

## PENENTUAN Cu(II), Pb(II), Cd(II) DAN Zn(II) DALAM URANIUM SECARA PELUCUTAN (STRIPPING) VOLTAMETRI ANODIK DALAM MEDIA KARBONAT

Saryati\*, Yoshida\*\*, Auyogi\*\*

\* Pusat Penelitian Sains Materi, BATAN

\*\* Japan Atomic Energy Research Institute, Jepang

### ABSTRAK

PENENTUAN Cu(II), Pb(II), Cd(II) DAN Zn(II) DALAM URANIUM SECARA PELUCUTAN VOLTAMETRI ANODIK DALAM MEDIA KARBONAT. Telah dipelajari penentuan Cu(II), Pb(II), Cd(II) dan Zn(II) dalam uranium secara stripping voltametri anodik, dalam media bufer karbonat. Kurva standar dengan linieritas cukup bagus dapat diperoleh. Dari kurva standar ini diperkirakan batas deteksi masing-masing ion adalah 10 ppb untuk Cu(II), 3 ppb untuk Cd(II), 2 ppb untuk Pb(II) dan 1 ppb untuk Zn(II). Konsentrasi Cu(II), Pb(II) dan Cd(II) dalam uranium dapat ditentukan secara serentak, sedangkan Zn(II) tidak dapat ditentukan. Hasil penentuan ion-ion dalam uranium standar JAERI mempunyai kesalahan 75 % untuk Cd(II), 4 % untuk Cu(II) dan 0 % untuk Pb(II).

### ABSTRACT

DETERMINATION OF Cu(II), Pb(II), Cd(II) AND Zn(II) IN URANIUM USING ANODIC STRIPPING VOLTAMETRY CARBONATE BUFFER MEDIA. The determination of Cu(II), Pb(II), Cd(II) and Zn(II) in uranium has been studied by means of anodic stripping voltametry in the carbonate buffer media. The good linearity of standard curve can be founded. From this standar curve has been predicted the limit of ion detection were 10 ppb for Cu(II), 3 ppb for Cd(II), 2 ppb for Pb(II) and 1 ppb for Zn(II). The concentration of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) in uranium can be determined simultaneously, but Zn(II) can not be determined. The determination ion in uranium standard (JAERI) has 75 %, 4 % and 0 % error for Cd(II), Cu(II) and Pb(II) respectively.

### PENDAHULUAN

Karakterisasi bahan nuklir, baik bahan dasar, hasil antara maupun hasil akhir sangat penting dalam bidang teknologi nuklir. Untuk ini diperlukan prosedur penentuan unsur-unsur kelumit dalam uranium yang sederhana, mudah tetapi cukup teliti. Hasil penentuan unsur-unsur kelumit ini sangat tergantung pada kesalahan yang terjadi dalam proses perlakuan awal seperti pelarutan, pemekatan serta pemisahan unsur-unsur yang dapat mengganggu. Sehingga dengan demikian untuk memperoleh hasil yang baik harus diusahakan proses perlakuan awal sesingkat mungkin.

Teknik pelucutan voltametri anodik (ASV) telah banyak digunakan dalam analisis unsur-unsur kelumit secara rutin<sup>(1)</sup>, karena teknik ini biasanya tidak memerlukan proses pemekatan dan pemisahan unsur-unsur sebelum analisis. Diharapkan teknik ini juga dapat digunakan untuk penentuan Cu(II), Pb(II), Cd(II) serta ion-ion lain seperti Ni(II), V(VI), Bi(III) dan Sn(IV) dalam senyawa uranium.

Potensial standar Cu(II)/(0), Pb(II)/(0), Cd(II)/(0) dan Zn(II)/(0) masing-masing 0,34 V/NHE, -0,13 V/NHE, -0,40V/NHE dan -0,76 V/NHE. Potensial ini lebih negatif dari potensial standar U(VI)/U(V) dan U(VI)/U(IV) yaitu 0,06 V/NHE dan 0,62 V/NHE<sup>(2)</sup>. Berdasarkan potensial standar tersebut dapat diketahui bahwa penentuan unsur-unsur kelumit secara ASV sangat sulit apabila larutan tersebut mengandung uranium dalam jumlah besar. Dalam larutan yang mengandung pengomplek, potensial redok ion-ion akan bergeser ke arah negatif sesuai dengan stabilitas kompleks yang terbentuk. Telah diketahui bahwa kompleks yang terbentuk antara U(VI) dan karbonat sangat kuat. Hal ini memungkinkan potensial redok U(VI) bergeser jauh ke arah negatif. Sementara itu kompleks yang terbentuk antara karbonat dan Cu(II), Pb(II) maupun Cd(II) jauh lebih lemah dari kompleks U(VI)-karbonat. Artinya potensial redok Cu(II), Cd(II) dan Pb(II) tidak jauh bergeser dari kedudukan semula. Jadi dalam

media karbonat ini dimungkinkan penentuan unsur-unsur kelumit dalam uranium secara langsung tanpa terganggu oleh reduksi uranium.

