

PEMBUATAN STANDARD KERJA KARBON-13
PADA PENGUKURAN KARBONAT DENGAN
SPEKTROMETER MASSA.

Djiono, Zaenal Abidin dan
Nita Suhartini

PEMBUATAN STANDAR KERJA KERBON-13 PADA PENGUKURAN KARBONAT DENGAN SPEKTROMETER MASSA

Djiono*, Zaenal Abidin*, Nita Suhartini*

ABSTRAK

PEMBUATAN STANDAR KERJA KARBON-13 PADA PENGUKURAN KARBONAT DENGAN SPEKTROMETER MASSA. Telah dilakukan penelitian pembuatan standar kerja C-13 pada pengukuran karbonat dengan spektrometer massa. Standar primier yang digunakan sebagai referensi ialah standar Carrara Marble dari Wellington, Inggris dengan nilai 2,15 permill PDB. Karbonat yang dipersiapkan untuk dijadikan standar kerja ialah batuan karbonat dari Citatah Jawa Barat. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa nilai kandungan C-13 nya ialah 0,29 permill PDB +/- 0,07 permill PDB dan cukup stabil sehingga dapat dijadikan standar kerja.

ABSTRACT

PREPARATION OF CARBON-13 WORKING STANDARD FOR CARBONATE MEASUREMENT USING MASS SPECTROMETER. An investigation on preparation of C-13 working standard for carbonate was carried out using mass spectrometer. Primier standard for reference is Carrara Marble from Wellington, England with value of 2.15 permill PDB. Carbonate prepared to make working standard was karst stone from Citatah, West Java. The result showed that C-13 content was 0,29 permill +/- 0,07 permill PDB, and stable enough for new working standard.

PENDAHULUAN

Di dalam bidang isotop geokimia, karbon-13 sangat penting peranannya karena sifatnya yang stabil dan mempunyai fraksinasi yang sempurna. Dengan mengetahui kandungan C-13 dari sampel karbonat, akhirnya dapat diungkapkan masalah-masalah geologi, kepurbakalaan, perminyakan dan lain-lain. Karbonat yang akan diukur direaksikan dengan asam pospat H_3PO_4 pekat. Gas CO_2 yang terbentuk diukur menggunakan spektrometer massa klekator ganda pada rasio massa 45/44.

Setiap melakukan pengukuran terhadap sampel harus selalu disertai dengan pengukuran standar, atau biasa disebut standar kerja. Standar yang selama ini digunakan adalah standar primer dari Carrara Marble buatan Wellington Ford, Inggris. Standar tersebut telah diakui oleh IAEA dengan nilai kandungan C-13 nya adalah 15,46 permill PDB. Namun standar ini harganya sangat mahal dan persediaannya pun sangat terbatas. Oleh sebab itu diupayakan mencari alternatif pembuatan standar kerja lokal yang dapat menggantikan standar primer yang dijadikan standar kerja tersebut.

Penelitian ini dilakukan dengan menggunakan sampel batuan karbonat batu kapur dari Citatah, Jawa Barat.

* Pusat Aplikasi Isotop dan Radiasi, BATAN

Sampel direaksikan dengan asam pospat pekat dan gas CO₂ yang terbentuk kemudian diukur dengan menggunakan spektrometer massa. Proses preparasi dan pengukurannya dilakukan berulang kali sampai mendapatkan hasil yang stabil dan konsisten.

Standar kerja yang diharapkan ialah yang dapat digunakan sebagai referensi pengukuran, komposisinya homogen, jumlah persediaannya cukup banyak, dapat ditangani dengan mudah baik preparasi kimia maupun pengukuran isotopnya, serta mempunyai kandungan C-13 di sekitar tengah range variasi isotop yang ada di alam.

Pengukuran kandungan isotop stabil C-13 harus dikoreksi terhadap nilai PDB yaitu standar yang berasal dari Belemnitella Americana yang merupakan formasi Cretaceous Peedle di Carolina Selatan. Dengan keterbatasan dari standar PDB yang ada maka IAEA dengan program intercomparison menawarkan berbagai standar C-13 yang lain dengan nilai kandungan C-13 yang berbeda-beda. Standar C-13 tersebut diantaranya NBS-16 s/d 22 dengan variasi nilai kandungan C-13 antara -41,48 permill dan +1,92 permill.

Beberapa hal yang sering menimbulkan masalah berbedanya hasil kalibrasi antar laboratorium ialah prosedur dari analisis, diantaranya kesetimbangan CO₂ dari air dan ekstraksi asam dari CO₂ karbonat. Disamping itu temperatur juga menjadi masalah pokok dari faktor fraksinasi yang nilainya belum diketahui secara pasti untuk mendapatkan nilai sampel yang independen.

TEORI

Karbon di alam mempunyai 2 buah isotop stabil yaitu ¹²C dan ¹³C. Besarnya kelimpahan untuk isotop ¹²C = 98,89 % dan ¹³C = 1,11 %. Karbonat berat mempunyai kandungan ¹³C sekitar + 20 permill sedangkan metan ringan mempunyai kandungan sekitar - 90 permill.

