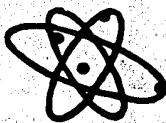


PPGM — L 178 — 78

138000-224

**PENENTUAN KADAR KETAKMURNIAN  
(Cu, Cr, Fe, Mn, Ni dan Pb)  
DALAM METAL URANIUM SECARA  
SPEKTROFOTOMETRI NYALA DAN SERAPAN ATOM**

Rukihati



**BADAN TENAGA ATOM NASIONAL  
PUSAT PENELITIAN TENAGA ATOM GAMA  
YOGYAKARTA — INDONESIA**

We regret that some of the pages in the microfiche copy of this report may not be up to the proper legibility standards, even though the best possible copy was used for preparing the master fiche.

Kimia Analisa dan Kimia Fisika

PPGM - L 178 - 78

PENENTUAN KADAR KETAKMURNIAN  
(Cu, Cr, Fe, Mn, Ni dan Pb)  
DALAM METAL URANIUM SECARA  
SPEKTROFOTOMETRI NYALA DAN SERAPAN ATOM

Rukihati

1978

BADAN TENAGA ATOM NASIONAL  
Pusat Penelitian Tenaga Atom Gama  
Jl. Babarsari Kotakpos 8 Telpn 3661  
YOGYAKARTA - INDONESIA

## A B S T R A K

Telah digunakan metoda Spektrofotometri Nyala dan Serapan Atom pada penentuan Krom, Tembaga, Besi, Timbal, Mangan dan Nikel yang terkandung dalam metal Uranium. Mula-mula Uranium dilarutkan dengan asam nitrat, kemudian Uranium diekstraksi dengan pelarut Tributyl fosfat-Karbon tetrakhlorida. Fasa air yang mengandung unsur-unsur di atas disemprotkan ke dalam nyala asetilen - udara. Hasil analisa metoda ini dibandingkan dengan hasil analisa metoda Spektrografi emissi. Diperoleh bahwa teknik penentuan ini cepat dan teliti.

## A B S T R A C T

The Atomic Absorption Flame Spectrophotometry has been applied to the determination of Chromium, Copper, Iron, Lead, Manganese and Nickel in the metal of Uranium. The first step to be done is to dissolve the uranium sample in nitric acid and then the uranium is extracted by a Tributylphosphate - Carbon tetrachloride solution. The aqueous phase which contains the Chromium, Copper, Iron, Lead, Manganese and Nickel is aspirated into an airacetylene flame. The results of this method are compared with the results of Emission Spectrographic method. It is found that this technique is competitive to other methods in the sense that it is quite fast and accurate.

## I. PENDAHULUAN

### A. Latar belakang.

Untuk dapat melaksanakan pengamatan kwalitas (*quality control*) terhadap bahan bakar nuklir (logam, logam campur atau oksida logam unsur Uranium atau Thorium), bahan moderat neutron (air, air berat, grafit, natrium, berillium dan sebagainya) dan bahan struktural reaktor (antara lain logam atau logam campur unsur Al, Mg, Zr dan "Stainless steel"), perlu dipersiapkan peralatan serta metoda—metoda analisa yang mampu menentukan unsur, baik analisa makro maupun analisa secara mikro dengan kepekaan dan ketelitian yang tinggi. Kemampuan analisa tersebut terutama diperlukan pada penentuan unsur-unsur pengotor (*impurities*) dari bahan-bahan yang berderajat kemurnian nuklir (*nuclear grade*).

Spektrofotometer Nyala dan Serapan Atom (A.A.F.S. = *Atomic Absorption Flame Spectrophotometer*) merupakan salah satu alat analisa yang digunakan untuk menentukan unsur-unsur pengotor yang terdapat di dalam suatu bahan.

Metoda ini berdasarkan proses penyerapan energi radiasi oleh atom-atom yang berada pada tingkat dasar (*ground state*). Penyerapan tersebut menyebabkan berkurangnya intensitas radiasi yang diberikan. Pengurangan intensitas ini sebanding dengan jumlah atom pada tingkat dasar yang menyerap energi radiasi tersebut. Dengan mengukur intensitas radiasi yang diteruskan (*Transmittance*) atau mengukur radiasi yang diserap (*Absorbance*), konsentrasi unsur di dalam larutan akan dapat

ditentukan. Metoda analisa ini cukup selektif sebab frekwensi radiasi diserap karakteristik untuk setiap unsur.

Pada percobaan yang diuraikan berikut ini, telah ditentukan unsur-unsur : Cr, Cu, Fe, Mn, Ni dan Pb yang terkandung di dalam logam Uranium dengan metoda Spektrofotometri Nyala dan Serapan Atom. Hasil analisa metoda ini dibandingkan dengan hasil analisa metoda Spektrografi emisi.

## B. Prinsip alat Spektrofotometer Nyala dan Serapan Atom.

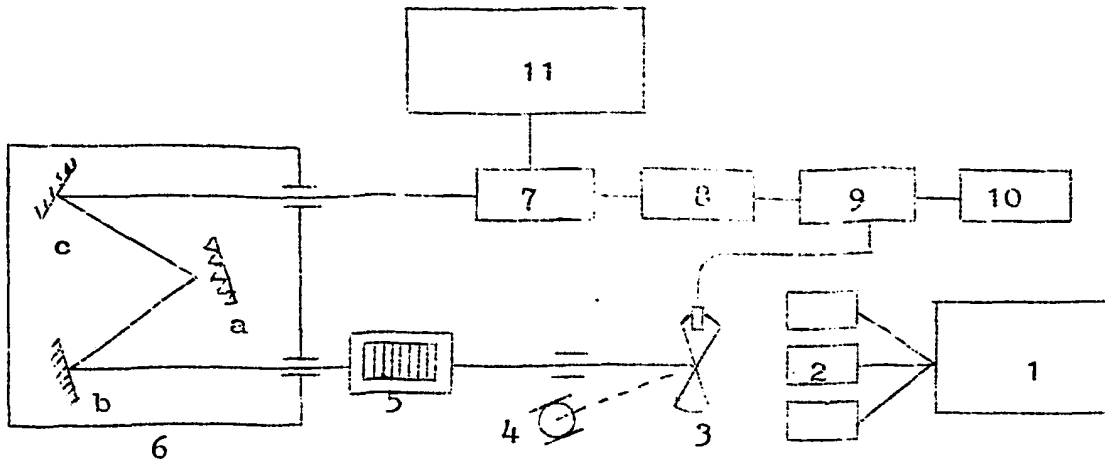
Pada percobaan yang dilakukan, digunakan Spektrofotometer Nyala dan Serapan Atom model Kuhlmann buatan Jobin Yvon. Skema alat dapat dilihat pada Gambar I.1.

## C. Bagian alat yang penting.

### 1. Sumber radiasi resonan.

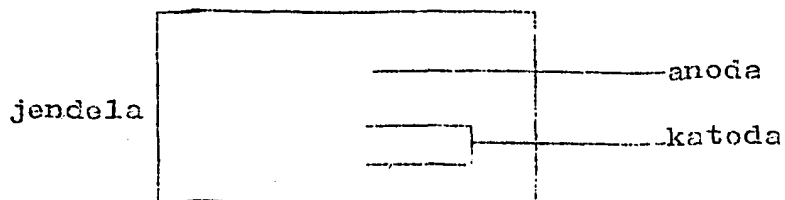
Digunakan katoda cekung (*Hollow Cathode*) yang mengeluarkan radiasi resonan dari unsur yang akan ditentukan. Panjang gelombang dan kuat arus selalu tercantumkan pada lampu katoda. Gambaran sederhana lampu katoda cekung dapat dilihat pada gambar I.2. Biasanya elektroda terdiri dari Wolfram. Katoda dilapisi dengan unsur murni atau campuran unsur murni dari unsur yang akan ditentukan. Tabung lampu dan jendela (*window*) tersebut dari silika atau kwarsa, diisi dengan gas pengisi yang dapat menghasilkan proses ionisasi. Gas-gas pengisi yang biasa dipakai adalah : Ne, Ar atau He. Pemancaran radiasi resonan terjadi bila kepada kedua elektroda diberi tegangan, dan arus listrik yang terjadi menimbulkan ionisasi dari gas-gas pengisi. Muatan negatif ion-ion ini

Gambar I.1. : Skema alat spektrofotometer nyala dan serapan atom "Delta" model Kuhlman Jobin Yvon.



1. Sumber tegangan untuk katoda cekung
2. Katoda cekung
3. Baling-baling
4. Motor
5. Pembakar
6. Sistem Monokromator: a. Griting; b. dan c. Cermin
7. Photomultiplier
8. Amplifier
9. Detector
10. Recorder
11. Sumber tegangan untuk Photomultiplier.

Gambar I.2.: Skema lampu katoda cekung



menembaki atom-atom yang terdapat pada katoda yang menyebabkan tereksitasi atom-atom tersebut. Atom-atom yang tereksitasi ini tidak stabil dan kembali ke tingkat dasar dengan melepaskan energi eksitasi dalam bentuk radiasi. Radiasi ini yang dilewatkan melalui populasi atom yang berada di dalam nyala. Selain lampu unsur tunggal, terdapat juga lampu ganda unsur (*multi element lamps*), misal : Ca - Hg ; Cu - Zn ; ; Cr - Co - Cu - Hg - Ni ; Ru - Pt ; Ca - Hg - Zn ; Cu - Co - Fe - Mg dan lain sebagainya.

Pada waktu analisa, letak dan kuat arus yang diberikan berpengaruh terhadap pengukuran intensitas. Disarankan kuat arus yang diberikan sesuai dengan kuat arus yang tercantum pada lampu yang akan digunakan. Namun demikian hal ini tidak merupakan keharusan.

## 2. Baling-baling (Chopper).

Perlengkapan ini berfungsi untuk mengatur frekuensi radiasi resonan yang dipancarkan dari katoda cekung, sehingga tenaga radiasi ini dapat diubah oleh "Photomultiplier" menjadi tenaga listrik. Frekuensi menyatakan jumlah atau banyaknya gelombang per menit.

## 3. Atomizer.

Ketepatan, ketelitian dan kepekaan metoda analisa Serapan Atom sebagian besar bergantung pada proses pengubahan unsur di dalam larutan menjadi bentuk atom normal (atom-atom yang berada pada tingkat dasar). Atomisasi ini dilakukan dengan cara memasukkan larutan ke dalam nyala gas bakar.



