

2-METOKSIETILAMIN SEBAGAI ALTERNATIF ABSORBER CO₂ UNTUK ANALISIS ¹⁴C DALAM TANAH DAN AIR TANAH

Satrio dan Paston Sidauruk

Pusat Aplikasi Teknologi Isotop dan Radiasi
Badan Tenaga Nuklir Nasional
E-mail : satrio@batan.go.id

Diterima 18 Februari 2010; disetujui 13 Desember 2010

ABSTRAK

2-METOKSIETILAMIN SEBAGAI ALTERNATIF ABSORBER CO₂ UNTUK ANALISIS ¹⁴C DALAM TANAH DAN AIR TANAH. Di laboratorium hidrologi PATIR BATAN, analisis ¹⁴C menggunakan *Carbosorb* sebagai absorber CO₂ telah dikembangkan dan diterapkan dalam berbagai penelitian khususnya tanah dan air tanah. Saat ini, keberadaan *Carbosorb*TM buatan Packard untuk analisis ¹⁴C sudah tidak tersedia di pasaran karena tidak diproduksi lagi, sehingga perlu dicari bahan alternatif sebagai pengganti. Salah satu bahan pengganti *Carbosorb* adalah 2-metoksietilamin yang cukup tersedia di pasaran. Tujuan studi ini adalah mengetahui kemampuan 2-metoksietilamin untuk analisis ¹⁴C sehingga dapat dijadikan sebagai alternatif absorber. Dari beberapa kali analisis diperoleh data bahwa untuk larutan 2-metoksietilamin (M)/Sintilator (S) 21 ml memiliki daya serap antara 2,61 - 3,08 gram CO₂ atau setara dengan kandungan ¹⁴C antara 0,713 - 0,810 gram, temperatur jenuh sekitar 53 °C dan terjadi peningkatan massa jenis larutan dari semula 0,866 gram/ml menjadi sekitar 0,974 gram/ml. Hasil pengujian *background* dan standar yang dilakukan sebanyak tiga kali pengulangan mendapatkan nilai cacahan yang relatif stabil, yang masing-masing 20,36 ± 0,10 cpm dan 32,74 ± 0,06 cpm. Dari hasil analisis beberapa sampel, nilai cacahannya berada diantara cacahan *background* dan standar yang menunjukkan bahwa sampel tersebut dapat ditentukan umurnya. Hasil kegiatan ini menunjukkan bahwa 2-metoksietilamin sangat relevan sebagai absorber untuk analisis ¹⁴C tanah maupun air tanah.

Kata kunci : 2-metoksietilamin, absorber CO₂, analisis ¹⁴C, tanah dan air tanah

ABSTRACT

2-METHOXYETHYLAMINE AS CO₂ ABSORBER ALTERNATIVE FOR ANALYSIS OF ¹⁴C CONTENT IN SOIL AND GROUNDWATER SAMPLES. At the hydrology laboratory PATIR-BATAN, ¹⁴C analysis using *Carbosorb* as an absorber of CO₂ has been developed and applied to several research activities especially researches related to soil and groundwater. However, at the present time, Packard Co. as a producer of *carbosorb* is no longer producing *carbosorb* hence it is hardly found in the market. Therefore, the alternatives of CO₂ absorber should be found. 2-Methoxyethylamine is considered to be a good alternative and it is commercially available. The study is intended to elaborate the potential of 2-methoxyethylamine as an alternative absorber to analyze ¹⁴C content. Several times of analysis showed that the solution of 2-methoxyethylamine/Sintilator at 21 ml is able to absorb 2.61 - 3.08 g CO₂ or equivalent to 0.713 - 0.810 g of ¹⁴C at saturated temperature of 53 °C. At this time, the density of the solutions increased from 0.866 g/ml to around 0.974 g/ml. By three times test, the results of background and standard counting were relatively stable with values 20.36 ± 0.10 cpm and 32.74 ± 0.06 cpm, respectively. Whereas, the results of several samples analysis showed that all the ¹⁴C count of soil and groundwater during this study were in between the count of background and standard. This result shows that 2-methoxyethylamine can serve as an alternative of CO₂ absorber to determine the age of soil and groundwater samples through their ¹⁴C contents.