Dari percobaan pendahuluan diperoleh kesimpulan bahwa potensial puncak uranium relatif sama pada variasi pH bufer karbonat dari pH 8,5 - 11,65. Maka dalam penelitian ini dipelajari kelakuan U(VI), Cu(II), Pb(II), Cd(II) dan Zn(II) dalam media bufer karbonat pH 10 dalam rangka penentuan kandungan ion-ion tersebut dalam uranium secara ASV.

### ALAT DAN TATAKERJA

#### Alat yang digunakan:

Perangkat polarografi (YANACO model P-1100) digabung dengan elektroda tetes merkuri gantung [hanging mercury droop electrode = HMDE] (METHROM EA -290) sebagai elektroda kerja, elektroda pembanding kalomel standar (SCE) dan kawat Pt sebagai elektroda pembantu. Voltamogram digambar dengan recorder GRAFTEC X-Y - WX 2400.

#### Tata kerja

##### 1. Larutan bufer karbonat pH 10

Larutan bufer karbonat pH 10 dibuat dengan mencampur larutan sodium hidrogen karbonat dan larutan sodium karbonat dengan volume dan konsentrasi yang sama. Larutan ini dimurnikan secara elektrolisa pada potensial konstan -1,3 V/AgAgCl selama 3 x 24 jam.

##### 2. Penyediaan cuplikan.

Cuplikan uranium oksida dilarutkan dalam asam nitrat pekat kemudian diuapkan sampai hampir kering. Residu yang diperoleh dilarutkan dalam bufer karbonat.

Cuplikan uranium nitrat dilarutkan langsung ke dalam larutan bufer karbonat.

##### 3. Kondisi operasi ASV.

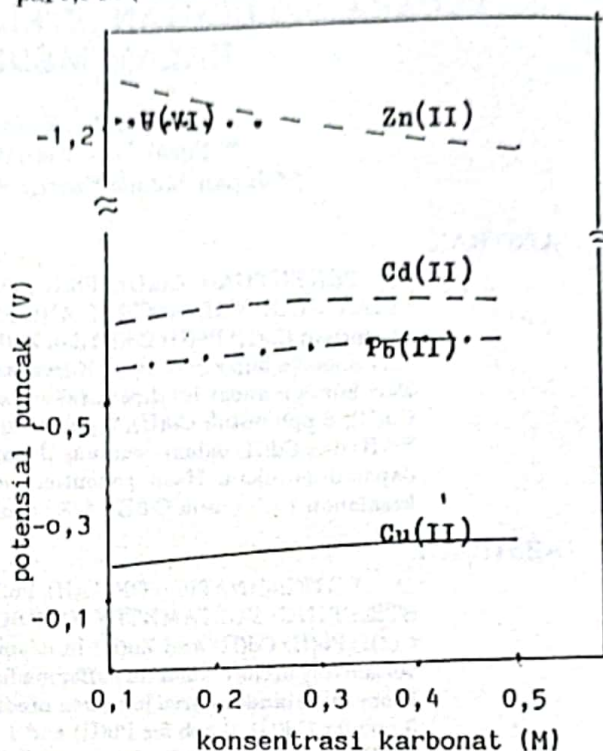
Mode	: Differential pulse
Potensial deposisi	: -1,0 V
Waktu deposisi	: 10 menit
Waktu kesetimbangan	: 20 detik
Tinggi pulsa	: 50 mV
Kecepatan scanning	: 10 mV/detik