Hasil pengukuran kandungan ¹³C dinyatakan dalam dengan satuan permill yang merupakan rasio dari ¹³C/¹²C. Persamaan yang dipakai pada pengukuran ¹³C adalah sebagai berikut :

$$^{13}\text{C} = \frac{^{13}/^{12} \text{ Sampel}}{^{13}/^{12} \text{ Standar}} - 1 \quad \times \quad 1000$$

Rumus CRAIG untuk mendapatkan nilai s¹³C adalah sebagai berikut :

$$^{13}\text{C}/^{12}\text{C} \text{ PDB-CO}_2 = 1123,72 \times 10^{-5} \quad (2)$$

$$^{13}\text{C}/^{12}\text{C} \text{ Marble-CO}_2 = \frac{2,15}{1000} + 1 \times 1123,72 \times 10^{-3}$$

$$^{13}\text{C} = \frac{1202,7 \times 10^{-5}}{45_m} - \frac{759,3 \times 10^{-5}}{18_o} \quad (3)$$

$$^{18}\text{O} = \frac{1126,14 \times 10^{-5}}{45_m} - \frac{2 \times 1126,14 \times 10^{-5}}{18_o} \quad (4)$$

Rumus konversi diantara dua standar menurut CRAIG adalah

sebagai berikut :

$$1 \quad x \quad \frac{B-A}{1000} + 1 \quad -1 \quad x \quad \frac{X-B}{1000} \quad (5) \quad X-A = \text{-----} +$$

dimana :

X = sampel
A dan B = Standar

Mekanisme fraksinasi isotop karbon dari dua buah reservoir karbon yang utama ialah unsur organik dan sedimen karbonat yang kandungan isotopnya sangat jauh berbeda. Reaksi yang menyebabkan perbedaan tersebut diantaranya ialah :

1. Efek kinetik selama berlangsungnya foto sintesis yang menyebabkan pemiskinan dari ^{12}C pada CO_2 yang tertinggal dan terkonsentrasi pada unsur ringan ^{12}C di dalam sintesa material organik.
2. Efek pertukaran kimia di dalam sistem, dimana CO_2 atmosfer melarutkan HCO_3^- yang menyebabkan pengayaan ^{13}C di dalam bikarbonat.

Proses pembentukan karbonat biologi menimbulkan beberapa step diskriminasi pada isotop yang utama dari CO_2 . Step pertama dari CO_2 eksternal ke CO_2 internal dan step berikutnya baru ke pembentukan karbonat. Proses difusi yang merupakan gambaran ensimatik karbon ini sangat rumit karena menyebabkan terjadinya fraksinasi yang diakibatkan oleh hidrasi dari CO_2 . Oleh sebab itu perbedaan ^{13}C dari CO_2 atmosfer serta karbonat dari laut HCO_3^- akan memberikan kontribusi yang nyata sebagai sumber karbonat. Pada step pertama tersebut diatas terdapat perbedaan fraksinasi sekitar -4 permill. Sedangkan step kedua bervariasi antara -17 sampai -40 permill.

Dari kejadian-kejadian fotosintesis, efek kinetik isotop serta efek kesetimbangan termodinamik menggambarkan bahwa reduksi C-H menyebabkan pemiskinan ^{13}C sedangkan oksidasi C-O akan menyebabkan pengayaan ^{13}C .

BAHAN DAN METODE

Bahan karbonat yang akan dijadikan standar kerja ialah batu kapur dari Citatah, Jawa Barat. Bahan ditumbuk sampai halus kemudian diayak untuk mendapatkan diameter butiran antara 200 - 300 u. Karbonat dengan ukuran tersebut ditimbang sebanyak 100 mg dan direaksikan dengan 2 ml H_3PO_4 pekat (100%) dalam kondisi vakum. Reaksi ini akan menghasilkan gas CO_2 dan dibiarkan selama 24 jam pada suhu kamar (25 °C).

Gas CO₂ yang terbentuk kemudian di-trap dengan menggunakan

larutan es kering dan aseton (-70 °C) yang tujuannya adalah untuk memisahkan uap air yang ada. Selanjutnya gas CO₂ kering ini di-trap dengan menggunakan nitrogen cair. Dengan sampel karbonat 100 mg dan asam pospat 2 ml ini apabila reaksinya sempurna akan menghasilkan gas CO₂ sebanyak 0,2 mBar pada tabung reaksi berukuran 50 ml. Gas ini kemudian diukur dengan menggunakan spektrometer massa kolektor ganda (SIRA-9) yang menghasilkan s sampel terhadap spektrometer massa

Hasil pengukuran dengan spektrometer massa ini kemudian dihitung dengan menggunakan persamaan CRAIG yang sudah dimasukkan dalam program komputer dengan nama 13CCORRECT yang menghasilkan s sampel terhadap PDB berdasar pada standar Carrara Marble.

