

PENERAPAN PROSEDUR ASTM C - 799 - 75 UNTUK PENENTUAN  
KADAR URANIUM DALAM LARUTAN URANIL NITRAT

SECARA POTENSIOMETRIK

Widodo P Soemartono

Pusat Penelitian Bahan Murni dan Instrumentasi

Badan Tenaga Atom Nasional

Yogyakarta

I N T I S A R I

Penerapan Prosedur ASTM - C - 799 - 75 untuk penentuan kadar uranium dalam larutan uranil nitrat dari masukan pesawat pengaduk penganap simulasi siklus I Purex dilaksanakan dengan alat potensiograf Tacussel EPL - 2B.

Prosedur ASTM - C - 799 - 75 berisi tentang pemakaian reduktor ferosulfat untuk mereduksi  $U^{VI}$  menjadi  $U^{IV}$  yang dioksidasi kembali menjadi  $U^{VI}$  dengan menggunakan larutan kalium dikromat.

Dari contoh larutan uranil nitrat tersebut diatas telah diperoleh hasil analisa dengan kesalahan relatif 0,33 prosen, simpangan baku 2,01 g/l dan keseksamaan sebesar 0,46 % pada tingkat keyakinan 68,3 % dan kadar uranium rerata sebesar 441,07 g/l dalam jangkau antara 440,00 g/l sampai 444,87 g/l.

Dari 138 kali percobaan dengan variasi volum cuplikan ternyata ketelitian yang tinggi diperoleh pada volum cuplikan antara 0,25 ml sampai 0,344 ml. Hal ini sesuai dengan keterangan pada prosedur ASTM yang menyebutkan ke-

telitian prosedur tersebut diperoleh bila kandungan uranium dalam cuplikan besarnya antara 100 mg sampai 150 mg.

#### A B S T R A C T

The application of ASTM - C - 799 - 75 procedure for the determination of uranium concentration in the mixer-settlers feed of Purex 1<sup>st</sup> cycle simulation has been done using Tacussel EPL - 2B potentiograph.

ASTM - C - 799 - 75 procedure is a reduction of  $U^{VI}$  to  $U^{IV}$  by means of ferrosulphate reducing agent, followed by oxydation of  $U^{IV}$  to  $U^{VI}$  using sodium dichromate solution finally.

Uranyl nitrate samples analyzed gave relative error of 0,33 %, standard deviation of 2,012 g/l, precision of 0,48 % at 95 % confidence level and 441,0739 g/l average uranium concentration in 440,0025 g/l to 444,9700 g/l range.

Evaluation being done on 138 samples, shown that those having 0,25 ml to 0,344 ml sample volumes gave relatively high accuracy. This is a matter of fact according to the information of the ASTM - C - 799 - 75, stating that the accuracy can be obtained in the range between 100 mg - 150 mg sample aliquot uranium content.

-0000000000-

## I. PENDAHULUAN

Penentuan kadar uranium akan dilakukan secara rutin dalam penyiapan umpan larutan uranyl nitrat untuk masukan pesawat pengaduk penganap simulasi siklus I Purex.

Cara - cara untuk menentukan kadar uranium banyak terdapat, misalnya cara gravimetri, polarografi, konduktometri dan sebagainya. Cara - cara gravimetri dan polarografi, cukup teliti tetapi kurang cepat, sedangkan cara konduktometri cukup cepat, hanya saja ketelitiannya kurang. Cara potensiometrik dipilih karena memiliki ketelitian yang relatif tinggi dan dapat dijalankan secara cepat. Beberapa prosedur analisa penentuan uranium secara potensiometrik di antaranya ialah yang dijalankan oleh J. Slanina et. al. di Negeri Belanda<sup>(7)</sup>, Fonali Lahagu, Indonesia<sup>(4)</sup> dan ASTM designation C - 799 - 75. Prosedur - prosedur tersebut banyak kemiripannya di antara satu dengan yang lain dan dapat diduga berasal dari penelitian yang dilakukan oleh W. Davies dan W. Gray dari UKEA, Reactor Group di Dounreay Skotlandia pada tahun 1960<sup>(2)</sup>. Dalam makalah ini disajikan penentuan konsentrasi uranium secara potensiometrik yang menggunakan prosedur ASTM designation C - 799 - 75.

