
PERBANDINGAN METODE SINTESIS BENZENA DAN ABSORPSI CO₂ UNTUK PENANGGALAN RADIOISOTOP ¹⁴C

Satrio dan Zainal Abidin

Pusat Aplikasi Teknologi Isotop dan Radiasi - BATAN, Jakarta

ABSTRAK

PERBANDINGAN METODE SINTESIS BENZENA DAN ABSORPSI CO₂ UNTUK PENANGGALAN RADIOISOTOP ¹⁴C. Telah dilakukan penelitian mengenai penentuan umur sampel karbon menggunakan metode absorpsi CO₂. Metode ini merupakan alternatif terhadap metode sintesis benzena yang selama ini digunakan. Penerapan metode ini bertujuan untuk mendukung berbagai penelitian hidrologi khususnya penelitian umur air tanah menggunakan radioisotop alam ¹⁴C. Hasil-hasil yang diperoleh dari metode absorpsi CO₂ kemudian dibandingkan dengan hasil-hasil metode sintesis benzena yang meliputi cacahan latar belakang, cacahan standar, aktivitas dan batas umur, hasil umur, dan biaya bahan serta komponen yang terlibat dalam analisis. Penelitian menunjukkan bahwa dibandingkan dengan metode sintesis benzena, preparasi sampel menggunakan metode absorpsi CO₂ lebih sederhana, ekonomis dan praktis. Penggunaan metode absorpsi CO₂ dapat menghemat biaya bahan hingga 75 %. Perbedaan yang nyata antara metode absorpsi CO₂ dan sintesis benzena adalah kemampuan menentukan umur maksimum yang masing-masing menghasilkan 33.310 tahun dan 47.533 tahun. Sedangkan rata-rata hasil umur, baik dengan metode sintesis benzena maupun absorpsi CO₂ untuk sampel yang sama hasilnya relatif sama.

Kata kunci : perbandingan, radioisotop ¹⁴C, penanggalan, metode absorpsi CO₂, metode sintesis benzena.

ABSTRACT

THE COMPARISON OF BENZENE AND CO₂ ABSORPTION METHODS FOR RADIOISOTOPE ¹⁴C DATING. It had been conducted to research of age determination of carbon samples using CO₂ absorption method. This method as alternatif to benzene synthesis method for radioisotope ¹⁴C dating. The aim of the method is to support some hydrology researchs especially groundwater dating using environmental radioisotope ¹⁴C. The results which obtain by CO₂ absorption method then compared with the results of benzene synthesis method consists of background countrate, standard countrate, activity and age limit, age, and material cost or

component. The research show that compared with benzene synthesis method, sample preparation using CO₂ absorption method is more simple and relatively low cost. The use of CO₂ absorption method can save the cost about 75 %. The different of both methods is age limit detection. The results of age limit detection when using CO₂ absorption and synthesis benzene methods are 33.310 years and 47.533 years respectively. Whereas, based on t test, the age results of both methods for the same sample are obtained relatively equal.

Key words : comparison, radioisotope ¹⁴C, dating, CO₂ absorption method, benzene synthesis method.

PENDAHULUAN

Radioisotop ¹⁴C dengan waktu paro 5730 tahun merupakan salah satu radioisotop yang sudah umum digunakan untuk penentuan umur suatu sampel yang mengandung karbon seperti koral, sedimen, fosil, air tanah, dan lain-lain. Penentuan umur menggunakan ¹⁴C sering disebut dengan *radiocarbon dating*, yaitu suatu metode yang didasarkan pada perhitungan aktivitas ¹⁴C yang masih terkandung dalam suatu sampel karbon. Nilai aktivitas ini kemudian dikonversikan menjadi umur setelah dibandingkan dengan standar acuan modern ^[1]. Penentuan umur dengan radioisotop ¹⁴C ini memiliki jangkauan hingga 47.500 tahun.

Keberadaan fasilitas *radiocarbon dating* di laboratorium hidrologi PATIR telah banyak dimanfaatkan oleh berbagai bidang antara lain: hidrologi, geologi dan arkeologi. Khusus di bidang hidrologi, pemanfaatannya ditujukan untuk membantu berbagai penelitian air tanah, fosil dan sedimen laut. Beberapa instansi di luar BATAN telah pula memanfaatkan keberadaan fasilitas ini, baik untuk penelitian maupun untuk praktek mahasiswa seperti: Kimia UI, PAU dan Fisika-ITB, Kelautan IPB, Fisika UNPAD, Kimia UNB, Balai Arkeologi Bandung, Konsultan, dan lain-lain.