### HASIL DAN PEMBAHASAN

#### Kelakuan elektrokimia U(VI) dalam media bufer karbonat pH 10.

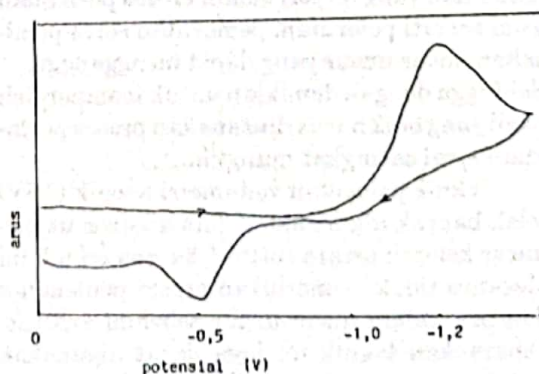
Potensial puncak ( $E_p$ ) reduksi U(VI) dalam media karbonat pH 10, dengan konsentrasi karbonat 0,1 M adalah -1,2 V/SCE. Ini jauh lebih negatif apabila dibandingkan dengan potensial

reduksinya dalam media asam nitrat (-0,16V).  $E_p$  U(VI) ini bergeser ke arah positif dengan naiknya konsentrasi karbonat dari 0,1 M sampai 0,5 M (Gambar 1).



Gambar 1. Potensial puncak reduksi ( $E_p$ ) larutan  $10^{-4}$  M U(VI), Cu(II), Pb(II), Cd(II) dan Zn(II) dalam bufer karbonat dengan variasi konsentrasi karbonat. pH bufer karbonat = 10.

Dari voltamogram siklik (Gambar 2) dapat disimpulkan bahwa reaksi yang terjadi tidak reversibel dari  $U(VI) \rightleftharpoons U(IV)$ .

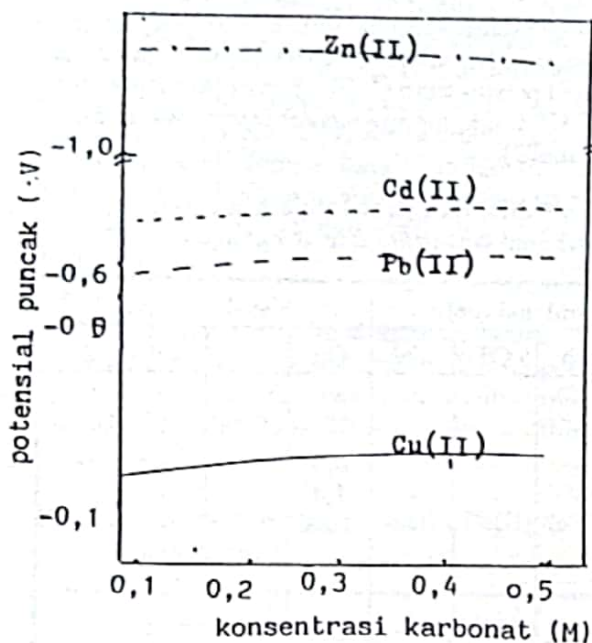


Gambar 2. Voltamogram siklik U(VI) dalam bufer karbonat pH 10.

Pergeseran  $E_p$  U(VI) serta proses elektroda yang tidak reversibel ini sesuai dengan hasil penelitian Harris dan Kolthoff<sup>(3)</sup> maupun Pihlar B<sup>(4)</sup>. Mereka juga belum dapat menerangkan mengapa pergeseran  $E_p$  U(VI) ke arah positif itu terjadi.

*Kelakuan elektrokimia Cu(II), Pb(II), Cd(II) dan Zn(II) dalam media bufer karbonat pH 10.*

Dari Gambar 1 dan 3 dapat disimpulkan bahwa potensial redok Cu(II), Pb(II), Cd(II) dan Zn(II) sedikit bergeser ke arah negatif dengan kenaikan konsentrasi karbonat.

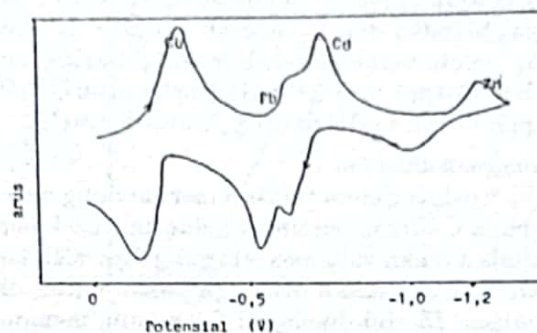


Gambar 3. Potensial puncak oksidasi ( $E_p$ ) larutan  $10^{-7}$  M Cu(II), Pb(II), Cd(II) dan Zn(II) dalam bufer karbonat dengan variasi konsentrasi bufer karbonat. pH bufer karbonat = 10.