Penentuan konsentrasi uranium secara potensiometrik didasarkan atas reaksi redoks. Mula - mula uranium bervalensi VI direduksi menjadi uranium bervalensi IV yang sebagian tereduksi lanjut menjadi uranium bervalensi III oleh zat pereduksi tertentu. Uranium III tidak stabil dan



cepat berubah menjadi uranium IV apabila teroksidasi oleh udara. Dalam asam kuat uranium IV lebih stabil dari pada uranium III. Uranium IV dapat dioksidasi kembali menjadi uranium VI dengan zat pengoksidasi tertentu. Apabila uranium VI direduksi secara elektrolitik pada pH antara 2,5 - tiga maka dapat diperoleh uranium V yang dalam larutan berubah kembali menjadi uranium IV dan uranium VI<sup>(6)</sup>.

W. Davies dan W. Gray pada tahun 1960 telah memperoleh prosedur untuk menentukan kadar uranium tanpa memisahnya dari pengotor - pengotor lain seperti besi, plutonium, nitrat dan lain - lainnya. Pengotor - pengotor tersebut dapat mengganggu dalam prosedur titrasi redoks secara konvensional yang dilakukan sebelum Davies - Gray. Hampir semua prosedur penentuan uranium sebelum Davies - Gray adalah tidak spesifik dan memerlukan langkah pendahuluan yang berupa pengusiran ion nitrat. Langkah demikian terlalu riskan karena analisis harus mendapatkan proteksi terhadap sinar - sinar alfa, beta dan gama, sementara itu pengusiran ion nitrat dijalankan dengan menguapkan larutan cuplikan<sup>(2)</sup>. Sebelum Davies - Gray kelemahan - kelemahan serupa itu telah dapat diatasi pula oleh prosedur - prosedur yang dihasilkan Corpel dan Regnaud<sup>(4)</sup> ( prosedur titan ) serta Rao dan Sagi<sup>(4)</sup> ( prosedur ferosulfat ). Cara - cara tersebut tidak spesifik untuk menentukan uranium saja melainkan dapat dipakai untuk menentukan plutonium, besi dan molibdenum. Cara ini diperbaiki oleh Davies - Gray yang sama dengan ASTM.

## II. TATA KERJA

### A. Bahan Kimia

Bahan - bahan kimia yang dipakai :

1. Contoh larutan uranil nitrat pekat dari umpan ekstraksi simulasi siklus I Purex.
2. Asam sulfamat dengan kemurnian 99 %.
3. Barium difenil sulfonat 0,5 %.
4. Larutan kalium bikromat 0,1 N, titrisol.
5. Asam sulfat pekat dengan sp. gr. 1,84.
6.  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  kristal.
7.  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  kristal.
8.  $\text{HNO}_3$  pekat dengan sp. gr. 1,42.
9. Asam fosfat 85 %.
10. Vanadil sulfat kristal.

### B. Alat - alat

Alat - alat yang dipakai :

1. Pengaduk maknit.
2. Alat - alat gelas.
3. Pipet lamda.
4. Elektrode Pt.
5. Potensiograf Tacussel jenis EPL - 2B No. 47221.

### C. Pelaksanaan Percobaan

Mengambil 100 ml larutan uranil nitrat pekat dari tangki umpan pesawat pengaduk-pengenap. Limapuluh mililiter dari larutan tersebut diencerkan menjadi 1 liter, selebih

nya tidak diencerkan. Cuplikan - cuplikan dengan volum 3 ml, 4 ml, 5 ml, 6 ml dan 7 ml, masing - masing diambil dari larutan uranil nitrat encer sebanyak 1 liter tersebut diatas.

Cuplikan - cuplikan 0,1 ml, 0,25 ml, 0,295 ml, 0,344 ml dan 1,0 ml diambil dari larutan uranil nitrat sebanyak 50 ml yang tidak diencerkan.

Sesuai dengan prosedur ASTM designation C - 799 - 75, masing - masing cuplikan diperlakukan sebagai berikut :

1. Ditempatkan dalam gelas beker ukuran 400 ml.
2. Ditambahkan asam sulfat pekat sp. gr. 1,84.
3. Ditambahkan  $H_2O$  10 ml untuk mencuci dinding gelas beker.
4. Ditambahkan asam sulfamat 1,5 M sebanyak 5 ml.
5. Ditambah asam fosfat 40 ml yang sudah berisi larutan  $K_2Cr_2O_7$  2 %.
6. Ditambah ferosulfat 1,0 M sebanyak 5 ml.
7. Ditunggu 30 detik.
8. Ditambah 10 ml larutan campuran yang terdiri dari  $HNO_3$  pekat,  $H_2O$ ,  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ , asam sulfamat 1,5 M dengan perbandingan tertentu.
9. Timbul warna coklat tua, ditunggu sampai warna tersebut hilang.
10. Ditambah vanadil sulfat 1 ml.
11. Ditambah 100 ml  $H_2O$
12. Dititrasi dengan  $K_2Cr_2O_7$  0,1 N

