

PENENTUAN UNSUR KELUMIT URANIUM DALAM
AIR SECARA SPEKTROMETRI PNDAR SINAR-X
DENGAN PENGOMPLEKS PIROLIDIN DITIOKAR-
BAMAT **

June Mellawati*, Yuniarti*, Yulizon Menry
dan Surtipanti S*

**PENENTUAN UNSUR KELUMIT URANIUM DALAM AIR SECARA
SPEKTROMETRI PENDAR SINAR-X DENGAN PENGOMPLEKS PIROLIDIN
DITIOKARBAMAT ****

June Mellawati, Yumiarti*, Yulizon Menry, dan Surtipanti. S**

ABSTRAK

PENENTUAN UNSUR KELUMIT URANIUM DALAM AIR SECARA SPEKTROMETRI PENDAR SINAR-X DENGAN PENGOMPLEKS PIROLIDIN DITIOKARBAMAT. Telah dilakukan penentuan uranium dalam contoh air dengan metode kopresipitasi menggunakan APDC (amonium pirolidin ditiokarbamat). Beberapa parameter yang diamati, ialah pemberian pengemban Fe^{+3} , variasi pH, dan jumlah APDC. Kompleks uranium - pirolidin ditiokarbamat yang terbentuk disaring dengan *Millipore*, dan U diukur sebagai U -kulit L pada energi 13,613 keV menggunakan spektrometer pendar sinar-x. Sebagai sumber pengeksitasi digunakan sumber primer sinar-x ^{109}Cd dengan aktivitas 740 MBq pada 30 Agustus 1994. Hasil penentuan menunjukkan bahwa kopresipitasi optimum diperoleh pada pH 2, jumlah pengemban $Fe^{+3} > 400 \mu g$, dan penambahan 10 ml larutan APDC 1%, dengan perolehan $> 90\%$. Metode ini dapat digunakan untuk mengukur U dalam contoh air hingga konsentrasi $6 \mu g/l$, dan telah diaplikasikan untuk penentuan uranium dalam air permukaan kawasan industri dan non industri di Bogor.

ABSTRACT

DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS URANIUM IN WATER BY X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY USING COMPLEXING AGENT PYROLIDINE DITHIOCARBAMATE. Determination of uranium (U) in surface water by coprecipitation using APDC (ammonium pyrolidine dithiocarbamate) followed by x-ray fluorescence spectrometry method had been carried out. Some parameters observed were adding Fe^{+3} as a carrier, variation of pH, and amount of APDC. The complex of uranium -pyrolidine dithiocarbamate produced was filtered through a *Millipore*, and the U was measured at energy 13.613 keV using a X-Ray fluorescence Spectrometer. The excitation source used was a primary x-ray source ^{109}Cd with activity 740 MBq on August 30, 1994. The result showed that the optimum condition of coprecipitation was obtained at pH 2, $400 \mu g Fe^{+3}$ as carrier, and addition of 10 ml of 1% APDC solution, with recovery $> 90\%$. This method could be used to measure a minimum concentration of $6 \mu g/l$ uranium in water samples, and have been applied for determination of uranium in surface water from industrial and non-industrial areas in Bogor.

* Pusat Aplikasi Isotop dan Radioasi, BATAN Jakarta

** Seminar Sumber Daya Alam Dalam Iptek Nuklir di Indonesia, PPBGN-BATAN, 26 Februari 1997

PENDAHULUAN

Akhir-akhir ini perhatian terhadap pencemaran lingkungan akibat kegiatan industri terus bertambah, mengingat logam berat beracun yang dilepaskan ke udara (atmosfer) oleh sumber-sumber antropogenik makin meningkat.

Uranium (U) termasuk salah satu logam berat dengan berat atom > 230 . Unsur tersebut banyak ditemukan dalam jumlah kelumit (*trace*) pada senyawaan kalsium dan fosfat, karena sifatnya yang dapat menggantikan kedudukan Ca dalam suatu senyawaan ⁽¹⁾. Seperti halnya logam berat lain, unsur uranium (U) mempunyai potensi bahaya yang cukup tinggi, karena selain bersifat tidak esensial bagi makhluk hidup, juga termasuk unsur radioaktif alam pemancar radiasi α , β , dan γ , yang dapat menyebabkan bahaya radiasi interna ⁽²⁾.