Key words : 2-methoxyethylamine, CO₂ absorber, ¹⁴C analysis, soil and groundwater

PENDAHULUAN

Radiosotop alam ^{14}C adalah isotop radioaktif yang paling umum digunakan untuk penanggalan (dating) sampel hidrologi, geologi dan arkeologi. Radioisotop alam ^{14}C yang ikut dalam siklus hidrologi, laju peluruhannya konstan dan waktu paro relatif panjang, sehingga dapat digunakan untuk menentukan umur sampel hingga 45.000 tahun [1].

Pemanfaatan metode ^{14}C di bidang hidrologi adalah untuk menunjang penelitian khususnya penentuan umur air tanah. Dalam prakteknya, jenis sampel lain seperti fosil binatang, kerang, batu gamping, stalagmite, stalagmite, sedimen laut dapat pula ditentukan umurnya dengan menganalisis sisa kandungan ^{14}C yang terkandung, baik dengan metode hidrolisis maupun dengan metode pembakaran.

Analisis ^{14}C dengan metode absorpsi dalam beberapa tahun terakhir ini terus dikembangkan dan diterapkan karena lebih ekonomis dan sederhana dibandingkan dengan metode sintesis benzena. Aplikasi metode absorpsi untuk analisis ^{14}C telah banyak membantu berbagai penelitian khususnya bidang hidrologi. Bahan utama metode terakhir ini adalah *Carbosorb*TM dan *Permafluor-V*TM buatan Packard Co. Pada awalnya, sekitar tahun 1990-an, kedua bahan tersebut cukup tersedia di pasaran. Namun seiring berjalannya waktu, Packard Co. tidak memproduksi lagi bahan ini, sehingga beberapa laboratorium isotop berusaha mencari bahan alternatif pengganti [2].

Dengan alasan tersebut di atas, laboratorium hidrologi PATIR BATAN juga mencari bahan alternatif pengganti *Carbosorb*TM tersebut. Berdasarkan rekomendasi dari Packard Co. bahwa senyawa *amine* umumnya bisa menyerap CO_2 dengan baik, tetapi *Permafluor-V* sebagai sintilator harus dibuat sendiri [3]. Bahan pengganti absorber yang digunakan dalam penelitian ini adalah senyawa 2-metoksietilamin yang di pasaran cukup tersedia dari berbagai merek. Senyawa

2-metoksietilamin akan bereaksi dengan CO_2 dan membentuk senyawa karbamat pada temperatur jenuh sekitar 53 °C. Pada temperatur tersebut dimana kondisi larutan telah jenuh terbentuk ikatan N-C antara atom N dari gugus amin dengan atom C dari CO_2 [4].

Pengujian terhadap bahan penyerap CO_2 ini pertama kali dilakukan oleh Qureshi dari University of Waterloo Canada terhadap standar asam oksalat SRM 4990-C dengan menggunakan *Carbosorb* buatan Packard Co. yang saat itu masih diproduksi [5]. Sedangkan hasil pengujian yang telah dilakukan di lab hidrologi PATIR sejak tahun 2004 dibawah supervisi Qureshi terhadap standar yang sama dengan penyerap CO_2 menggunakan absorber 2-metoksietilamin menghasilkan nilai cacahan bersih (*net count*) yang relatif sama dengan hasil pengujian Qureshi. Demikian halnya dengan hasil cacahan diperoleh sampel, yang nilainya berada di antara nilai cacahan *background* dan standar. Ini menunjukkan bahwa sampel yang dianalisis tersebut dapat ditentukan umurnya. Bila nilai cacahannya mendekati *background*, maka dapat dipastikan umurnya relatif tua dan sebaliknya bila nilai cacahannya mendekati nilai cacahan standar, maka dapat dipastikan umurnya mendekati modern; sehingga dengan demikian senyawa 2-metoksietilamin dapat digunakan sebagai bahan alternatif pengganti *Carbosorb*TM untuk analisis ^{14}C dalam sampel tanah dan air tanah.

BAHAN DAN METODE

Bahan

2-metoksietilamin buatan Sigma-Aldrich Jerman, *sintilator* (terdiri atas toluena, 2,5-diphenyloxazole (PPO) dan 2-(5phenyloxazolyl) (POPOP)), *gas* N_2 HP, N_2 -*cair*, HCl 10 %, CuO, *Ethanol*, standar SRM-4990C dari *National Bureau Standard USA*, dan *background* "pure" 2-metoksietilamin.