#### D. Perhitungan

Bila  $v_s$  = volum cuplikan,

$N_t$  = normalitas titran,

$v_t$  = volum titran dan

$C_u$  = konsentrasi uranium dalam contoh induk,

maka :

$$\text{mgram eq } U^{IV} = (v_t)(N_t)$$

$$1 \text{ mgram } U^{IV} = 2 \text{ mgram eq}$$

$$1 \text{ mgram } U^{IV} = 238 \text{ mgram},$$

jadi,

$$C_u = \frac{238}{2} \times \frac{(v_t)(N_t)}{v_s} \text{ g/l.}$$

Pada percobaan yang dilakukan dengan pengenceran 20 kali maka :

$$C_u = (20) \times \frac{238}{2} \times \frac{(v_t)(N_t)}{v_s} \text{ g/l.}$$

#### III. HASIL DAN PEMBAHASAN

Agar dapat diketahui ketelitian hasil analisa secara potensiometrik maka contoh umpan yang sama telah dianalisa secara gravimetrik pada percobaan lain. Hasil - hasil analisa secara gravimetrik tersebut yang akan dipakai sebagai pembanding terhadap hasil analisa secara potensiometri ini memiliki,

$$\bar{x} = 441,44 \text{ g/l, jangkau } 440,24 \text{ g/l} \\ \text{sampai } 441,83 \text{ g/l.}$$

$$s = 0,43 \text{ g/l}$$

$$s_r = 0,10 \%$$



$$n = 27$$

Contoh umpam larutan uranil nitrat yang sama dianalisa pula dengan cara polarografik yang dilakukan oleh kelompok Kimia Analisa di Balai Makmal Dasar Kimia dan Proses Teknologi PPBMI - BATAN, yang menghasilkan harga rerata  $\bar{x} = 441,76$  g/l. Data analisa secara polarografik tidak dibahas dalam makalah ini.

Hasil - hasil percobaan dengan prosedur ASTM C - 799 - 75 secara potensiometrik dapat dilihat pada tabel I dan tabel II di bawah ini.

Tabel 1. Hasil analisa dengan prosedur ASTM C - 799 - 75 secara potensiometrik

Cuplikan induk : diencerkan 20 kali ( 50 ml diencerkan menjadi 1000 ml ), kemudian diambil 3 ml, 4 ml, 5 ml, 6 ml dan 7 ml.

Titran :  $K_2Cr_2O_7$  0,1 N, titrisol.

Kesalahan relatif dihitung terhadap hasil analisa secara gravimetrik sebesar  $\bar{x} = 441,44$  g/l.

no	vol. cu - plikan, ml	kadar U rerata, g/l	jangkau, g/l		r %	s g/l	s <sub>r</sub> %	n
1	3	441,42	440,30	- 442,28	0,26	1,45	0,33	8
2	4	441,47	440,30	- 445,51	0,32	1,94	0,44	7
3	5	442,09	440,30	- 445,06	0,33	1,71	0,39	7
4	6	439,59	440,30	- 441,29	0,42	1,37	0,31	7
5	7	440,19	436,90	- 443,28	0,49	2,70	0,61	4
6	3	439,39	440,30	- 442,28	0,51	1,54	0,35	10
7	3	442,36	440,30	- 445,06	0,50	2,38	0,54	10
8	3	440,50	440,30	- 444,27	0,43	1,92	0,44	10



percobaan dengan volum cuplikan 3 ml tersebut di atas masih dilanjutkan sampai 30 kali lagi sehingga semuanya ada 93 percobaan yang dilakukan dengan pengenceran larutan induk. Dari 93 percobaan itu diperoleh harga  $\bar{x} = 440,81$  g/l dalam jangkau antara 440,30 g/l sampai 445,06 gram/l, kesalahan  $r = 0,42 \%$ , simpangan baku  $s = 2,05$  g/l,  $s_r$  sama dengan  $0,47 \%$  pada tingkat keyakinan  $68,27 \%$ .