Konsentrasi unsur logam berat dalam air permukaan umumnya sangat rendah, dibawah deteksi alat ukur, sehingga diperlukan perlakuan khusus guna mendapatkan hasil penentuan yang optimal. Beberapa metode pemekatan untuk preparasi contoh air telah dilakukan oleh beberapa peneliti diantaranya ialah penguapan, elektrodeposisi, adsorpsi permukaan, penukar ion, dan kopresipitasi ⁽³⁾.

Pada penelitian ini sebelum unsur uranium ditentukan dengan XRFS (Spektrometer pendar sinar-X), dilakukan prakonsentrasi menggunakan APDC. Menurut NAGJ dkk. ⁽⁴⁾, APDC sangat efektif untuk tujuan prakonsentrasi unsur kelumit uranium (U) sebelum diukur menggunakan XRFS. Dengan cara tersebut dapat diperoleh metode analisis yang sensitif dengan hasil yang optimum. Hal tersebut disebabkan APDC dengan logam uranium dapat membentuk senyawa kompleks khelat yang mempunyai kelarutan rendah dalam air, bahkan berada pada kondisi stabil meskipun konsentrasinya dibawah $10 \mu\text{g/l}$ ⁽⁵⁾. Pada proses kopresipitasi ini unsur-unsur dari golongan I tidak membentuk kompleks sehingga mudah dibebaskan dengan cara pencucian dari endapan yang terbentuk.

Tujuan penelitian ini adalah untuk mempelajari teknik kopresipitasi uranium dengan APDC, sehingga dapat digunakan untuk analisis uranium kadar rendah dalam air. Kondisi optimum kopresipitasi dapat diperoleh dengan cara menentukan kondisi optimum faktor-faktor yang mempengaruhi, yaitu pH, jumlah pengompleks APDC, dan jumlah pengemban Fe^{+3} . Setelah diperoleh kondisi optimum, metode tersebut diaplikasikan pada contoh air permukaan, yang diperoleh dari daerah sekitar industri, dan non - industri di Bogor.

BAHAN DAN METODE

Bahan. Bahan percobaan yang digunakan adalah air bebas mineral dari laboratorium PAIR, larutan standar uranium 1000 ppm yang dibuat dari garam uranil nitrat heksahidrat, senyawa APDC, larutan standar Fe^{+3} 1000 ppm, masing-masing dari Merck, dan beberapa contoh air permukaan yang diperoleh dari daerah sekitar industri semen dan non-industri di BOGOR.

Peralatan. Alat yang digunakan ialah pH-meter merk METROHIM, pengaduk magnit NUOVA 7, dan alat penyaring yang dilengkapi pompa vakum. Perangkat Spektrometer pendar sinar-x buatan ORTEC yang terdiri dari: detektor semikonduktor Si(Li), program Penganalisis Salur Ganda (Multi Channel Analyzer) MAESTRO, program analisis kualitatif dan kuantitatif AXIL - QXAS (Quantitative X-ray Analysis Spectrometry) ⁽⁶⁾, dan sumber pengeksitasi ¹⁰⁹Cd.

Pengaruh pH pada Kopresipitasi. Pada kopresipitasi dilakukan variasi pH yaitu 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, dan 8. Ke dalam 500 ml air bebas mineral ditambahkan larutan standar uranium 100 μ l, dan 500 μ l larutan Fe^{+3} , serta 5 ml larutan APDC 1 %, lalu dikocok dengan pengaduk magnit selama 40 - 60 menit. Setelah terbentuk endapan, larutan disaring dengan bantuan penyaring vakum melalui kertas *Millipore* dengan diameter pori 0,45 μ m, lalu endapan dicuci dengan air bebas mineral. Endapan dikeringkan, kemudian dilakukan pengukuran dengan cara meletakkannya pada permukaan detektor alat spektrometer pendar sinar-x.