Alat

Rangkaian alat absorpsi CO₂, vial gelas, beker gelas, alat timbang, pencacah sintilasi cair Packard 1900TR, heat gun.

Pembuatan Sintilator

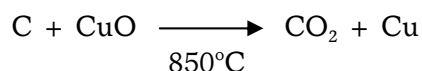
Sebanyak 5 gram PPO dan 0,5 gram POPOP dilarutkan dalam 500 ml toluena. Kemudian dilakukan pengadukan sehingga diperoleh larutan yang homogen. Sintilator ini selanjutnya dicampurkan dengan 2-metoksietilamin dengan perbandingan 1:1. Campuran kedua larutan tersebut digunakan pada analisis sampel dan standar [6].

Preparasi sampel

Dalam kondisi vakum, sampel tanah yang berasal dari proses pelapukan dalam bentuk senyawa CaCO₃ dan sampel air tanah dalam bentuk senyawa BaCO₃ direaksikan dengan HCl 10% sehingga diperoleh CO₂ melalui reaksi berikut [7].

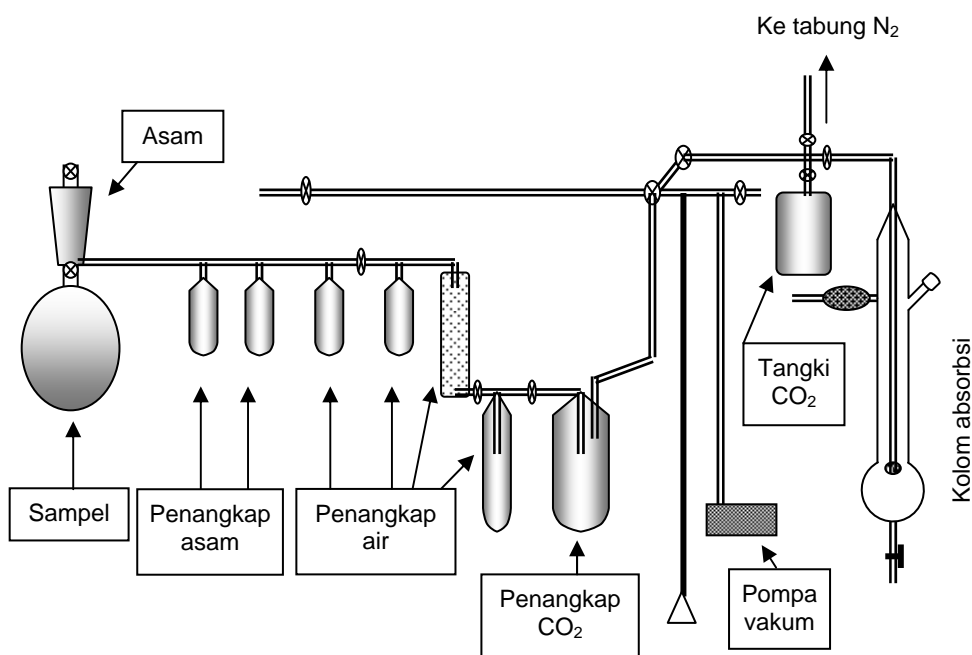


Sedangkan untuk sampel tanah murni yang bukan berasal dari proses pelapukan CaCO₃ umumnya memiliki kandungan CO₂ sedikit sehingga untuk menangkap CO₂-nya dilakukan dengan proses pembakaran pada temperatur 850 °C dalam kondisi vakum. Pembakaran dilakukan dengan bantuan CuO sebagai oksidator CuO melalui reaksi berikut [8].



Sebanyak kira-kira lima liter CO₂ ditampung dalam tabung stainless steel, kemudian gas N₂ High Purity (HP) dialirkan ke kolom absorpsi CO₂, lalu 35 ml larutan M/S dituangkan kedalamnya. Sambil terus mengalirkan gas N₂ HP, kevakuman pada tabung CO₂ dihilangkan, setelah itu mulai dilakukan proses absorpsi dengan membuka valve ke tabung penampung CO₂ sampel. Selama proses absorpsi, akan timbul panas hingga mencapai temperatur 50 °C.