Bagian Atonizer terdiri dari :

- "*Nebulization*" yaitu sistem pengabut yang berfungsi mengubah larutan menjadi butir-butir (15 - 20  $\mu$ ) dan selanjutnya ukuran partikel ini diubah menjadi kabut yang kemudian bersama-sama aliran gas masuk ke dalam nyala. Pada proses ini penyumbatan pada pembakar harus dihindarkan dengan cara mengatur penyemprotan larutan ke dalam nyala gas bakar.

- "*Burner*" atau pembakar, pada mana terjadi pengatoman yaitu perubahan uap/kabut garam unsur yang akan dianalisa menjadi atom-atom normal. Sistem pengatoman di atas biasanya disebut sistem Pengabut-Pembakar (*System Burner-Nebulazer*). Campuran gas bakar beserta suhu dan unsur yang diatomkan, tertera pada Tabel I.1. Reaksi di dalam nyala bergantung pada perbandingan gas bakar (*combustible gas*) dan gas pendukung (*support gas*). Sebelum dilakukan analisa, perlu diketahui/ditentukan terlebih dahulu perbandingan gas yang akan digunakan untuk memperoleh kepekaan dan kondisi pengukuran yang optimum. Jumlah atom yang tereksitasi ke tingkat energi  $i$ , dinyatakan dengan persamaan :

$$N_i = N_0 \cdot g_i/g_0 \cdot e^{-E_i/kT}$$

atau

$$N_i/N_0 = g_i/g_0 \cdot e^{-E_i/kT}$$

$N_i$  = jumlah atom pada tingkat energi  $i$

$N_0$  = jumlah atom pada tingkat dasar

$g_i/g_0$  = perbandingan berat pada tingkat eksitasi dan tingkat dasar.

$k$  = tetapan Boltzman

$T$  = temperatur

$E_i$  = energi eksitasi pada tingkat  $i$

Untuk unsur yang sama ( $E_i$  tetap), bila temperatur dinaikkan maka perbandingan  $N_i/N_0$  menjadi lebih besar, ini berarti jumlah atom yang ter-eksitasi lebih banyak. Hal ini tidak diterapkan pada analisa Serapan Atom. Untuk proses Serapan Atom diusahakan agar perbandingan  $N_i/N_0$  mendekati atau kalau mungkin sama dengan 1, berarti hampir tidak terjadi eksitasi.

Selain pengatoman dengan nyala, dapat pula dilakukan pengatoman tanpa nyala (*Flameless Atomization*), yaitu menggunakan energi listrik pada batang arang (*CRA = Carbon Rod Atomizer*). Proses pengatoman dengan batang arang tersebut mengurangi gangguan-gangguan spektrum yang berasal dari nyala.

#### 4. Sistem Monokromator.

Setelah radiasi resonan dari lampu katoda cekung melalui populasi atom di dalam nyala, tenaga radiasi ini sebagian diserap dan sebagian lagi diteruskan. Fraksi radiasi yang diteruskan dipisahkan dari radiasi lainnya. Pemilihan atau pemisahan radiasi ini dilakukan oleh monokromator yang terdiri dari sistem optik, cermin dan "grating". Intensitas radiasi yang diteruskan ini kemudian diukur dengan detektor, setelah energi radiasi tersebut diubah menjadi energi listrik oleh "Photomultiplier".

Pada alat Spektrofotometer Nyala dan Serapan Atom Jobin Yvon, photomultiplier dilengkapi photocatode Caesium Antimony.

Tabel I.1. : Campuran gas beserta suhu dan unsur yang diatomkan [10].

Campuran gas	Unsur (yang diatomkan)	Suhu Nyala ( $\pm$ °C)
Udara - Propena	Logam-logam alkali	1900
Udara - Asetilen	Gol. I <sub>B</sub> , II <sub>B</sub> , III <sub>B</sub> , VII, Cr, Mn, Pb, Bi.	2300
N <sub>2</sub> O - H <sub>2</sub>	As, Se, Sn, Sb.	2550
N <sub>2</sub> O - Asetilen	Lanthanida, Aktinida, Gol. III <sub>A</sub> , IV <sub>A</sub> , V <sub>A</sub> , Be, Ba, B, Al, Ge, Mo.	3000

Hubungan antara intensitas dengan konsentrasi dinyatakan dengan Hukum Lambert - Beer, dan dirumuskan sebagai berikut :

$$I_t = I_0 \cdot e^{-kcl}$$

$$\log I_t/I_0 = kcl$$

$$D = kcl$$

$I_0$  = intensitas radiasi mula-mula

$I_t$  = intensitas radiasi yang diteruskan

$k$  = tetapan

$c$  = konsentrasi

$l$  = tebal lapisan yang dilalui radiasi

$D$  = kerapatan optik (*Optical density*), secara umum disebut absorpsi (*Absorbancy*)

$I_t/I_0$  adalah fraksi radiasi yang diteruskan atau biasa disebut transmisi (*Transmittancy*), dinyatakan dalam %.

Hubungan antara Transmittansi (T) dan Absorbansi (D) dirumuskan :

$$D = \log 1/T = kcl$$

Persamaan di atas sebagai dasar analisa Spektrofotometri.

Pada proses Serapan Atom dengan metoda Spektrofotometri Nyala dan Serapan Atom, Hukum Lambert - Beer dapat diterapkan dan perumusannya dinyatakan sebagai berikut :

$$A = abc$$

A = Absorbansi

a = absorptivitas (absorbansi per satuan konsentrasi)

b = panjang lapisan nyala yang dilalui radiasi

c = konsentrasi

Dengan mengekstrapolasikan absorbansi atau transmittansi larutan cuplikan pada kurva kalibrasi dari larutan standar, maka konsentrasi unsur di dalam larutan dapat ditentukan.

## II. TEKNIK ANALISA SERAPAN ATOM

### A. Optimasi kondisi pengukuran

Umumnya setiap alat Serapan Atom disertai atau dilengkapi dengan "Pedoman Kerja" yang dapat diikuti atau sebagai referensi untuk mendapatkan kondisi pengukuran optimum. Sebagai contoh, pada lampiran dapat dilihat "Pedoman Kerja" penentuan beberapa unsur, dengan alat Serapan Atom Model Luhlmann "Delta" buatan Jobin Yvon. *Pedoman Kerja* tersebut tidaklah mutlak untuk diikuti, apalagi kalau alat yang bersangkutan sudah mengalami modifikasi.

Optimasi kondisi pengukuran (baik pengukuran absorbansi maupun pengukuran transmitansi) sangat erat hubungannya dengan parameter-alat, yaitu :

- sumber radiasi atau lampu katoda cekung
- pembakar
- sistem monokromator
- detektor dan rekorder.

Penentuan kondisi optimum meliputi :

1. Kuat arus yang diberikan serta pengaturan posisi lampu katoda
2. Pemilihan panjang gelombang, lebar dan celah monokromator
3. Pemilihan posisi pembakar
4. Pemilihan jenis dan perbandingan (tekanan, kecepatan alir) gas bakar
5. Pengaturan kecepatan alir larutan ke dalam nyala

Sebelum api dinyalakan, air pendingin dilewatkan ke dalam sistem

pembakar. Gas pendukung (misal, udara) dialirkan lebih dahulu dari pada gas bakar (misal, asetilen).

6. Optimasi pada sistem detektor yaitu pengaturan terhadap sistem penguat (*amplifier gain*) dan tegangan tabung pelipat ganda foton (*photomultiplier tube*). Bila diperlukan perluasan daerah pembacaan (*scale expansion*), gangguan elektrik (*nois*) diusahakan sekecil mungkin. Diatur dengan peredam (*damping*).

Penentuan kondisi pengukuran optimum dilaksanakan untuk memperoleh tingkat kepekaan (*sensitivity*) yang tinggi dan ketepatan-ulangan (*reproducibility*) yang dapat diandalkan. Kesemuanya ini hasilnya akan terlihat pada rekorder.

## B. Metoda Analisa Serapan Atom

Empat metoda analisa yang seruaian secara umum dilaksanakan pada penentuan unsur dengan cara Serapan Atom. Metoda-metoda ini juga biasa digunakan pada teknik analisa lainnya. Untuk setiap metoda analisa Serapan Atom, cuplikan harus diubah menjadi bentuk yang larut di dalam pelarut *aqueous* atau pelarut lain yang sesuai. Cuplikan dan standar dilarutkan dengan pelarut yang sama, dan dibuat sesegar mungkin untuk menghindari "storage effect".

### 1. Metoda Rutin

Metoda ini merupakan cara kerja yang umum dilakukan pada analisa Serapan Atom. Unsur yang akan ditentukan harus berada pada daerah konsentrasi yang menghasilkan pembacaan absorbansi antara 0,2-0,8 S.A. (Satuan absorbansi = *Absorbance unit*). Bilamana diperlukan terhadap

larutan cuplikan dilakukan pengenceran atau pemekatan. Dibuat kurva kalibrasi, transmitansi atau absorbansi pada absis dan konsentrasi larutan standar pada ordinat. Dengan menginterpolasikan transmitansi atau absorbansi yang dihasilkan dari larutan cuplikan pada kurva kalibrasi, maka konsentrasi unsur dapat ditentukan. Pengukuran transmitansi atau absorbansi Metoda Rutin sebagai berikut :

- a. Larutan blanko dimasukkan ke dalam nyala. Transmitansi diatur hingga tepat pada skala 100 % atau absorbansi pada skala 0.
- b. Dengan menghalangi masuknya radiasi dari katoda cekung ke dalam sistem monokromator, atur transmitansi pada skala 0 %. Pengukuran yang benar akan diperoleh bila langkah a dan b diulangi, jarum penunjuk (rekorder) berada pada skala yang ditentukan di atas.
- c. Ukur transmitansi atau absorbansi sederetan larutan standar, mulai dari larutan yang konsentrasinya paling rendah hingga larutan yang konsentrasinya paling tinggi. Setiap pengukuran diselingi dengan larutan blanko.
- d. Ukur transmitansi atau absorbansi larutan cuplikan, lakukan pengenceran bila pengukuran transmitansi yang dihasilkan kurang dari 25 %.
- e. Agar diperoleh hasil yang baik, ulangi pengukuran transmitansi atau absorbansi baik larutan standar maupun larutan cuplikan.
- f. Buat kurva kalibrasi, transmitansi atau absorbansi Vs. konsentrasi.
- g. Tentukan konsentrasi unsur dengan cara interpolasi pengukuran transmitansi atau absorbansi larutan cuplikan pada kurva kalibrasi.