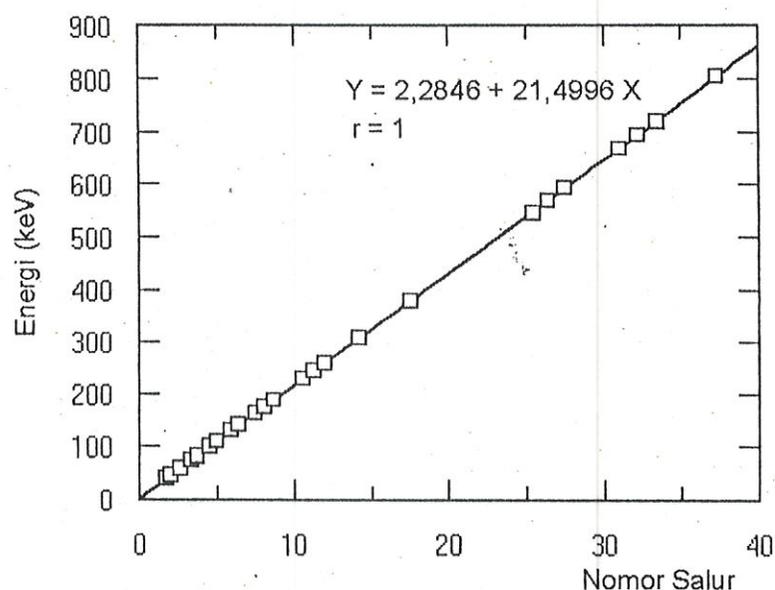
Pengaruh Jumlah Pengompleks APDC pada Kopresipitasi. Pada air bebas mineral (500 ml) dengan pH optimum yaitu pH 2, ditambahkan larutan APDC 1% dengan variasi 4, 6, 7, 8, 10, dan 12 ml, serta ditambahkan 500 μ g Fe^{+3} , lalu dikocok dan dilanjutkan pengerjaan seperti diatas.

Pengaruh Jumlah Pengemban Ion Fe^{+3} pada Kopresipitasi. Penentuan jumlah pengemban ion Fe^{+3} dilakukan pada pH 2, jumlah APDC 1 % sebanyak 5 ml, lalu ditambahkan ion Fe^{+3} dengan variasi konsentrasi: 100, 200, 300, 400, 500, 600 dan 700 μ g, kemudian dikocok dan dilanjutkan pengerjaan seperti diatas.

Kalibrasi Standar Uranium. Pada kondisi optimum yang diperoleh dari percobaan tersebut diatas dilakukan penentuan uranium pada berbagai konsentrasi, yaitu 10, 50, 100, 200, 400, dan 600 μ g/l, dan masing-masing dilakukan 5 kali ulangan.

Penerapan Metode pada Contoh Air Permukaan. Analisis larutan contoh dilakukan dengan mengambil beberapa contoh air permukaan dari daerah kawasan industri dan non- industri di Bogor. Ke dalam masing-masing contoh air (500 ml) ditambahkan 5 ml larutan APDC 1%, kemudian pH ditepatkan 2 dengan penambahan asam nitrat encer, dan pengerjaan dilanjutkan seperti diatas. Pada setiap percobaan penambahan pengemban Fe^{+3} dilakukan pada tahap akhir. Hal ini disebabkan beberapa contoh air telah mengandung Fe^{+3} cukup tinggi sehingga dapat mengalami kopresipitasi tanpa penambahan pengemban.

Teknik Pencacahan. Sebelum alat digunakan, perangkat Spektrometer pendar sinar-x dikalibrasi menggunakan beberapa logam dan oksida logam seperti: Al_2O_3 , KCl, CaO, TiO_2 , CuO, As_2O_3 , KBr, $SrCl_2$, MoO_3 , Sm_2O_3 dan lain-lain Hasil kalibrasi terlihat pada Gambar 1.