Setelah larutan jenuh tercapai temperatur larutan berangsur-angsur menurun hingga kembali ke temperatur

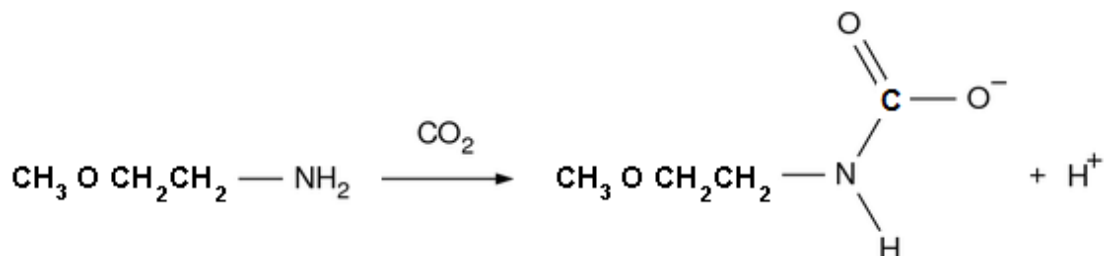


Gambar 1. Rangkaian alat absorpsi CO₂

ruangan. Setelah proses absorpsi selesai, larutan yang terbentuk langsung dikucurkan ke dalam *erlenmeyer* sambil dialiri gas N_2 . Sebanyak 21 ml larutan tersebut diambil dan dituangkan ke dalam vial gelas 21 ml dengan menggunakan pipet volumetrik.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Salah satu bahan alternatif yang digunakan dalam pengujian ini adalah senyawa 2-metoksietilamin ($CH_3OCH_2CH_2NH_2$). Senyawa ini memiliki sifat basa, jernih, massa jenis 0,86 g/ml dan temperatur didih sekitar 95 °C. 2-metoksietilamin memiliki gugus *amine* yang dapat menyerap CO_2 karena akan bereaksi dengan CO_2 secara eksotermis dan membentuk ion karbamat pada temperatur sekitar 50 °C. Pada temperatur tersebut dimana kondisi larutan telah jenuh terbentuk ikatan N-C antara atom N dari gugus *amine* dengan atom C dari CO_2 melalui reaksi berikut.



Karbamat

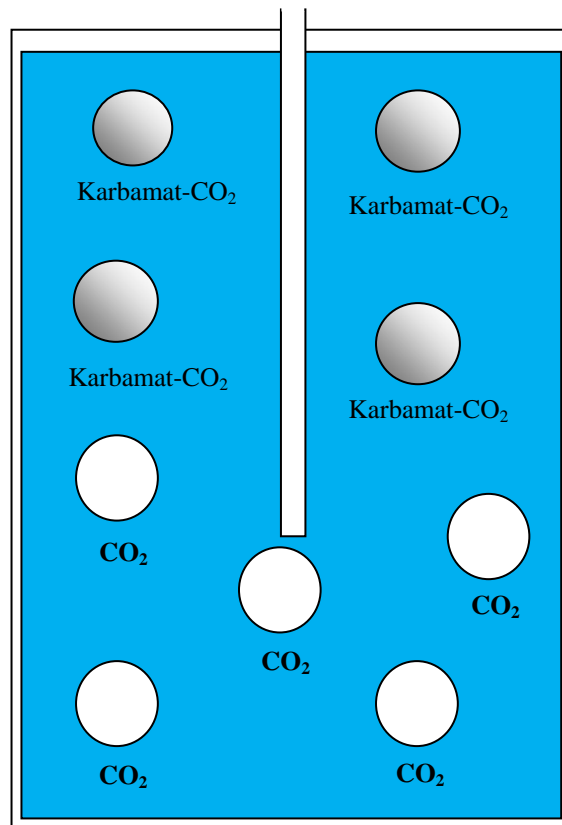
Pada peristiwa absorpsi terbentuk ikatan kimia antara absorber dalam hal ini 2-metoksietilamin dengan CO_2 sebagai absorbat (zat terserap). Lapisan yang terbentuk pada peristiwa absorpsi adalah lapisan *monolayer* dimana larutan aslinya sukar dibedakan lagi serta dihasilkan panas cukup tinggi yang membuktikan bahwa telah terbentuk ikatan kimia yang kuat antara CO_2 dan absorber. Reaksi di atas bersifat *reversible*, artinya suatu saat reaksinya dapat kembali ke semula tetapi dalam jangka waktu yang cukup lama. Dibandingkan dengan senyawa *amine* lain

seperti *ethanolamine*, 2-metoksietilamin menghasilkan cacahan yang relatif stabil dalam jangka waktu lama.