Spektrometer yang digunakan adalah buatan VG ISOGAS yang mempunyai kolektor ganda. Hal tersebut memungkinkan untuk pengukuran isotop dengan ratio massa tertentu. Dalam hal ini massa 45 dari ¹³C¹⁶O¹⁶O masuk kedalam split kolektor yang pertama, kemudian massa 44 dari ¹²C¹⁶O¹⁶O masuk ke dalam split yang kedua. Rasio massa 45/44 adalah merupakan s¹³C terhadap spektrometer massa.

Hasil perhitungan relatif terhadap PDB didapatkan dari ratio sampel/ratio standar -1 di dalam satuan per-mill.

HASIL DAN PEMBAHASAN.

Hasil pengukuran ini distandarkan dengan menggunakan standar Carrara Marble dengan nilai kandungan $\delta^{13}\text{C} = 2,15$ permill +/- 0,04 permill PDB. Rata-rata hasil pengukuran sampel karbonat Citatah adalah $\delta^{13}\text{C} = -0,29$ permill +/- 0,07 permill PDB. Hasil pengukuran dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil pengukuran $\delta^{13}\text{C}$ sampel karbonat Citatah dan standar Carrara Marble dari Wellington, Inggris.

Nomor	Carrara Marble Vs MS	Carbonat Citatah Vs MS	karbonat Citatah Vs PDB
1	7,08	4,66	-0,35
2	7,11	4,71	-0,30
3	6,99	4,54	-0,47
4	6,94	4,72	-0,29
5	7,08	4,72	-0,29
6	7,14	4,76	-0,25
7	7,05	4,71	-0,30
8	7,23	4,83	-0,17
9	7,09	4,77	-0,23
10	7,00	4,73	-0,28
11	7,13	4,71	-0,30
12	7,11	4,79	-0,26

Rata-	7,08	4,72	-0,29
rata	+/- 0,08	+/- 0,07	+/- 0,07

Dengan dasar nilai standar kerja karbonat dari Citatah ini telah dilakukan pengukuran beberapa buah sampel yang hasil pengukurannya dibandingkan dengan pengukuran yang berdasar kepada standar Carrara Marble.

Perbandingan hasil pengukuran antara standar kerja karbonat Citatah dan standar Carrara marble dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Hasil pengukuran dengan standar kerja karbonat Citatah dan pengukuran berdasarkan standar Carrara Marble

KODE SAMPEL	Hasil pengukuran (permill PDB)			
	Carra Marble		Karbonat Citatah	
		-5,20	-5,17	-5,21
KMJ-42	-5,19	-5,25	-5,10	-5,07
	-5,07	-5,24	-5,11	-5,22
	Rata-rata		Rata-rata	
	-5,19 +/- 0,06		-5,14 +/- 0,08	

Karang laut	-4,67	-4,61	-4,63	-4,69
	-4,63	-4,71	-4,69	-4,66
	-4,75	-4,66	-4,74	-4,73
	Rata-rata		Rata-rata	
	-4,67 +/- 0,05		-4,69 +/- 0,04	
Crude oil	-29,01	-29,04	-29,07	-29,09
	-29,33	-28,91	-29,41	-29,20
	-29,30	-29,08	-29,11	-29,30
	Rata-rata		Rata-rata	
	-29,11 +/- 0,17		-29,19 +/- 0,13	

Dari hasil pengukuran tersebut diatas terlihat bahwa pengukuran dengan menggunakan standar Carrara Marble maupun dengan standar kerja karbonat Citatah tidak ada perbedaan yang nyata. Batas deviasi pengukuran dianggap benar karena tidak melebihi 0,2 permill PDB seperti yang dianjurkan oleh IAEA.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian ini dapat disimpulkan beberapa hal diantaranya :

- Nilai kandungan dari sampel karbonat Citatah yang dijadikan standar kerja yang baru ialah -0,29 permill +/- 0,07
- Hasil pengukuran yang menggunakan standar kerja karbonat Citatah dibandingkan dengan pengukuran yang menggunakan

standar Carrara Marble tidak terdapat perbedaan

- Karbonat Citatah dapat dipergunakan sebagai standar kerja yang baru pada pengukuran ^{13}C mengingat harganya jauh lebih murah dan persediaannya cukup banyak dibandingkan dengan standar Carrara Marble yang harus diimport.

DAFTAR PUSTAKA

1. CRAIG, H., *Geochemistry Cosmochemistry Acta*, Vol 12, (1952) 113.
2. McCREA, J.M., *Journal Chemistry Physics*, Vol 18, (1950), 849
3. DARLING, W.G., and BATH, A.H., *GS International report No* 10, (1981)
4. WALTER, L.J., CLAYPOOL, G.E., and CHOQUETTE, P.W. *Geochemistry Cosmochemistry Acta* Vol 36, (1972), 129