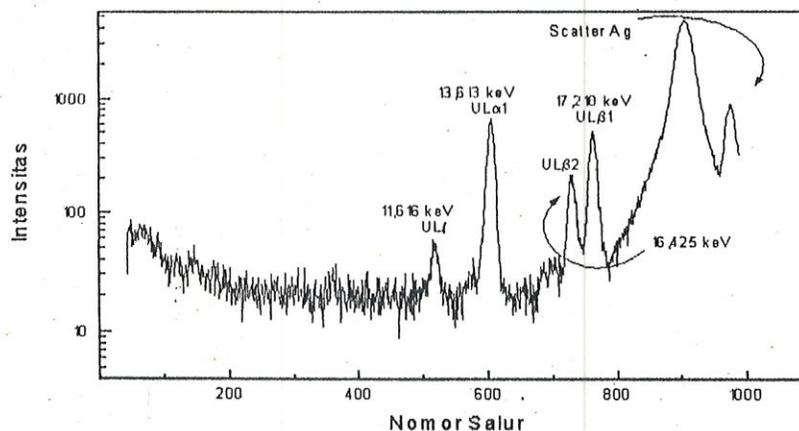


Gambar 1. Kurva kalibrasi energi perangkat Spektrometer pendar sinar-x, dengan sumber pengeksitasi ^{109}Cd

Resolusi alat yaitu 1,70 keV, diperoleh dengan mengukur spektra *scatter* $MnK\alpha$ (^{55}Fe) pada energi 5,898 keV. Pencacahan dilakukan dengan meletakkan contoh, standar, dan blanko pada permukaan detektor, sedang eksitasi menggunakan sumber sinar-x primer ^{109}Cd selama 1000 detik.

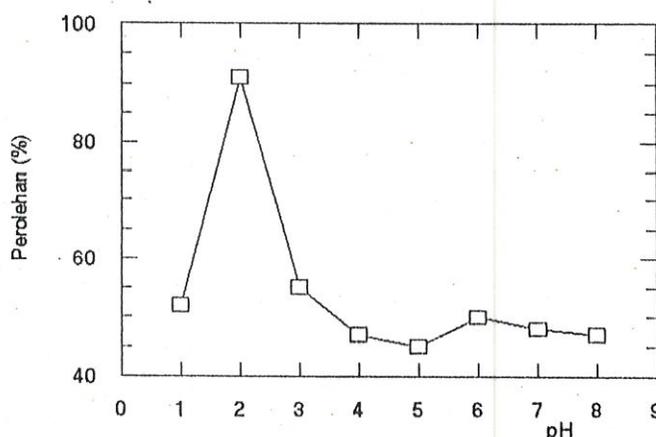
HASIL DAN PEMBAHASAN

Metode spektrometri pendar sinar-x dapat digunakan untuk menentukan kandungan uranium dalam air, dan spektra unsur uranium terlihat pada Gambar 2.



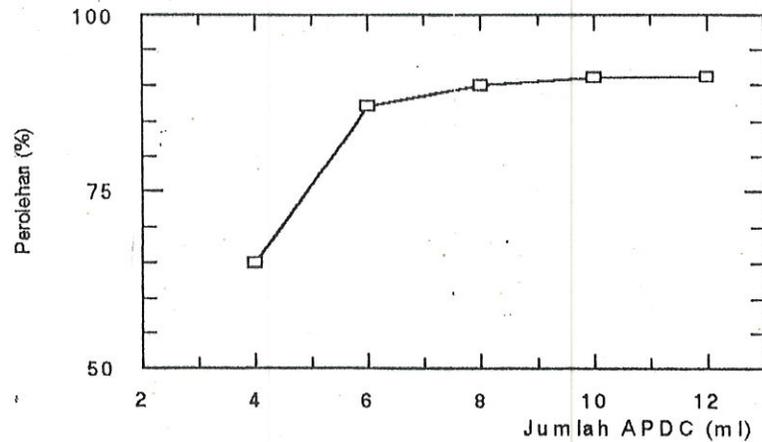
Gambar 2. Spektra unsur uranium dalam contoh air, dengan Spektrometer pendar sinar-X dan sumber pengeksitasi ^{109}Cd

Pengaruh pH pada kopresipitasi U dengan APDC ditunjukkan pada Gambar 3. Dari kurva tersebut terlihat bahwa besarnya perolehan sangat dipengaruhi oleh pH. Perolehan unsur uranium tertinggi yaitu $> 90\%$ terjadi pada pH 2. Hal ini disebabkan pada pH tersebut terjadi pembentukan senyawa khelat U- APDC secara sempurna. Pada keadaan tersebut U berada dalam keadaan ion, sedang APDC dalam keadaan muatan negatif, sehingga ion uranium akan diikat oleh ion pirolidin ditiokarbamat.