Metode penentuan umur menggunakan ¹⁴C selama ini dilakukan dengan cara mencacah C₆H₆ dengan pencacah sintilasi cair, mencacah C dalam bentuk grafit dengan *Accelerator Mass Spectrometry*, dan mencacah CH₄ dengan *Mini Gas Proportional Spectrometry*. Metode-metode ini dilakukan dengan preparasi sampel yang cukup rumit, lama, dan memerlukan pertimbangan keterampilan teknis yang memadai sehingga untuk penelitian hidrologi khususnya dianggap tidak ekonomis dan efisien, karena hanya dapat dianalisis satu sampel sehari [2]. Di beberapa negara, metode-metode tersebut jarang digunakan khususnya untuk penentuan umur air tanah, karena sangat mahal, baik peralatannya maupun biaya bahan preparasinya.

Dengan latar belakang tersebut, diterapkanlah metode baru yaitu ***metode absorpsi CO₂*** sebagai suatu metode alternatif yang pada dua dekade terakhir ini mulai digunakan. Kemudian dilakukan perbandingan antar metode sintesis benzena dan absorpsi CO₂ yang meliputi cacahan latar belakang, standar, jangkauan umur, umur, aktivitas dan biaya bahan atau komponen.

Metode absorpsi CO₂ sering disebut juga sebagai metode *direct counting* ¹⁴CO₂, karena kandungan ¹⁴C dalam CO₂ langsung dicacah dengan pencacah sintilasi cair. Preparasi sampel dengan metode ini melibatkan pemakaian bahan kimia penyerap CO₂ yang pada umumnya tersedia dalam bentuk larutan Carbosorb dan larutan sintilasi (sintilator) Permafluor-V, keduanya dari Packard Co. Akan tetapi, saat ini Packard sudah tidak lagi memproduksi kedua bahan tersebut, sehingga laboratorium ¹⁴C di beberapa negara mengembangkan sendiri pengganti bahan-bahan kimia tersebut [2, 3].

Metode sintesis benzena maupun absorpsi CO₂ memiliki kelebihan dan kekurangan masing-masing. Kelebihan metode sintesis benzena adalah memiliki jangkauan umur lebih tinggi dibandingkan dengan metode absorpsi CO₂, akan tetapi tidak ekonomis, sedangkan metode absorpsi CO₂ jauh lebih ekonomis dan sederhana meskipun jangkauan umurnya lebih rendah [4, 5].

Tujuan penelitian ini adalah dalam rangka penerapan metode absorpsi CO₂ dan membandingkannya dengan metode sintesis benzena dari berbagai aspek termasuk kelebihan dan kelemahan masing-masing metode. Selanjutnya hasil dari penelitian ini dimanfaatkan untuk mendukung berbagai penelitian hidrologi.