Semua potensial redok ini jauh lebih positif dari potensial reduksi U(VI), kecuali Zn(II). Dari voltamogram siklik (Gambar 4), berdasarkan selisih potensial puncak reduksi dan oksidasi, dapat diperkirakan bahwa reaksi redok Cd(II), Pb(II), Cu(II) dan Zn(II) dalam media karbonat tidak reversibel.

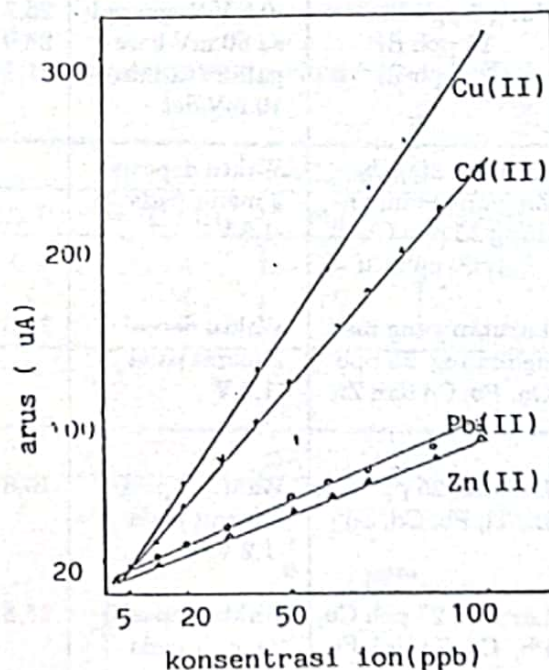
Berdasarkan potensial redok ion-ion dapat disimpulkan bahwa bufer karbonat dengan konsentrasi kurang dari 0,2 M cocok digunakan sebagai media penentuan Cu(II), Pb(II), Cd(II) dan Zn(II) dalam uranium secara ASV.

Walaupun reaksi redok Cd(II), Cu(II), Pb(II) dan Zn(II) dalam media bufer karbonat tidak reversibel, tetapi linieritas antara tinggi puncak



Gambar 4. Voltamogram siklik larutan  $10^{-4}$  M Cu(II), Pb(II), Cd(II) dan Zn(II) dalam bufer karbonat, pH 10.

dan konsentrasi ion (kurva kalibrasi) dapat diperoleh dengan baik (Gambar 5).



Gambar 5. Linieritas antara tinggi puncak dan konsentrasi Cu(II), Pb(II), Cd(II) dan Zn(II) dalam bufer karbonat pH 10, yang diukur dengan teknik voltametri pelucutan anodik (ASV).

Berdasarkan kurva kalibrasi tersebut dapat diperkirakan batas deteksi masing-masing ion<sup>(6)</sup> dengan menggunakan hubungan

$$Y_L = Y_B + 3 S_B$$

$Y_L$  adalah sinyal batas deteksi,  $Y_B$  adalah sinyal blangko dan  $S_B$  adalah standar deviasi. Diperoleh batas deteksi masing-masing ion adalah 10 ppb untuk Cu(II), 3 ppb untuk Cd(II), 2 ppb untuk Pb(II) dan 1 ppb untuk Zn(II).

**Gangguan antar ion**

Apabila dalam larutan mengandung beberapa ion yang mempunyai potensial redok berdekatan maka voltamogram yang diperoleh kadang-kadang rusak sehingga sukar untuk dianalisis. Di sini dipelajari 5 ion yang mempunyai potensial redok berdekatan yaitu Cu(II), Bi(II), Tl(II), Pb(II) dan Cd(II). Dari percobaan

diperoleh hasil bahwa pemisahan kelima puncak voltamogram ion hampir sama pada penggunaan tinggi pulsa dari 5 mV sampai dengan 100 mV, kecuali voltamogram ion Cu(II). Puncak Cu(II) selalu bertumpuk dengan puncak Bi(III). Tetapi pada penggunaan tinggi pulsa 50 mV dan kecepatan scanning 10 mV/detik terlihat puncak Cu(II). Dari sini dapat disimpulkan bahwa untuk penentuan Cu(II),Pb(II),Cd(II) dan Zn(II) dapat digunakan tinggi pulsa 50 mV dan kecepatan scanning 10 mV/detik. Untuk memperoleh pemisahan puncak Bi(III) dan CU(II) yang bagus harus ditambahkan pengomplek yang sesuai. Tanpa penambahan pengomplek adanya Bi(III) akan menurunkan hasil penentuan Cu(II). Sementara itu adanya Tl(II) tidak mempengaruhi penentuan Pb(II) (Tabel 1).