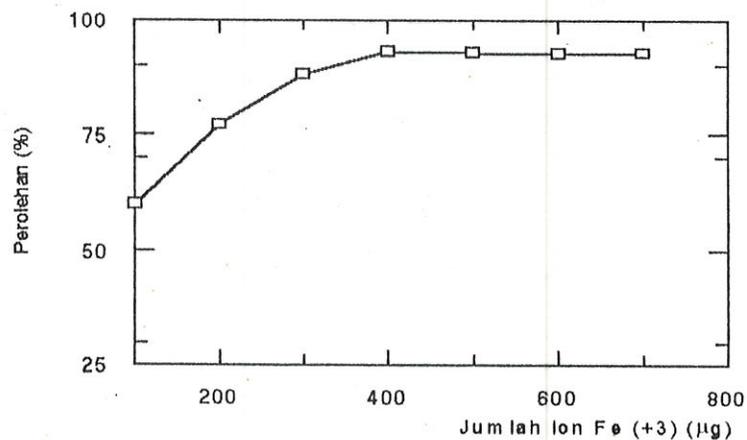
Gambar 3. Pengaruh pH pada kopresipitasi uranium dengan APDC

Pengaruh jumlah penambahan APDC pada kopresipitasi U terlihat pada Gambar 4. Dari gambar tersebut terlihat bahwa APDC 1% sebanyak > 8 ml telah mencukupi untuk mendapatkan hasil optimum, dengan perolehan > 90%.



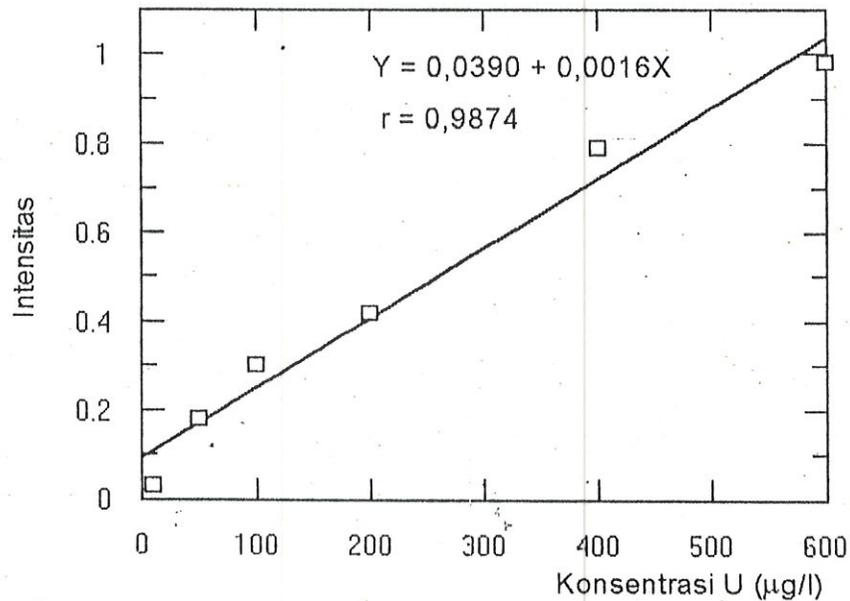
Gambar 4. Pengaruh jumlah penambahan APDC pada kopresipitasi U

Pengaruh jumlah penambahan pengemban Fe^{+3} pada kopresipitasi U dengan APDC terlihat pada Gambar 5. Pada gambar tersebut diperoleh gambaran bahwa pada penambahan 400 μg ion Fe^{+3} sudah tercapai kopresipitasi optimum, dengan perolehan > 90%. APDC selain berfungsi sebagai pemekat juga dapat memisahkan unsur uranium dari gangguan logam golongan alkali, karena umumnya air mengandung unsur alkali cukup tinggi.



Gambar 5. Pengaruh jumlah penambahan pengemban Fe (+3) pada kopresipitasi U dengan APDC

Kurva kalibrasi standar uranium pada berbagai konsentrasi terlihat pada Gambar 6. Pada kurva tersebut terlihat bahwa pada konsentrasi antara 50 dan 600 ppb masih linier, dengan persamaan garis $Y = 0,0390 + 0,0016X$, dan $r = 0,9874$. Hal ini menunjukkan bahwa metode tersebut dapat digunakan untuk menentukan U pada konsentrasi antara 50 dan 600 $\mu\text{g/l}$.