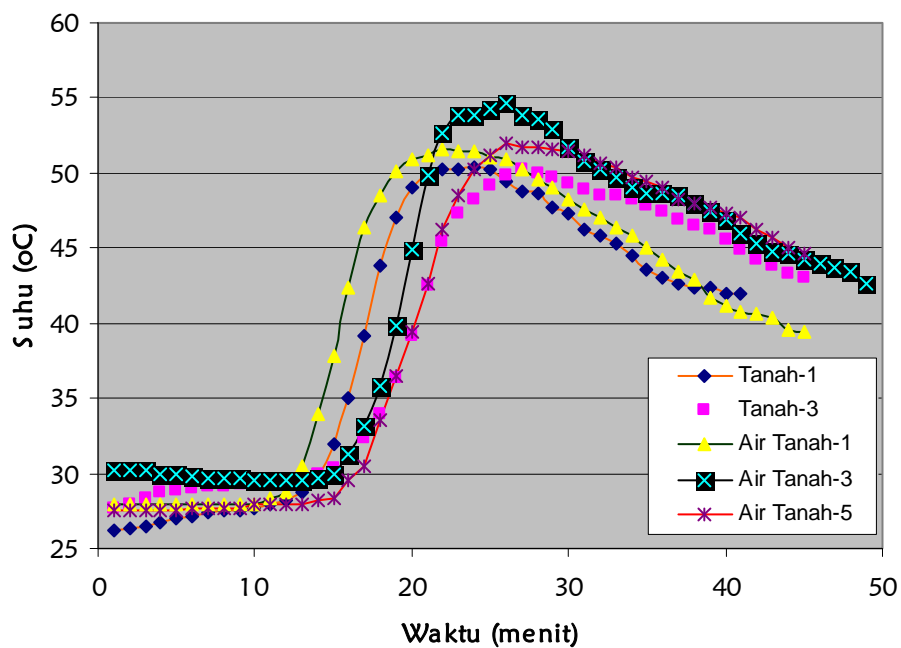
Proses *bubbling* CO_2 ke dalam larutan M/S mengakibatkan temperatur dalam kolom absorpsi meningkat hingga tercapai kondisi jenuh, dimana larutan M/S tidak lagi menyerap CO_2 meskipun sisa CO_2 masih ada. Proses ini berlangsung selama 25 menit. Pada kondisi jenuh temperaturnya berangsur-angsur kembali ke kondisi temperatur ruangan. Gambar 2 memperlihatkan proses *bubbling* CO_2 dalam kolom absorpsi.

Data mengenai lamanya proses penyerapan CO_2 dan perubahan temperatur terhadap waktu pada beberapa sampel disajikan pada Tabel 1 dan grafiknya pada Gambar 3. Melalui grafik tersebut, perubahan temperatur dan saat kondisi jenuh cenderung dapat dilihat lebih jelas. Kondisi jenuh tercapai antara 10 menit hingga 15 menit dengan temperatur jenuh antara 50 °C hingga 55 °C.

Setelah proses penyerapan CO_2 hingga tercapai kondisi jenuh, massa jenis larutan M/S berubah dari semula 0,866 g/ml menjadi sekitar 0,978 g/ml. Larutan dengan massa jenis 0,866 g/ml tersebut merupakan larutan M/S murni (tanpa CO_2) dan dijadikan sebagai larutan *background*. Peningkatan massa jenis tersebut diakibatkan penambahan CO_2 yang terserap dalam larutan M/S. Penambahan bobot CO_2 ini berkisar antara 2,6 g hingga 3 g. Tabel 2 menunjukkan perubahan massa jenis dalam larutan *background*, standar dan sampel.