Tabel 2. Hasil analisa dengan prosedur ASTM C - 799 - 75  
secara potensiometrik

Cuplikan : langsung dari larutan induk, tanpa pengenceran.  
Titran : larutan  $K_2Cr_2O_7$  0,1 N, titrisol.  
Kesalahan : relatif terhadap hasil analisa secara gravimetrik sebesar  $\bar{x} = 441,44$  g/l.

no.	vol. cuplikan, ml.	kadar U rerata, g/l	jangkau	r	s	$s_r$	n
1.	0,1	443,30	440,30 -444,87	0,44	1,57	0,35	10
2.	0,25	441,47	441,01 -441,97	0,05	0,29	0,07	10
3.	0,295	441,23	440,91 -441,51	0,06	0,22	0,05	10
4.	0,344	441,67	441,41 -441,93	0,05	0,19	0,04	10
5.	1,0	437,27	433,46 -440,30	0,95	2,97	0,68	5

Empat puluh lima percobaan yang dilakukan tanpa pengenceran tersebut di atas memberikan harga  $\bar{x} = 441,34$  g/l dalam jangkau antara 440,30 g/l - 441,97 g/l,  $r = 0,24 \%$ ,  $s = 1,974$  g/l,  $s_r = 0,45 \%$  dan  $n = 45$  pada tingkat keyakinan

an 68,27 %.

Hasil - hasil dalam tabel 1 diperoleh dengan pengenceran larutan induk, sedangkan hasil - hasil dalam tabel 2 tanpa pengenceran. Tampak kesalahan relatif keseluruhan pada pengenceran 0,42 % yang lebih besar dari pada kesalahan relatif keseluruhan tanpa pengenceran yang besarnya hanya 0,24 %. Tetapi kedua - duanya masih lebih kecil dari 1 persen.

Prosedur ASTM - C - 799 - 75 ini mirip dengan prosedur Davies - Gray<sup>(2)</sup>. Jika dibandingkan dengan hasil penelitian yang dilakukan Davies - Gray yang mempunyai ketelitian 0,05 persen dan keseksamaan 0,03 %<sup>(2)</sup> maka hasil percobaan dengan prosedur ASTM ini masih kurang teliti, dengan kesalahan relatif 0,33 % dan keseksamaan 0,46 %. Tetapi pada cuplikan dengan jumlah uranium yang dipertahankan antara 100 mg - 150 mg sesuai dengan prosedur tersebut kesalahan relatif dapat rendah antara 0,05 % sampai 0,06 % dengan cuplikan yang diambil langsung dari larutan induk.

#### IV. KESIMPULAN

1. Jika uranium dalam cuplikan antara 100 mg sampai 150 mg maka ketelitian prosedur ASTM ini sangat tinggi, dengan kesalahan antara 0,05 % - 0,06 % pada percobaan ini.
2. Cuplikan dengan kandungan uranium di bawah 100 mg memberi hasil analisa yang kurang teliti, tetapi ketelitiannya relatif masih baik sebesar 0,44 %, sedangkan

sedangkan di atas 150 mg kesalahan tersebut cukup besar yaitu 0,90 %.

3. Secara keseluruhan, hasil - hasil analisa dalam percobaan ini memberikan kesalahan relatif sebesar 0,33 %, pada kadar uranium rerata sebesar 441,08 g/l dengan simpangan baku 2,01 g/l serta keseksamaan 0,46 %.
4. Penelitian ini dapat dilanjutkan dengan pengotor - pengotor pada larutan uranyl nitrat yang dipakai.

#### DAFTAR PUSTAKA

1. ASTM, designation C - 799 - 75, "Standard Method for Mass Spectrometric, Spectrochemical, Nuclear and Radio Chemical Analysis of Nuclear - grade Uranyl Nitrate Solutions", American National Standard Institute No. 95 - 1975.
2. Davies, W., et. al., "A rapid and specific titrimetric method for the precise determination of uranium using iron (II) sulphate as reductant", Talanta, 11, 1203 - 1211 (1964).
3. Ewing, G.W., "Instrumental Method of Chemical Analysis" 3<sup>rd</sup> ed., 234 - 272, Mc. Graw Hill Kogakusha Ltd., Tokyo (1969).
4. Lahagu, F., "Studi Analisa Uranium hasil proses pemurnian secara titrasi potensiometrik", PPGM - Li - 84 - 78, Yogyakarta (1978).
5. Meites, L., et. al., "Advanced Analytical Chemistry", 17 - 69, Mc. Graw Hill Book Coy., New York (1958).

6. Palei, P.N., "Analytical Chemistry of Uranium", 1 - 4,  
An Arbor Humprey Science Publishers, London,  
(1970).
7. Slanina, J., et. al., "An Accurate potentiometric Ti-  
tration of 5 - 25 mg Uranium", Reactor Centrum  
Nederland, IAEA - 5M - 201/65.
8. Vogel, A.I., "A text-book of Quantitative Inorganic  
Analysis", 3<sup>rd</sup> ed., 1121 - 1124, Longman, Lon-  
don (1961).

-oooo0oooo-