Gambar 6. Kurva kalibrasi standar U pada berbagai konsentrasi, dengan kopresipitasi APDC

Hasil penerapan metode pada beberapa contoh air permukaan yang diperoleh dari kawasan industri dan non-industri di Bogor, terlihat pada Tabel 1. Hasil pengukuran menunjukkan bahwa contoh air dari daerah non-industri tidak mengandung unsur uranium, sedang daerah industri mengandung unsur uranium dengan kadar sangat bervariasi, yaitu antara 0 (tidak terdeteksi) dan 15,60 ppb. Guna membandingkan serta mendukung data yang telah ada, perlu dilakukan analisis tanah dan debu di lokasi tersebut menggunakan metode spektrometri pendar sinar-x dan metode lainnya.

Tabel 1. Hasil pengukuran unsur uranium dalam beberapa contoh air permukaan dari daerah kawasan industri dan non-industri di Bogor *

Kode Contoh	Kadar ($\mu\text{g/L}$)
Daerah Industri:	
• I	11,50 \pm 4,25
• II	15,60 \pm 1,93
• III	12,50 \pm 4,50
• IV	2,66 \pm 1,46
• V	15,60 \pm 5,60
• VI	14,80 \pm 8,33
• VII	1,80 \pm 0,70
• VIII	14,08 \pm 1,20
• IX	tt
• X	8,05 \pm 2,52
Daerah non industri :	
• I	tt
• II	tt

* Percobaan dilakukan 5 kali ulangan

tt = Tidak terdeteksi

Hasil analisis blanko tidak menunjukkan adanya unsur uranium. Hal ini menunjukkan bahwa pereaksi-pereaksi termasuk air bebas mineral yang digunakan tidak terkontaminasi unsur uranium.

KESIMPULAN

Unsur uranium dengan konsentrasi rendah dalam air dapat ditentukan melalui kopresipitasi dengan APDC, dan pengukuran selanjutnya dilakukan dengan Spektrometer pendar sinar-X.

Kopresipitasi optimum diperoleh pada pH 2, jumlah pengemban Fe^{+3} 400 μg , dan penambahan larutan APDC 1% 10 ml, untuk penentuan sebanyak 500 ml larutan contoh.

Metode penentuan uranium secara spektrometri pendar sinar-X dengan kopresipitasi menggunakan APDC mampu menganalisis unsur uranium dalam air hingga kadar 6 ppb (batas deteksi ukur).

Hasil analisis menunjukkan bahwa beberapa contoh air dari kawasan industri di daerah Bogor mengandung unsur U dengan kadar relatif sangat rendah, yaitu dalam orde ppb.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih disampaikan kepada saudara Suripto dan Kristina Tri Suharni yang telah membantu preparasi contoh.

DAFTAR PUSTAKA

1. ALINA KABATA - PENDIAS, and HENRYK PENDIAS, Trace Elements in Soils and Plants, CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida 5nd edition, (1989) 145.
2. DAVID, F. REID, SACKETT, W. M., and SPALDING, R. F., Uranium and radium in livestock feed supplements, Health Physics 32 (1977) 535.
3. BEAZLEY, P., RAO, R. R., and CHATT, A., Preconcentration neutron activation analysis of trace elements in surface waters by coprecipitation with pyrrolidinedithiocarbamate in the presence of Bi (III). Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, 179, 2 (1994) 267.
4. NAGJ, M., STERGARSEK, A., INJUK, J., VALKOVIC, V., Uranium separation from high iron concentration by the use of ammonium pyrrolidine dithiocarbamate, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles, 130, 1 (1989) 47.
5. CIVICI, N., Determination of trace metals in sea waters of Albania coast by EDXRF, Journal Radioanalytical Chemistry Letters 186, 4 (1994) 303.
6. PETER KREGSAMER, Manual For Quantitative of X - ray Analysis System (Version 3.2), International Atomic Energy Agency 1th edition (1995).