Gambar 2. Proses *bubbling* ¹⁴CO₂ melalui larutan M/S dalam kolom absorpsi



Gambar 3. Karakteristik perubahan temperatur dan kondisi jenuh pada beberapa sampel

Tabel 1. Proses penyerapan CO₂ dalam beberapa sampel

Waktu (menit)	Sampel 1 (°C)	Sampel 2 (°C)	Sampel 3 (°C)	Sampel 4 (°C)	Sampel 5 (°C)
0	26,2	27,7	27,9	30,2	27,6
0,5	26,4	28,0	27,9	30,2	27,5
1	26,5	28,3	27,9	30,2	27,5
1,5	26,7	28,7	27,9	30,0	27,5
2	27,0	28,9	27,9	29,9	27,5
2,5	27,2	29,0	27,9	29,8	27,7
3	27,4	29,1	27,9	29,7	27,7
3,5	27,5	29,1	27,9	29,7	27,7
4	27,6	29,3	27,9	29,7	27,7
4,5	27,7	29,4	28,0	29,6	27,9
5	27,9	29,4	28,3	29,6	27,9
5,5	28,2	29,6	28,8	29,6	28,0
6	28,8	29,7	30,5	29,6	28,0
6,5	29,8	29,9	34,0	29,7	28,2
7	31,9	30,4	37,8	30,0	28,4
7,5	35,0	31,1	42,4	31,3	29,5
8	39,1	32,3	46,4	33,1	30,5
8,5	43,8	34,0	48,5	35,8	33,5
9	47,0	36,4	50,1	39,8	36,5
9,5	49,0	39,1	50,9	44,9	39,4
10	49,8	42,5	51,2	49,8	42,7
10,5	50,2	45,4	51,6	52,7	46,2
11	50,3	47,3	51,5	53,9	48,5
11,5	50,4	48,3	51,4	53,9	50,3
12	50,3	49,2	51,1	54,3	51,2
12,5	49,5	49,9	50,9	54,6	52,0
13	48,8	50,3	50,3	53,9	51,7
13,5	48,6	50,0	49,6	53,6	51,7
14	47,7	49,7	49,0	52,9	51,6
14,5	47,3	49,3	48,3	51,7	51,4
15	46,3	48,9	47,6	50,8	51,2
15,5	45,9	48,5	47,0	50,2	50,7
16	45,3	48,5	46,4	49,7	50,4
16,5	44,5	48,2	45,9	49,0	49,7
17	43,6	47,9	45,0	48,6	49,5
17,5	43,1	47,4	44,2	48,6	49,1
18	42,6	46,9	43,5	48,5	48,2
18,5	42,4	46,5	42,9	48,0	48,0
19	42,3	46,2	41,7	47,5	47,7
19,5	41,9	45,6	41,1	46,9	47,3
20	41,9	44,9	40,8	46,0	47,1

Tabel 2. Massa jenis dan bobot ¹⁴C terserap

No.	Nama Sampel	Massa jenis (g/ml)	Bobot CO ₂ (gram)	Bobot ¹⁴ C terserap (gram)	Cacahan (cpm)
1	Background (ul-1)	0,866	0	0	20,47 ± 0,81
2	Background (ul-2)	0,866	0	0	20,27 ± 0,93
3	Background (ul-3)	0,866	0	0	20,35 ± 0,95
4	Tanah-1	0,944	2,71	0,7402	26,39 ± 0,82
5	Tanah-2	0,970	2,74	0,7484	26,40 ± 1,15
6	Tanah-3	0,978	2,65	0,7238	24,09 ± 0,66
7	Tanah-4	0,992	2,61	0,7129	24,48 ± 1,15
8	Air Tanah-1	0,976	2,62	0,7156	28,74 ± 1,37
9	Air Tanah-2	0,980	2,70	0,7375	28,03 ± 1,07
10	Air Tanah-3	0,976	2,62	0,7156	30,80 ± 1,22
11	Air Tanah-4	0,974	2,63	0,7184	31,45 ± 1,28
12	Air Tanah-5	0,974	2,74	0,7470	30,90 ± 1,22
13	Air Tanah-6	0,976	2,85	0,7784	31,97 ± 1,36
14	Standar (ul-1)	0,980	3,15	0,8060	32,77 ± 0,86
15	Standar (ul-2)	0,975	3,08	0,8095	32,78 ± 1,07
16	Standar (ul-3)	0,966	2,84	0,7750	32,67 ± 1,05

Dari tiga data standar pada Tabel 2 diperoleh nilai cacahan bersih (*net count*) masing-masing sebesar $12,30 \pm 0,05$ cpm, $12,51 \pm 0,07$ cpm dan $12,32 \pm 0,06$ cpm. Apabila dibandingkan dengan hasil yang telah dilakukan oleh Qureshi [5] terhadap standar yang sama menghasilkan nilai cacahan bersih sebesar $12,10 \pm 0,18$ cpm. Ini menunjukkan bahwa tidak ada perbedaan signifikan antara hasil yang telah dilakukan di lab hidrologi PATIR BATAN dengan hasil yang telah dilakukan oleh Qureshi.