Tabel 1. Hasil penentuan konsentrasi Cu(II), Pb(II), Cd(II) dan Zn(II) dalam larutan cuplikan simulasi secara ASV dengan media bufer karbonat (rata-rata dari 3 x pengukuran)

Cuplikan simulasi	Kondisi operasi	Konsentrasi (ppb)				Kesalahan (%)			
		Cu	Pb	Cd	Zn	Cu	Pb	Cd	Zn
Larutan 25 ppb Cu yang mengandung 5 ppb Bi 10 ppb Bi 20 ppb Bi	Waktu deposisi 2 menit pada -0,5 V tinggi pulsa 50 mV kecepatan scanning 10 mV/det	25,2	-	-	-	0,8	-	-	-
		24,9	-	-	-	1,4	-	-	-
		21,3	-	-	-	14,8	-	-	-
Larutan 25 ppb Zn yang mengandung 25 ppb Cu 50 ppb Cu	Waktu deposisi 2 menit pada -1,2 V	-	-	-	24,1	-	-	-	3,6
		-	-	-	24,6	-	-	-	1,6
Larutan yang mengandung 25 ppb Cu, Pb, Cd dan Zn	Waktu deposisi 2 menit pada -1,2 V	24,6	24,8	24,4	24,0	1,6	0,8	2,4	4,0
Larutan 25 ppb Cu, Bi, Tl, Pb, Cd, Zn	Waktu deposisi 2 menit pada -1,2 V	19,8	24,0	24,7	24,1	20,8	4,0	1,2	3,6
Larutan 25 ppb Cu, Pb, Cd, Zn dan Fe	Waktu deposisi 2 menit pada -1,2 V	25,8	25,0	25,9	25,0	3,2	0,0	3,6	0,0
Larutan 25 ppb Cu, Pb, Cd dan 100 ppb Zn	Waktu deposisi 2 menit pada -1,2 V	23,8	24,2	25,9	26,0	4,8	3,2	3,6	4,0

Karena kesalahan penentuan ion-ion baik dalam larutan yang mengandung Cu(II), Zn(II) dan Fe(III) maupun tidak mengandung ion-ion tersebut sama besar, maka dapat disimpulkan bahwa pembentukan intermetalik tidak mengganggu penentuan Cu(II), Pb(II), Cd(II) dan Zn(II) dalam media bufer karbonat ini.

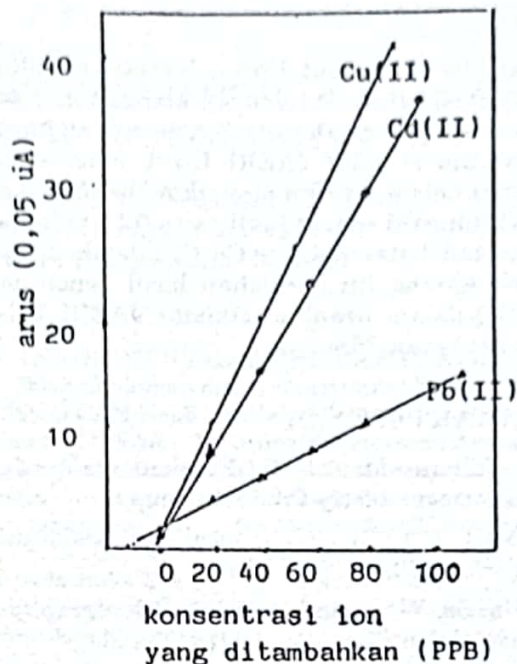
**Pengaruh ion uranil**

Karena potensial redok Zn(II)/(0) sangat berdekatan dengan potensial redok U(VI)/U(IV), maka puncak Zn dalam larutan uranil tidak dapat diperoleh dalam semua kondisi operasi yang digunakan dalam penelitian ini. Oleh karena itu penentuan Zn(II) dalam uranium dengan metoda ini tidak dapat dilakukan.

Linieritas kurva standar adisi untuk Cu(II), Pb(II) dan Cd(II) dalam larutan uranium dapat diperoleh dengan baik (Gambar 6). Ini berarti bahwa ion uranil tidak mengganggu penentuan Cu(II), Cd(II) dan Pb(II) dalam media karbonat.

**Analisis cuplikan**

Cuplikan uranium dianalisis sesuai dengan tata kerja dalam percobaan. Untuk pengujian metode telah digunakan uranium standar JAERI U-I-3 dan U-II. Hasilnya dapat dilihat dalam Tabel 2.