## 2. Metoda Penambahan

Cara kerja metoda ini sangat cocok untuk larutan cuplikan yang mengandung "matrix" yang sangat kompleks dan konsentrasinya tinggi atau larutan cuplikan yang mengandung bahan terlarut yang diperkirakan akan mengganggu pada pengukuran transmitansi atau absorbansi, sehingga sulit untuk membuat larutan standar yang identik dengan larutan cuplikan. Cara kerja Metoda Penambahan dilakukan sebagai berikut :

- a. Cuplikan dilarutkan dengan pelarut yang sesuai, hingga volum tertentu.
- b. Ke dalam tiga buah labu ukur yang kapasitas volum sama, dipipetkan sejumlah volum yang sama larutan cuplikan.
- c. Ke dalam labu ukur kedua dan ketiga, ditambahkan unsur standar dengan jumlah yang berbeda. Ke dalam labu ukur pertama tidak ditambahkan unsur standar.
- d. Ketiga larutan tersebut diencerkan dengan pelarut hingga tanda garis.
- e. Setelah terlebih dahulu dilakukan optimasi operasi alat, ukur transmitansi atau absorbansi ketiga larutan tersebut.
- f. Buat kurva transmitansi atau absorbansi Vs. konsentrasi dari ketiga larutan tadi.
- g. Grafik diekstrapolasikan ke arah sumbu konsentrasi. Intercept pada sumbu konsentrasi menyatakan konsentrasi unsur di dalam larutan cuplikan.

Sebagai contoh, kurva Metoda Penambahan dapat dilihat pada Gambar II.1.



Selain cara ekstrapolasi, konsentrasi unsur di dalam larutan cuplikan dapat dihitung dari persamaan :

$$X = \frac{(A_a \cdot b - A_b \cdot a)}{A_b \cdot a (A_b - A_a)}$$

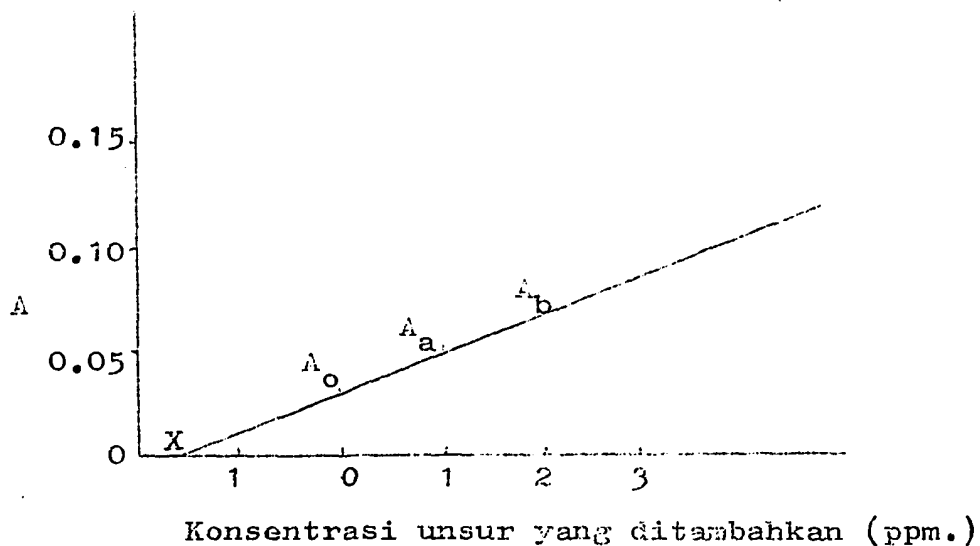
X = konsentrasi unsur di dalam larutan cuplikan (ug./ml.)

$A_a$  = Absorbansi larutan cuplikan setelah ditambah a(ug./ml.)  
unsur standar

$A_b$  = Absorbansi larutan cuplikan setelah ditambah b(ug/ ml.)  
unsur standar

a dan b adalah unsur standar yang ditambahkan yang mana  $b > a$

Gambar II.1.: Kurva Metoda Penambahan



### 3. Metoda Analisa Mikro

Larutan cuplikan yang menghasilkan pembacaan absorbansi kurang dari 0.05 S.A., absorbansi harus diukur dengan ketepatan semaksimal-

mal mungkin (*maximum accuracy*). Dengan memperbesar luas daerah pembacaan, harga absorbansi akan diperbesar, juga batas kemampuan penentuan (*detection limit*) alat akan ditingkatkan. Pada kebanyakan alat Serapan Atom, faktor perluasan (*factor expansion*) biasanya 5; 10 sampai 100. Pengukuran absorbansi Metoda Analisa Mikro sesuai dengan cara kerja Metoda Rutin. Hanya saja pengukuran absorbansi dilakukan setelah luas daerah pembacaan diperbesar hingga diperoleh harga absorbansi antara 0.1 - 0.6 S.A.

Konsentrasi unsur ditentukan berdasarkan kurva kalibrasi atau dihitung dari persamaan :

$$C_x = \frac{(A_s) (C_{std})}{(A_{std})}$$

$C_x$  = konsentrasi unsur di dalam larutan cuplikan (ug./ml.)

$C_{std}$  = konsentrasi unsur di dalam larutan standar (ug./ml.)

$A_s$  = Absorbansi larutan cuplikan

$A_{std}$  = Absorbansi larutan standar

#### 4. Metoda Analisa Ketelitian Tinggi

Cara kerja metoda ini lebih sederhana dari pada Metoda Rutin. Pengukuran absorbansi atau transmitansi akan lebih teliti, bila larutan cuplikan menghasilkan pembesaran absorbansi antara 0.2 - 0.5 S.A. atau transmitansi antara 35 - 70 %. Metoda Analisa Ketelitian Tinggi dikerjakan sebagai berikut :

a. Ukur absorbansi larutan cuplikan

b. Buat 2 larutan standar yang absorbansinya lebih besar dan lebih ke-

cil dari larutan cuplikan (2 larutan standar yang konsentrasinya lebih besar dan lebih kecil dari larutan cuplikan)

- c. Ukur absorbansi larutan cuplikan dan larutan standar dengan urutan sebagai berikut : larutan standar konsentrasi rendah, larutan cuplikan, larutan standar konsentrasi lebih tinggi
- d. Ulangi pengukuran absorbansi ketiga larutan di atas hingga diperoleh kepadat-ulangan yang mantap
- e. Konsentrasi unsur di dalam larutan cuplikan ditentukan secara grafik atau dihitung dari persamaan :

$$C_s = \frac{(A_s - A_k)(C_b - C_k)}{(A_b - A_k)} + C_k$$

$C_s$  = konsentrasi unsur di dalam larutan cuplikan

$C_k$  = konsentrasi unsur di dalam larutan standar

$C_b$  = konsentrasi unsur di dalam larutan standar konsentrasi larutan (ug./ml.)  $C_k < C_s < C_b$

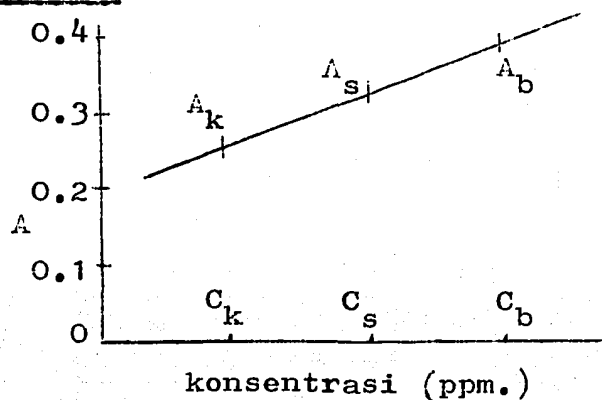
$A_s$  = Absorbansi larutan cuplikan

$A_k$  = Absorbansi larutan standar

$A_b$  = Absorbansi larutan standar  $A_k < A_s < A_b$

Contoh kurva Metoda Ketelitian Tinggi terlihat pada Gambar II. 2.

Gambar II. 2. : Kurva Metoda Ketelitian Tinggi



### III. TATA KERJA ANALISA YANG DILAKSANAKAN

#### A. Peralatan

- Spektrofotometer Nyala dan Serapan Atom "Delta" buatan Jobin Yvon Model Kuhlmann, menggunakan campuran gas bakar asetilen-udara dengan lapisan nyala pembakar 11 cm. Sumber radiasi yang digunakan adalah lampu katoda cekung dari unsur-unsur yang akan ditentukan, yaitu : Cr, Cu, Fe, Mn, Ni dan Pb, semuanya buatan Jobin Yvon. Pengukuran absorbansi (O.D. = *Optical density*) dilakukan dengan pencatat "Scripter" buatan Jobin Yvon.
- Alat-alat laboratorium dari gelas dan atau polyethylene.

#### B. Bahan-Pereaksi

- Larutan induk (1000 ug./ml.) unsur-unsur : Cr, Cu, Fe, Mn, Ni dan Pb, masing-masing dibuat dengan melarutkan garam nitrat unsur-unsur tersebut dengan  $\text{HNO}_3$  1 N.
- Pelarut campuran Tributylfosfat - Karbon tetraklorida ( $\text{TBP-CCl}_4$ ) yang dijemuhkan dengan asam nitrat. Dibuat sebagai berikut :  
  
200 ml. TBP. dimasukkan ke dalam corong pemisah 500 ml. ditambahkan 100 ml.  $\text{CCl}_4$  dan 24 ml.  $\text{HNO}_3$  pekat. Campuran kemudian dikocok selama 5 menit. Fasa organik dipisahkan.

#### C. Penyediaan larutan standar

Untuk setiap unsur yang akan ditentukan, yaitu Cr, Cu, Fe, Mn, Ni dan Pb, masing-masing dibuat satu deret standar yang mengandung 2, 4, 6, 8, dan 10 ug./ml., di dalam larutan  $\text{HNO}_3$  1 N. Masing-masing larutan standar dibuat dengan cara mengencerkan larutan induk.