Berdasarkan Tabel 2 terlihat pula bahwa cacahan *background* dan standar yang dianalisis dalam waktu yang berbeda menghasilkan nilai yang relatif sama. Sedangkan data cacahan sampel-sampel menghasilkan cacahan yang nilainya berada diantara *background* dan standar. Sampel Tanah-1 dan Tanah-2 menghasilkan nilai cacahan yang relatif sama yang mengindikasikan berasal dari lokasi yang berdekatan. Hal serupa juga terjadi pada Tanah-3 dan Tanah-4. Untuk sampel air tanah, Air Tanah-1 dan Air Tanah-2, Air Tanah-3 dan Air Tanah-5 serta Air Tanah-4

dan Air Tanah-6 mengindikasikan berasal dari elevasi yang relatif sama. Ini berarti bahwa sampel tersebut memiliki umur sesuai dengan lokasi masing-masing sampel tersebut. Jika nilai cacahannya mendekati nilai cacahan *background*, maka dapat dipastikan umurnya relatif tua. Sebaliknya jika nilai cacahannya mendekati standar, maka dapat dipastikan umurnya relatif muda.

KESIMPULAN

2-metoksietilamin dapat berfungsi sebagai pengganti *CarbosorbTM* buatan Packard Co. karena mampu menyerap CO₂. Hal ini dibuktikan dengan pengukuran *background* dan standar yang relatif stabil, masing-masing menghasilkan nilai cacahan 20,36 cpm dan 32,74 cpm dengan nilai cacahan bersih sebesar 12,37 cpm.

Hasil pengukuran cacahan ¹⁴C pada masing-masing sampel tanah dan air tanah berada diantara nilai cacahan *background* dan standar, menunjukkan bahwa masing-

masing sampel tanah dan air tanah tersebut dapat ditentukan umurnya.

DAFTAR PUSTAKA

1. ARAVENA, R.O., DRIMMIE, R.R., QURESHI, R.M., MCNEELY, R. AND FABRIS, S., New possibilities for ^{14}C measurements by liquid scintillation counting, *Radiocarbon*, **31** (3), 387-392 (1989).
2. QURESHI, R.M., ARAVENA, R.O., FRITZ, P., AND DRIMMIE, R., The CO_2 absorption method as alternative to benzene synthesis method for ^{14}C dating, *Applied Geochemistry*, **4**, 625-633 (1989).
3. GUPTA, SUSHIL, K. AND POLACH, H., "Radiocarbon Dating Practice at Australian National University", Handbook, Radiocarbon Laboratory, Research School of Pacific Studies, ANU, Canberra, (1985).
4. <http://en.wikipedia.org/wiki/Carbamate>, Carbamates in biochemistry.
5. QURESHI, R.M., ARAVENA, R.O., DRIMMIE, R. AND FRITZ, P., A Simple Preparatory Procedure for LSC ^{14}C Dating of Environmental Samples with Ages Younger than 29,000 Years, Proc. Natl. Symp. Spectroscopy for Material Analysis, Islamabad-Pakistan, April 4-6 (1995).
6. NAIR, A.R., SINHA, U.K., JOSEP, T.B., AND RAO, S.M., Radiocarbon dating up to 37,000 years using CO_2 absorption technique, *Nuclear Geophysics*, **9** (3), 263-268 (1995).
7. IAEA, "Guidebook on Nuclear Techniques in Hydrology", Technical Report Series No. 91, IAEA, Vienna, 285 - 317 (1983).
8. KUK, L. S., KYU, K. C., JAE, K.Y. AND HWAN, B., Determination of ^{14}C in environmental samples using CO_2 absorption method, *J. Korean Assoc. for Radiation Protection*, **22** (1), 35-46 (1997).