibenzylidithiocarbamate, Stichting Energionderzoek Centrum Nederland (1989).
7. J. T. Van Elteren, Das, H. A., Deligny, C. L., Agterdenbos, Analitica chimica acta, 22 (1989) 159-167.