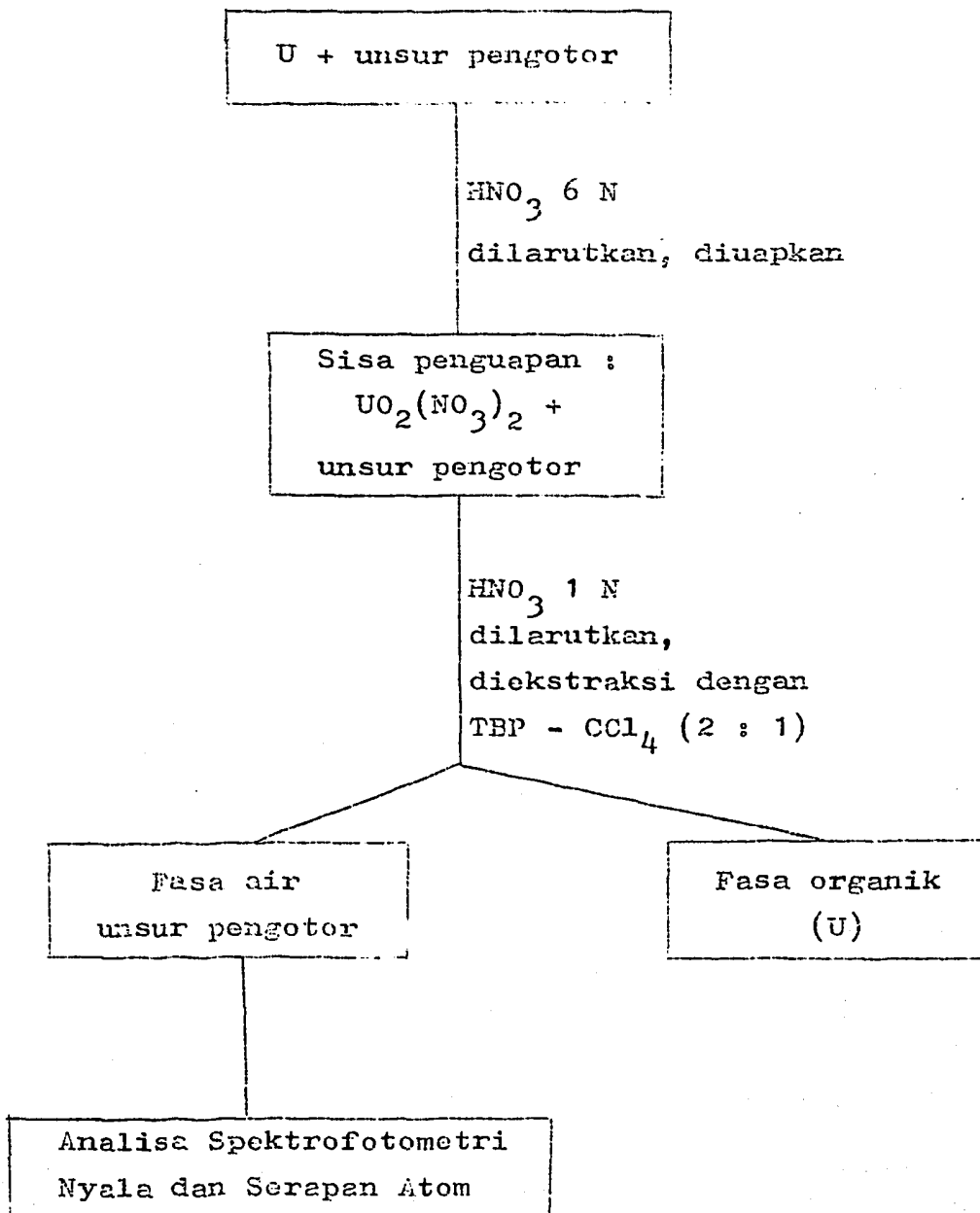
D. Penyediaan larutan cuplikan

5 gram logam Uranium dilarutkan dengan 20 ml. Larutan  $\text{HNO}_3$  6 N, kemudian dipanaskan dan diuapkan sampai hampir kering. Sisa penguapan dilarutkan dengan larutan  $\text{HNO}_3$  1 N dan volum larutan ditepatkan menjadi 50 ml.

25 ml. larutan Uranium tersebut dipipet, dikocok dua kali masing-masing selama 5 menit dengan 30 ml. pelarut campuran TBP -  $\text{CCl}_4$ . Fasa air dipisahkan untuk penentuan Spektrofotometri Nyala dan Serapan Atom.

Skema perlakuan terhadap cuplikan tertera pada Gambar III. 1.

Gambar III.1. : Skema perlakuan terhadap cuplikan



### E. Penentuan kondisi optimum

Dibuat larutan standar unsur-unsur : Cr, Cu, Fe, Mn, Ni dan Pb di dalam larutan asam nitrat 1 N. Konsentrasi masing-masing larutan standar adalah 2 ug./ml. Konsentrasi tersebut dipilih sesuai dengan konsentrasi paling rendah untuk membuat kurva kalibrasi. Kondisi parameter alat ditentukan sedemikian rupa, sehingga menghasilkan pembacaan absorbansi maksimum, pada saat larutan standar dimasukkan ke dalam nya la. Kemudian, untuk setiap larutan standar diamati :

1. Pengaruh perubahan intensitas (kuat arus) lampu katoda terhadap absorbansi, pada kondisi parameter alat yang dipilih.
2. Pengaruh perubahan posisi burner (pembakar) terhadap absorbansi, pada kondisi parameter alat yang dipilih.

Pada Gambar III.2. dan Gambar III.3. dapat dilihat pengaruh perubahan intensitas lampu katoda dan pengaruh perubahan posisi pembakar terhadap absorbansi. Kondisi pengukuran untuk unsur-unsur yang akan ditentukan, tertera pada Tabel III.1.

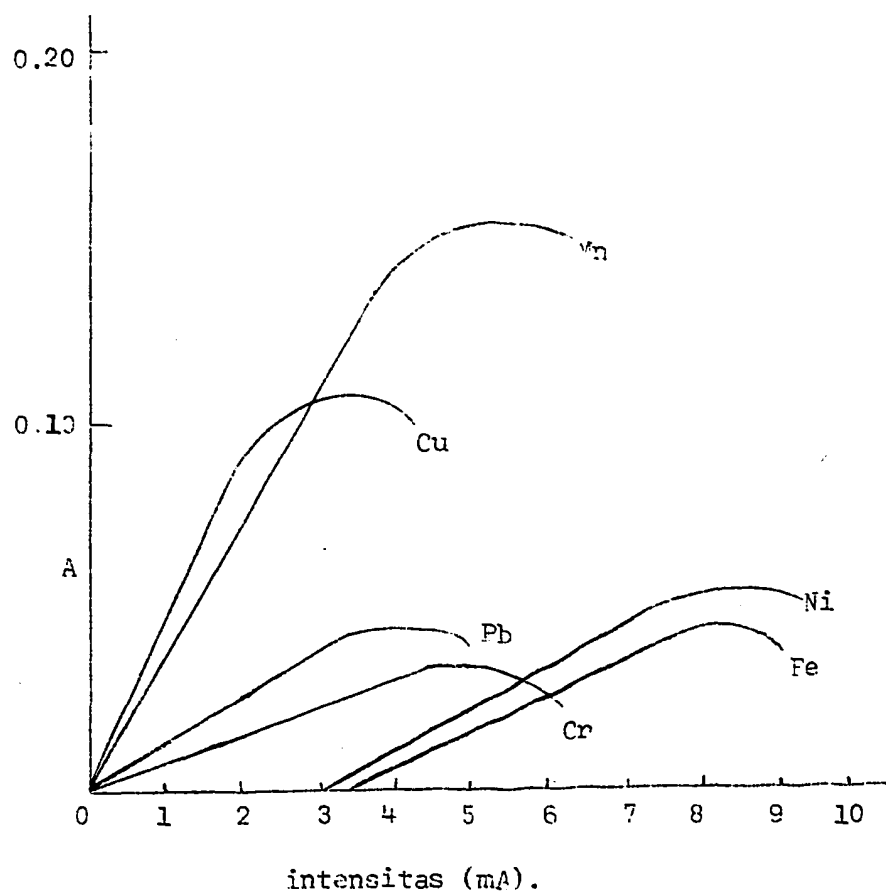
Kurva kalibrasi untuk unsur-unsur : Cr, Cu, Fe, Mn, Ni dan Pb dapat dilihat pada Gambar III. 4. s/d. Gambar III.9.

Tabel III.1. : Kondisi Pengukuran Spektrofotometri Nyala dan Serapan Atom Unsur-unsur: Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, setelah dipisahkan dari Uranium.