Gambar 6. Kurva penambahan standar (standar adisi) untuk Cu(II), Pb(II) dan Cd(II) dalam larutan uranil nitrat dengan media bufer karbonat pH 10.

Tabel 2. Konsentrasi ( $\mu\text{g/g}$ ) Cu(II), Pb(II) dan Cd(II) dalam senyawa uranium (rata-rata dari 3 x pengukuran).

Senyawa uranium	Konsentrasi ( $\mu\text{g/g}$ )			Kesalahan (%)		
	Cu(II)	Pb(II)	Cd(II)	Cu(II)	Pb(II)	Cd(II)
JAERI U-I-3	5,5	-	0,9	4	-	75
JAERI U-II	12,5	2,0	-	4	0	-
Uranil nitrat	53,1	126,3	34,5	-	-	-

Ion	JAERI U-I-3		JAERI U-II	
Al	16	ppm	-	
Cd	0,53	ppm	-	
Co	2,6	ppm	8	ppm
Cr	13	ppm	-	
Cu	5,3	ppm	13	ppm
Fe	43	ppm	-	
Mn	6,8	ppm	9	ppm
Mo	7,1	ppm	16	ppm
Ni	26	ppm	64	ppm
P	45	ppm	60	ppm
Pb	-		2	ppm
Si	28	ppm	29	ppm

Hasil-hasil tersebut diperoleh secara simultan dan telah dikoreksi dengan blanko. Dengan prosedur pelarutan yang digunakan ini, untuk uranium standar JAERI U-I-3, konsentrasi Cd(II) dalam larutan siap ukur (berdasarkan perhitungan) sangat kecil yaitu 0,53 ppb. Sedangkan batas deteksi Cd(II) adalah 3 ppb. Oleh karena itu kesalahan hasil penentuan Cd(II) dalam uranium standar JAERI U-I-3 sangat besar, 75%.

#### DAFTAR PUSTAKA

1. William, M., et al. Fundamentals of stripping voltametry, Application not S-6.PAR-Electrochemistry Product Group.
2. Bard, A. J., Electrochemical Methods. Fundamental and Application, John Willy & Sons, New York (1980).
3. Harris, W. E. and Kolthoff, Polarography of uranium in weakly acid, neutral or basic solution, J. Am Chem Soc 19 (1947) 446.
4. Pihlar, B., Direct voltametric determination of some heavy metals in uranium, Analyst (1987) 112.
5. Miller, J. N., Basic statistical methods for analytical chemistry, Part 2., Calibration and regression methods, A Review, Analyst (1991) 116.

#### DISKUSI

##### Siti Amini:

Analisis U(VI) dalam media matrik Cu, Cd atau Pb pada pH 10, apakah tidak menimbulkan terjadinya pengendapan ion-ion matrik tersebut?

##### Saryati:

- Pengendapan U(VI) tidak ada, karena membentuk kompleks uranil karbonat.
- Pengendapan Cu, Cd dan Pb dapat terbentuk tetapi konsentrasi yang sangat kecil belum terjadi pengendapan. Kalaupun terjadi pengendapan bisa ditambahkan pengompleks seperti sitrat, CDTA, EDTA dan lain-lain, untuk menjaga Cu, Cd, Pb dan Zn sebagai ion dalam larutan.

##### Indro Yuwono:

Dengan metode ini kesalahan Cd  $\infty$  75 % padahal Cd cukup penting dalam proses elemen bakar. Usaha apa yang diperlukan untuk mengatasi masalah ini?

##### Saryati:

Usaha yang dapat dilakukan adalah memperbesar uranium yang dilarutkan. Dalam penelitian ini digunakan uranium 0,1 g/100 ml sehingga diperoleh larutan dengan konsentrasi Cd 0,053 ppb. Ini lebih kecil dari batas deteksi untuk Cd.

#### KESIMPULAN

1. Media bufer karbonat dapat digunakan untuk penentuan Cu(II), Cd(II) dan Pb(II) dalam uranium secara ASV.
2. Dalam media ini Zn(II) dalam uranium tidak dapat ditentukan.
3. Dengan menggunakan uranium standar JAERI U-I-3 dan U-II sebagai cuplikan, kesalahan dalam penentuan Cd(II) sangat besar (75%), sedangkan kesalahan penentuan Cu(II) 4% dan kesalahan penentuan Pb 0%.