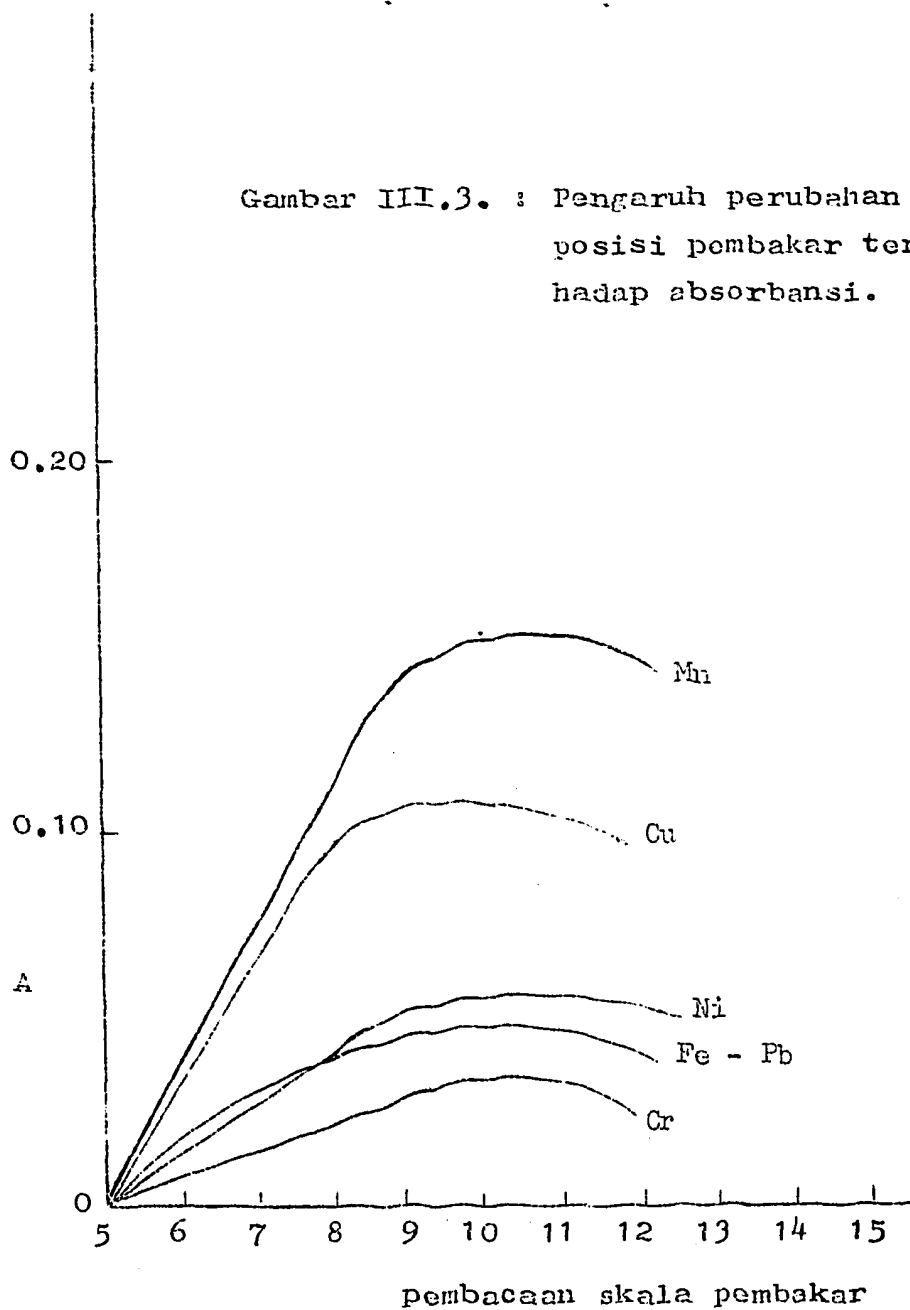
UNSUR	N (Å)	Kuat arus Katoda cekung (mA)	Kecepatan alir gas pembakar ( l/j.)		Celah (mm.)		Tinggi Burner (mm.)
			Udara 2 bar	Acetilen 0,3 bar	Lebar	Tinggi	
Cu	3247	4	800	80	0,185	5,35	9
Cr	3579	6	800	80	0,260	6,30	10
Fe	2483	9	800	80	0,250	9,00	9
Mn	2798	6	800	80	0,200	3,600	10
Ni	2320	9	800	80	0,400	5,00	10
Pb	2170	5	800	80	0,500	10,00	10

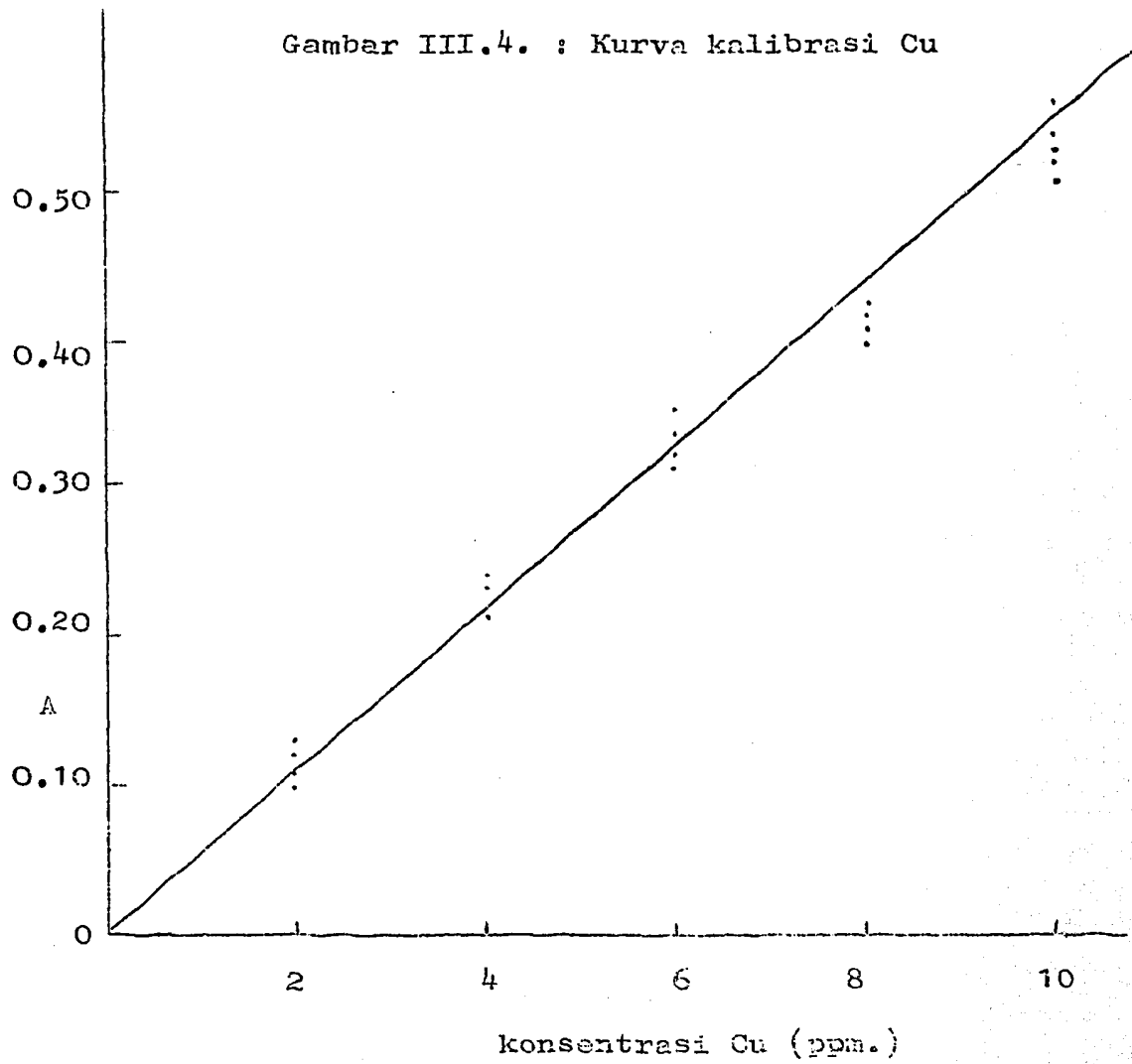


Gambar III. 2. : Pengaruh perubahan intensitas lampu katoda cekung (mA) terhadap Absorbansi.

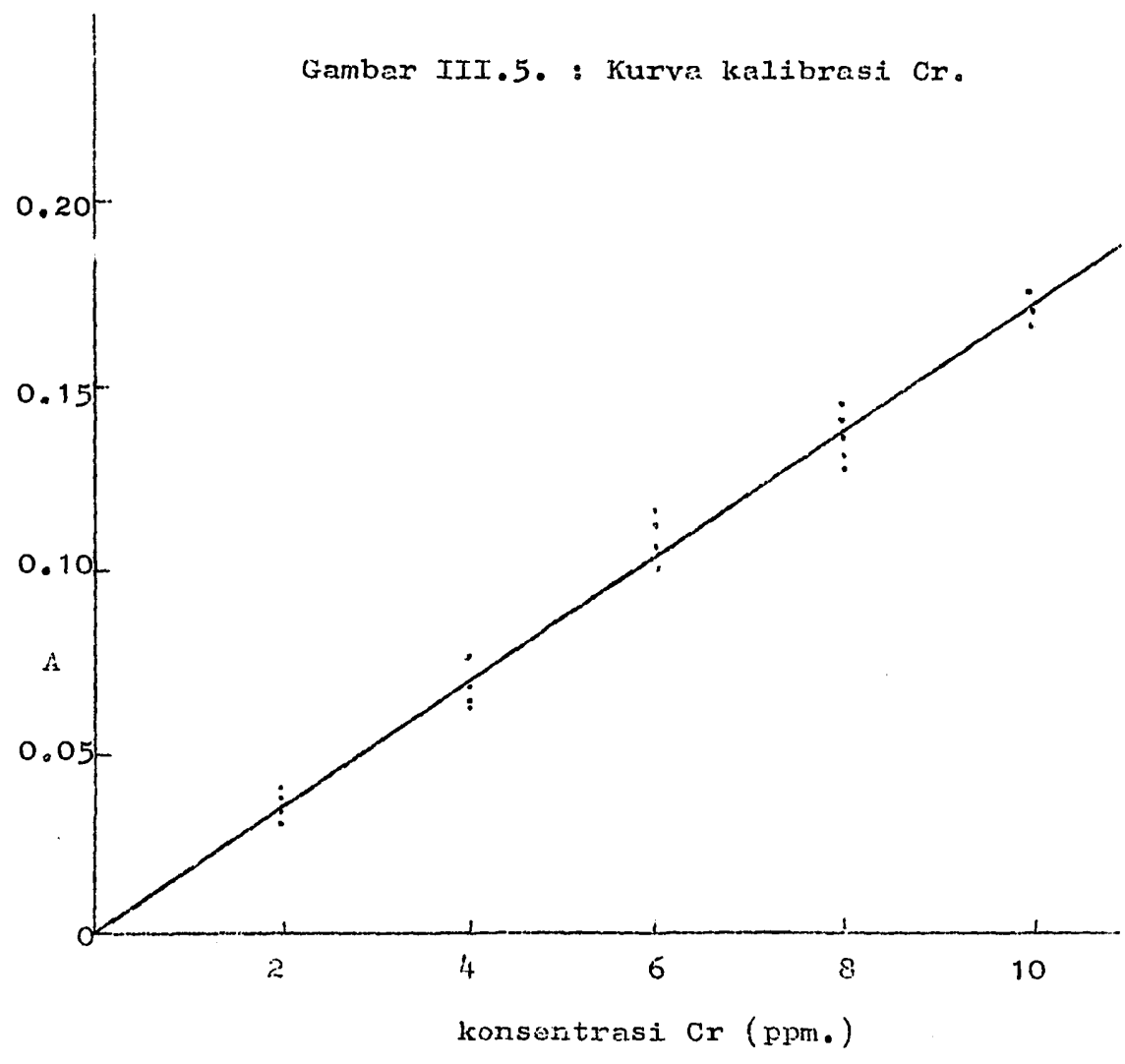


Gambar III.3. : Pengaruh perubahan posisi pembakar terhadap absorbansi.

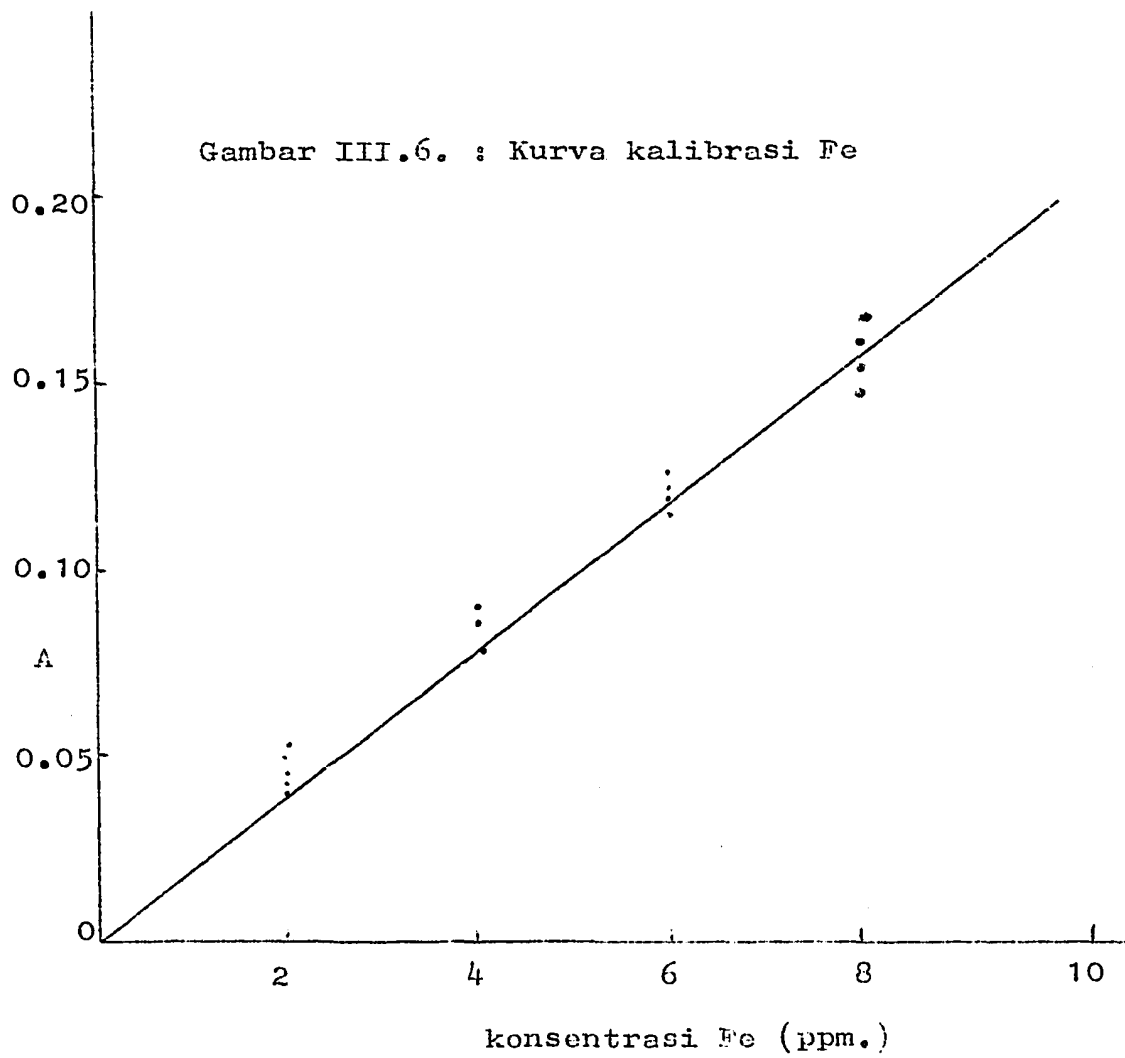




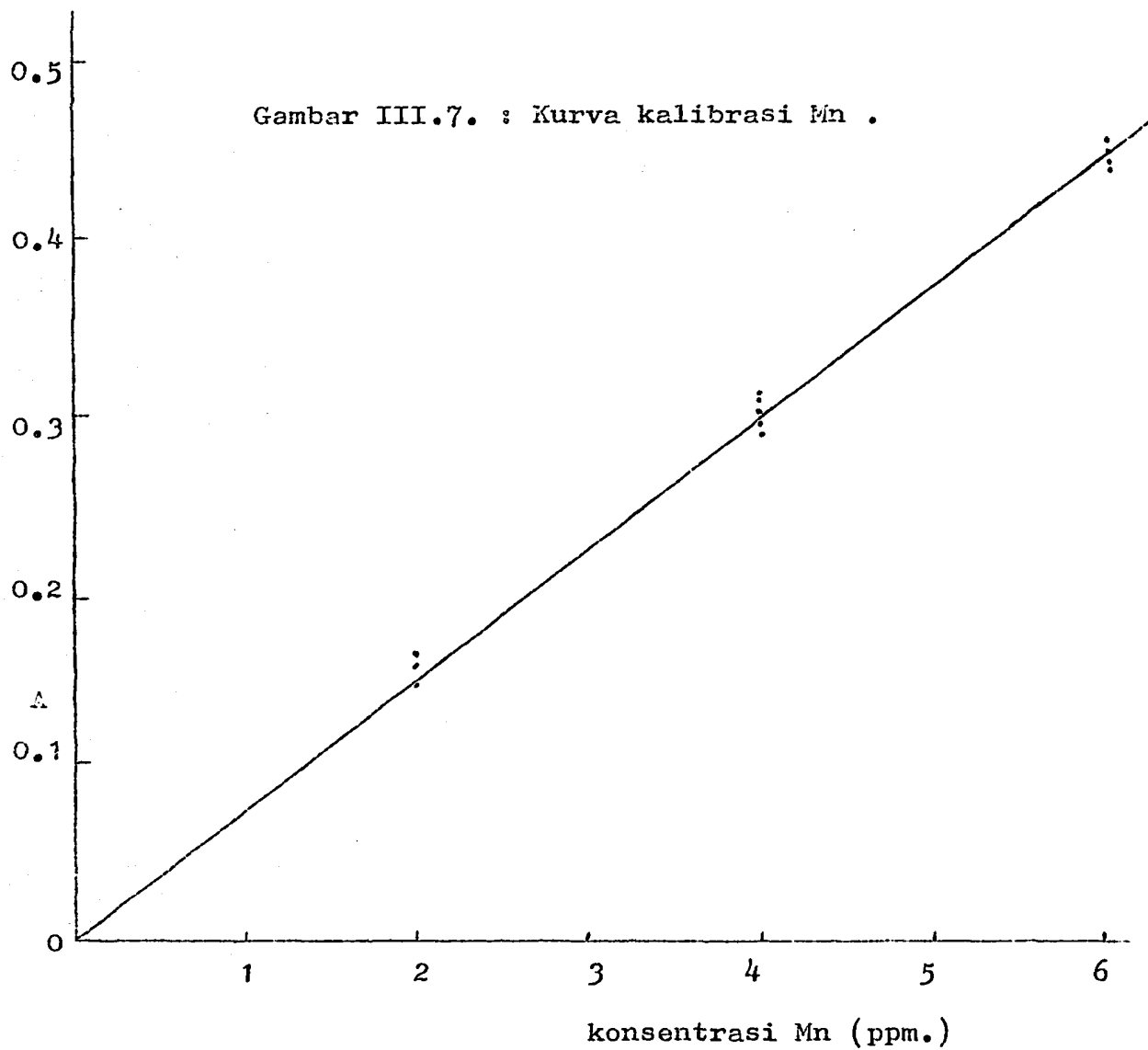
Gambar III.5. : Kurva kalibrasi Cr.



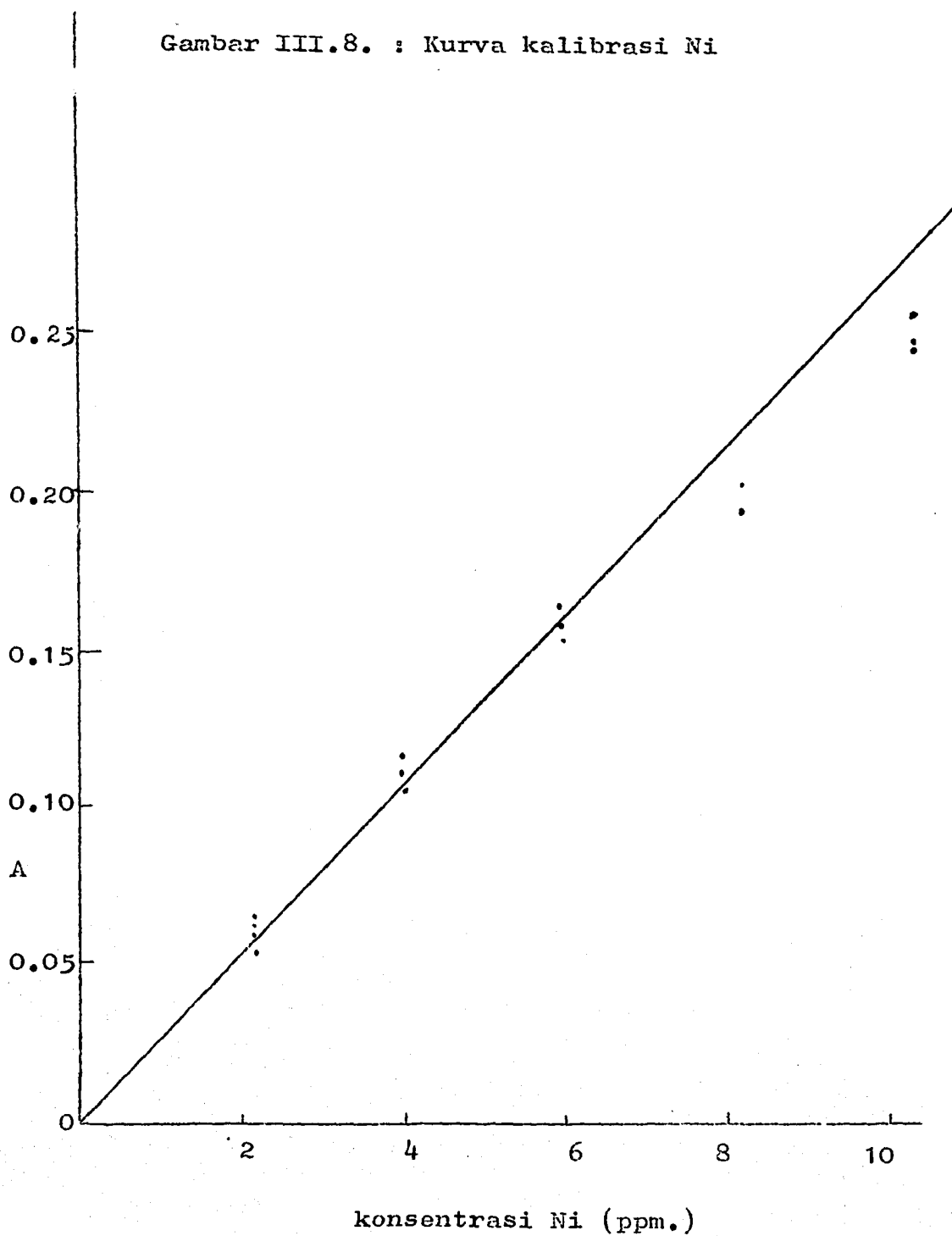
Gambar III.6. : Kurva kalibrasi Fe



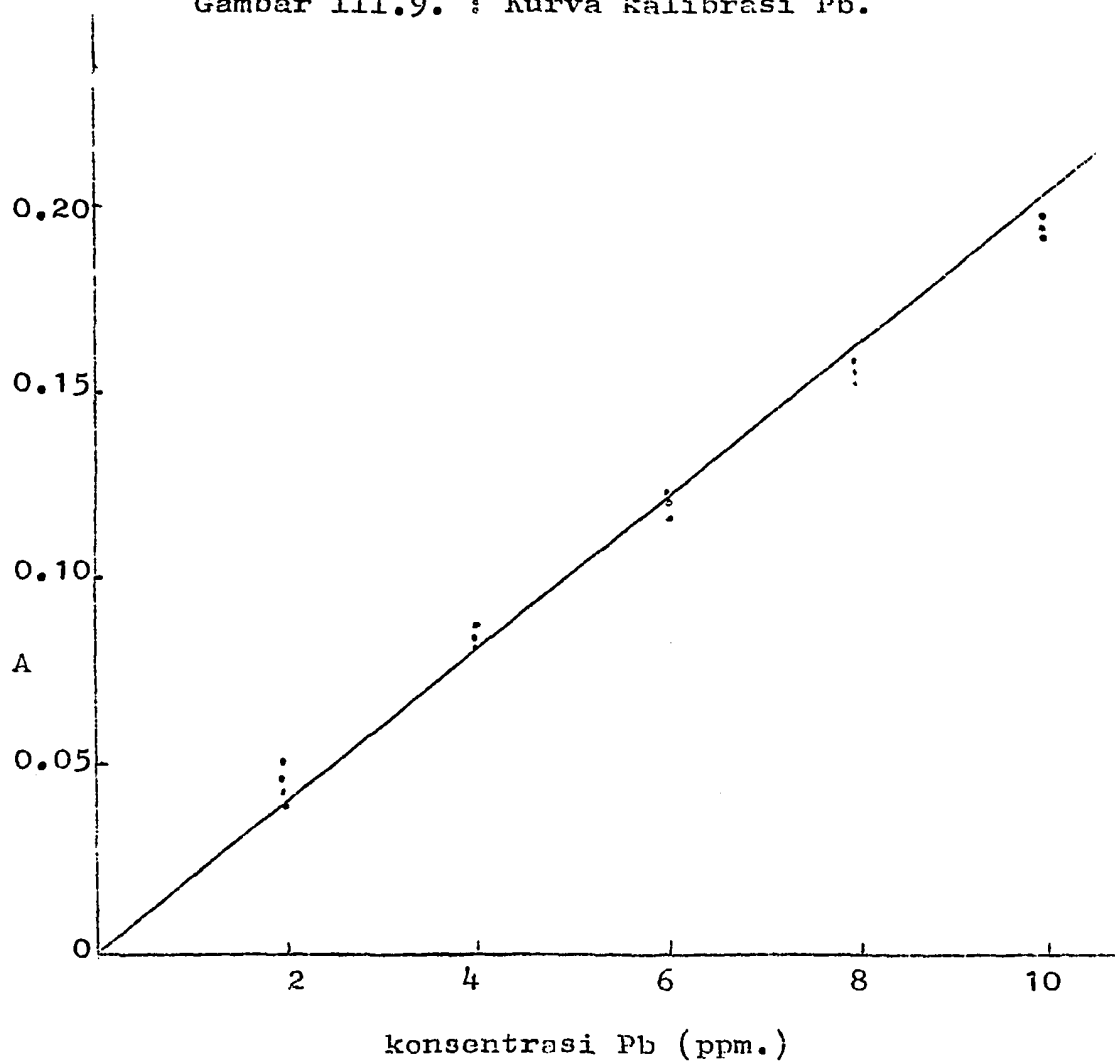
Gambar III.7. : Kurva kalibrasi Mn .



Gambar III.8. : Kurva kalibrasi Ni



Gambar III.9. : Kurva kalibrasi Pb.





#### IV. HASIL ANALISA

Dengan Metoda Rutin (Bab II. B. 1.) dan pada kondisi pengukuran sebagaimana tertera pada Tabel III.1., telah ditentukan unsur-unsur : Cr, Cu, Fe, Mn, Ni dan Pb dari 4 cuplikan metal Uranium. Berdasarkan kurva kalibrasi (Gambar III.4. s/d. Gambar III. 9.) dan dengan menginterpolasikan hasil pengukuran absorbansi unsur yang ditentukan kepada kurva kalibrasinya, diperoleh hasil-hasil analisa sebagaimana disajikan pada Tabel IV.1.

Perbandingan hasil analisa metoda Serapan Atom dengan hasil analisa metoda Spektrografi Emisi, dapat dilihat pada Tabel IV.2.

Tabel IV.1. Hasil Analisa Spektrofotometri Nyala dan Serapan Atom unsur-unsur : Cr, Cu, Fe, Mn, Ni dan Pb setelah dipisahkan dari Uranium.

Guplikan	Cr (ppm.)				Cu (ppm.)				Fe (ppm.)			
	a	b	c	d	a	b	c	d	a	b	c	d
D	16.1	16.4	7.5	8.1	47				46			
	15.2	16.1	7.2	7.4	43				42			
	14.9	16.0	7.3	7.8	42				45			
	15.6	14.9	7.6	8.1	44				43			
E	0.95	1.3	1.6	1.5	3.8				3.6			
	1.4	1.5	1.5	1.1	3.2				3.1			
	1.1	1.6	1.4	0.9	3.6				3.7			
	1.3	1.2	1.1	1.4	3.4				3.2			
F	1.3	1.7	2.9	3.1	19.0				22.0			
	1.1	1.8	2.3	2.4	18.0				20.5			
	1.6	1.4	2.1	2.7	20.5				20.0			
	1.3	1.5	2.5	2.2	18.0				19.5			
G	11.8	11.8	10.4	11.8	47.0				53.0			
	12.4	12.4	9.8	10.9	41.0				49.0			
	11.8	12.8	11.0	9.8	40.0				54.0			
	11.8	12.0	9.8	9.5	44.0				44.0			

a dan b adalah hasil analisa dari larutan yang sama pada kondisi pengukuran yang sama, waktu analisa berbeda.

Tabel IV. 1. : Hasil Analisa Spektrofotometri Nyala dan Serapan Atom unsur-unsur : Cr, Cu, Fe, Mn, Ni dan Pb setelah dipisahkan dari Uranium (lanjutan).

Cuplikan	Mn (ppm.)				Ni (ppm.)				Pb (ppm.)			
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
D	3.5	3.5	26	31	1.6	2.2						
	3.0	3.4	27	29	1.9	2.1						
	2.9	3.2	29	31	2.1	1.6						
	3.0	3.0	29	26	1.9	1.7						
E	0.2	0.3	5.6	5.9	1.2	1.6						
	0.2	0.2	5.0	5.4	1.8	1.9						
	0.3	0.2	5.1	5.7	1.9	1.4						
	0.1	0.4	5.1	5.1	1.5	1.5						
F	6.5	6.4	10.8	11.8	2.7	2.9						
	6.1	6.6	11.6	12.2	2.3	2.8						
	6.3	6.9	11.4	12.6	2.6	2.4						
	5.9	6.9	11.2	11.8	2.5	2.3						
G	10.8	12.2	29.0	34.0	2.6	2.5						
	11.8	12.8	32.0	36.0	2.4	2.4						
	11.2	11.8	30.0	35.0	2.1	2.1						
	10.2	13.0	31.0	33.0	2.2	2.6						

a dan b adalah hasil analisa dari larutan yang sama pada kondisi pengukuran yang sama, waktu analisa berbeda.

Tabel IV.2. : Perbandingan hasil analisa metoda Spektrofotometri Nyala dan Serapan Atom dengan hasil analisa metoda Spektrografi Emisi unsur-unsur : Cr, Cu, Fe, Mn, Ni dan Pb yang terkandung di dalam metal Uranium.

Unsur/Cuplikan	Metoda	
	Spektrometri Nyala dan Serapan Atom (ppm.) <sup>***</sup>	Metoda Spektrografi d (ppm)
Cr /D	15.7	14.0 - 1.7
E	1.3	1.5 + 0.2
F	1.45	1.7 + 0.25
G	12.1	11.5 - 0.6
Cu /D	7.65	7.2 - 0.45
E	1.3	1.4 - 0.1
F	2.6	2.3 - 0.3
G	10.35	10.0 - 0.35
Fe /D	44.0	45.0 + 1.0
E	3.4	3.8 + 0.4
F	19.75	20.0 + 0.25
G	46.5	48.0 + 1.5

d adalah selisih hasil analisa metoda Spektrografi Emisi dengan hasil analisa metoda Spektrofotometri Nyala dan Serapan Atom.

<sup>\*\*\*</sup> Hasil analisa rata-rata dari 8 kali pengukuran.

Tabel IV.2. : Perbandingan hasil analisa metoda Spektrofotometri Nyala dan Serapan Atom dengan hasil analisa metoda Spektrografi Emisi unsur-unsur : Cr, Cu, Fe, Mn, Ni dan Pb yang terkandung di dalam metal Uranium (lanjutan).

Unsur/Cuplikan	Metoda Spektrofotometri Nyala		Metoda Spektrografi	
	dan Serapan Atom (ppm.) <sup>***</sup>		(ppm.)	d (ppm.)
Mn / D	3.2		3.2	-
E	0.25		0.4	+ 0.15
F	6.45		6.0	- 0.45
G	11.8		12.0	+ 0.2
Ni / D	28.0		29.0	+ 1.0
E	5.35		5.0	- 0.35
F	11.5		11.0	- 0.5
G	32.5		32.0	- 0.5
Pb / D	1.9		2.0	+ 0.1
E	1.7		1.5	- 0.2
F	2.55		2.5	- 0.05
G	2.35		2.3	- 0.05

d adalah selisih hasil analisa metoda Spektrografi Emisi dengan hasil analisa metoda Spektrofotometri Nyala dan Serapan Atom.

\*\*\* Hasil analisa rata-rata dari 8 kali pengukuran.

## V. PEMBICARAAN DAN KESIMPULAN

Sebagaimana telah dikemukakan bahwa analisa metoda Serapan Atom cukup selektif sebab frekwensi radiasi yang diserap karakteristik untuk setiap unsur.

M.L. Jursik [2] telah menentukan Al, Fe dan Ni yang terkandung di dalam metal Uranium, setelah Uranium diekstraksikan dengan  $\text{TBP-CCl}_4$  (2 : 1) dalam suasana asam nitrat 4 N. Perbandingan fasa air/fasa organik adalah 5/6. Pengocokan dilakukan 1 kali, fasa air setelah dipisahkan dari fasa organik, langsung disemprotkan ke dalam nyala. Hasil metoda Serapan Atom tersebut dibandingkan dengan hasil analisa metoda kalorimetri. Konsentrasi unsur-unsur yang dianalisa adalah sebagai berikut : Fe, antara 100 - 400 ppm., Al antara 600 - 1000 ppm. dan Ni antara 50 - 200 ppm. Hasil analisa menyatakan bahwa tidak ada perbedaan yang nyata antara kedua metoda analisa tersebut.

G.A. Shepherd [4], telah menentukan unsur Fe dan Ni yang terkandung di dalam metal Uranium. Konsentrasi unsur-unsur tersebut adalah sebagai berikut : Fe. antara 40 - 400 ppm. dan Ni antara 20 - 40 ppm. Pemisahan Uranium dilakukan dengan resin pemuker ion. Larutan dalam suasana asam klorida 0.1 N disemprotkan ke dalam nyala. Disimpulkan bahwa konsentrasi Uranium di dalam larutan yang akan dimasukkan ke dalam nyala tidak boleh lebih dari 2 %. Bila konsentrasi Uranium lebih dari 2 % akan menyebabkan gangguan terhadap pengukuran absorbansi dan tingkat gangguan listrik (*noise*) akan diperbesar.

G. Baudin dan J. Normand [5] telah menentukan beberapa unsur yaitu unsur-unsur pengotor yang terkandung dalam metal Uranium. Batas Konsentrasi unsur-unsur yang dianalisa dituliskan berikut ini :

Be, Cd, Li, Mg, Zn, Ag, Ca, Cu	0.2 - 20 ppm.
K, Mn, Al, Co, Fe, Ni, Sr	0.5 - 50
Pb	1.0 - 100

Uranium terlebih dahulu diekstraksi dengan TBP -  $\text{CCl}_4$  (2 ; 1) setelah pelarut campuran tersebut dijemuhkan dengan asam nitrat. Perbandingan fasa air/fasa organik adalah 2/3. Fasa air di dalam suasana asam nitrat 1 N, setelah dipisahkan dari fasa organik disemprotkan ke dalam nyala. Diperoleh hasil bahwa ketelitian metoda analisa tersebut adalah 2 %.

Berdasarkan referensi di atas dan referensi lainnya, telah dicoba dianalisa unsur-unsur pengotor : Cr, Cu, Fe, Mn, Ni dan Pb yang terdapat di dalam 4 cuplikan metal Uranium. Konsentrasi unsur-unsur pengotor tersebut telah ditentukan secara Spektrografi Emisi. Untuk menghindari masih adanya Uranium di dalam fasa air yang akan disemprotkan ke dalam nyala, ekstraksi dilakukan 2 kali. Perbandingan fasa air/fasa organik adalah 5/6. Fasa air di dalam suasana asam nitrat 1 N dipisahkan dari fasa organik kemudian disemprotkan ke dalam nyala aseptilen-udara. Dari hasil analisa yang telah diperoleh (Tabel IV.2.) nampak bahwa hasil analisa Serapan Atom yang dilakukan jauh berbeda dengan hasil analisa metoda Spektrografi Emisi. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa alat Spektrofotometer Nyala dan Serapan Atom yang digunakan mampu menentukan unsur pengotor (dalam ppm.), hanya saja luas

daerah pembacaan (*scale expansion*) alat perlu ditingkatkan supaya konsentrasi unsur di bawah 1 ppm. dapat ditentukan dengan ketelitian yang tinggi.



## VI. DAFTAR PUSTAKA

1. J.R. Humphery, "Anal. Chem. 37, 1604", (1965).
2. M.L. Jursik, "Atomic Absorption Newsletter 6, 21", (1967).
3. V.K. Pandry, et. al., "Atomic Absorption Newsletter 7, 3", (1968).
4. G.A. Sheherd and A.J. Johnson, "Atomic Absorption Newsletter 6, 5", (1967).
5. Maurice Pinta, "Spectrometrie D'Absorption Atomique, Tome I & Tome II", Masson et C<sup>ie</sup>, Orstron (1968).
6. J.A. Dean, et. al., "Instrumental Method of Analysis, 5<sup>th</sup>", D.Van Nostrand Company (1974).
7. J.A. Dean and T.C. Rains, "Flame Emission and Atomic Spectrometry, Vol. III", Marcel Dekker, INC, New York (1975).
8. Sofyan Yatim, PPJ/T4/1973, "Penentuan Zn Dalam Ekstrak Tanah Secara Spektrofotometri Penyerapan Atom", (1973).
9. Sofyan Yatim, "Spektroskopi Nyala, D4/PIK/76", Penataran Instrumentasi Kimia Batan, Pusat Penelitian Tenaga Atom Gama, Yogyakarta 19 April - 20 Mei (1976).
10. D.V. Clark, "Approach To Atomic Absorption Spectroscopy", Analchem. Consultants PTY. LTD.
11. "Operating Instructions 'Delta' Atomic Absorption Flame Spectrophotometer Kuhlmann Model, ME 702 Sc."
12. "Analytical Method for Atomic Absorption Spectrophotometry Perkin Elmer (1976).

LAMPIRAN: Pedoman kerja penentuan beberapa unsur dengan alat Spektrofotometer Nyala dan Serapan Atom Model Kuhlmann "Delta" buatan Jobin Yvon<sup>[11]</sup>.

ELEMENT	° Å	INT. SOURCE	S L I T		FLAME	CALIBRATION mg/l	SENSI- TIVITY mg/l
			width mm	height mm			
Aluminium	3093	6mA	0.3	5	protoxyde acetylene reducing	10-25-50-100	2
	3961	emiasion	0.2	5		0.1 - 100	0.05
Antimony	2175	5mA	0.2	10	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> reducing	10-25-50-100	0.3
Silver	3281	5mA	0.2	5	air-acety- lene	2.5-5-10	0.10
Arsenic	1937						
Barium	4935	emission	0.5	10	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> reducing	5-10-25-50	0.5
Beryllium	2349						
Bismuth	2231	6mA			Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> reducing	5-10 25-50	0.3
	3068						
Boron	2497						
Cadmium	2288	4mA	0.3	10		0.2-0.5 1-2	0.02
Calcium	4227	3mA	0.2	5	Air-acety- lene reducing	2-5-10-20	0.10
Caesium	8521						
Chromium	3579	6mA	0.2	5	Air-acety- lene reducing	2-5-10-20	0.1
Cobalt	2407	6mA	0.2	10	Air-acety- lene oxidizing	1-2.5-5-10	0.1

LAMPIRAN: Pedoman kerja penentuan beberapa unsur dengan alat Spektrofotometer Nyala dan Serapan Atom Model Kuhlmann "Delta" buatan Jobin Yvon [11].

ELEMENT	° A	INT. SOURCE	S L I T		FLAME	CALIBRATION mg/l	SENSI- TIVITY mg/L
			width mm	height mm			
Nickel	2320	10mA	0.2	5	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> oxidizing	1-2.5-5-10	0.07
Gold	2428	4mA	0.25	10	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> oxidizing	2-5-10-20	0.2
Osmium							
Palladium	2476						
Platinum	2659						
Lead	2170	5mA	0.5	14	Air-acety- lene	2.5-5-10-20	0.08
Potassium	7665	Philips emission lamp	1	5	Air-acety- lene	0.5-1-2.5-10- 1-25	0.05
Rhodium	3435					0.5-1-2.5-10	
Rubidium	7800	emission	1	10	Air-acety- lene	0.5-10	
Selenium	1961						
Silicium	2516	15mA	0.5	10	reducing protoxide acetylene	25-50-100- 250	5
Sodium	5890	5mA  emission	0.5	5	Air-acety- lene oxidizing	0.5-1-2.5-5	0.01
Strontium	4607	emission	0.2	10	Air C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> reducing	0.1-5	0.002

LAMPIPAN: Pedoman kerja penentuan beberapa unsur dengan alat Spektrofotometer Nyala dan Serapan Atom Model Kuhlmann "Delta" buatan Jobin Yvon [11].

ELEMENT	° Å	INT.SOURCE	S L I T		FLAME	CALIBRATION mg/l	SENSI- TIVITY mg/l
			width mm	height mm			
Copper	3247	4mA	0.2	5	Air C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> oxidizing	0.5-1-2-4	0.02
Tin	2246 2863	4mA	0.5	10	Air C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> reducing	100-1000	3
Iron	2483	8mA	0.2	5	Air C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> oxidizing	2-5-10-20	0.10
Germanium	2651						
Indium	3040						
Lanthane	3928						
Lithium	6708	emission	0.2	10	Air C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> reducing	0.1-10	0.001
Magnesium	2852	4mA	0.2	5	Air C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> reducing	0.1-0.25- 0.5-1	0.007
Manganese	2798	6mA	0.25	10	Air C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> reducing	1-2.5-5-10	0.05
Mercury	2537		0.25	10	Air C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> oxidizing	50-100-250	2
Molybdenum	3133	8mA	0.25	10	Air-acety- lene high re- ducing	25-50-100- 200	1
Niobium	4059						