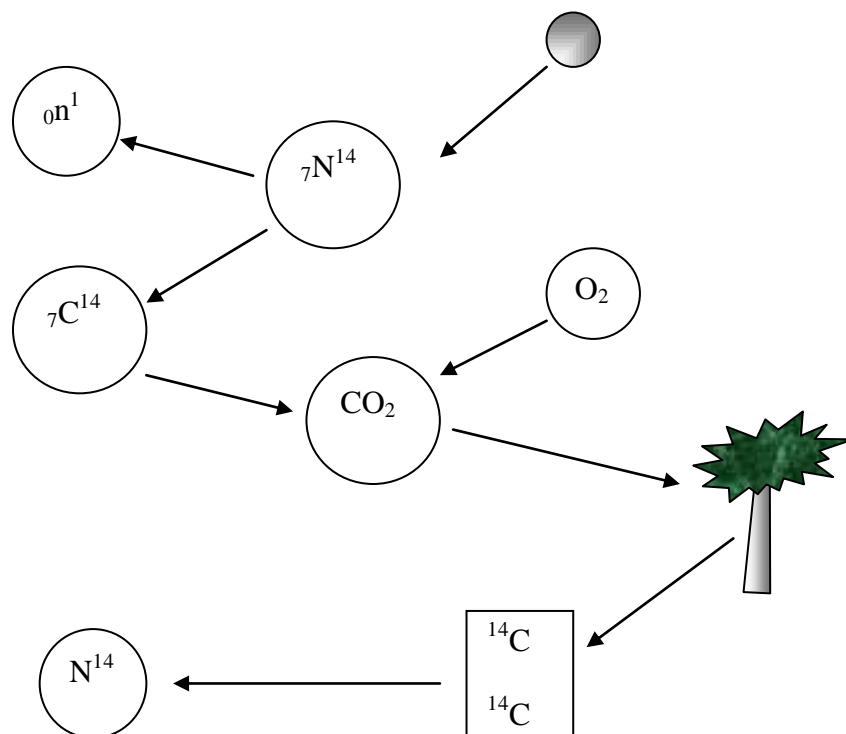
TINJAUAN PUSTAKA

Pembentukan Radioisotop ¹⁴C

Radioisotop ¹⁴C adalah suatu isotop radioaktif dari suatu karbon yang mempunyai waktu paro 5730 tahun dan memancarkan partikel β dengan energi maksimum 156 keV. Radioisotop ¹⁴C ini dibentuk di atmosfer atas melalui pancaran sinar kosmik. Proton yang terdapat di dalam sinar kosmik bergerak menembus galaksi kita, sekitar 10¹⁸ sampai ke bumi setiap detiknya. Ketika sinar itu memasuki bumi, terjadi tumbukan dengan inti atom yang berada pada lintasannya sehingga menimbulkan hujan partikel sekunder. Diantara partikel sekunder ini terdapat neutron, yang masing-masing dapat bereaksi dengan inti nitrogen di dalam atmosfer, membentuk radioisotop ¹⁴C dengan memancarkan proton melalui reaksi [6] :



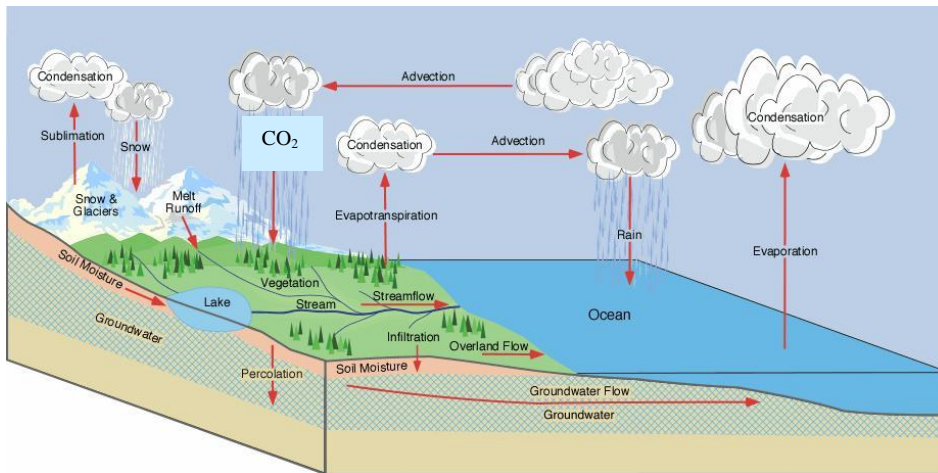
Radioisotop ¹⁴C yang dihasilkan akan bereaksi dengan oksigen di udara membentuk CO₂. Konsentrasi radioisotop ¹⁴C dipertahankan melalui pembentukan atau peluruhan secara berkesinambungan. Melalui proses fotosintesis dan penyerapan oleh akar, molekul CO₂ memasuki jaringan tanaman. Konsentrasi radioisotop ¹⁴C dalam jaringan tanaman dipertahankan tetap melalui penyerapan dan peluruhan secara kontinyu. Demikian pula hewan yang memakannya, mengandung radioisotop ¹⁴C yang relatif tetap. Pada saat tanaman atau hewan itu mati, kesetimbangan akan terhenti dan aktivitas dalam jaringan tanaman atau hewan tersebut akan menurun akibat peluruhan radioaktivitasnya. Jika aktivitas radioisotop ¹⁴C dalam jaringan hidup diketahui, maka aktivitas radioisotop ¹⁴C dalam jaringan yang telah mati dapat digunakan untuk menentukan lamanya waktu setelah kematian. Proses pembentukan radioisotop ¹⁴C dalam jaringan tanaman atau hewan dapat diilustrasikan pada Gambar 1 di bawah ini.



Gambar 1. Pembentukan radioisotop ^{14}C dalam jaringan tanaman atau hewan

(sumber: Gupta, "Radiocarbon Dating Practice" at ANU)

Sedangkan pembentukan CO_2 dalam siklus hidrologi dapat dijelaskan melalui Gambar 2 di bawah ini.



Gambar 2. Pembentukan CO_2 dalam siklus hidrologi
(sumber: Todd, "Groundwater Hydrology")

CO_2 yang terdapat di udara bersama air hujan kemudian masuk ke dalam siklus hidrologi atau turun ke permukaan tanah dan memasuki aliran

air tanah. Pada saat pertama kali jatuh, air tersebut masih memiliki umur modern. Selama perjalanannya menembus lapisan tanah, aktivitas radioisotop ¹⁴C yang terkandung dalam CO₂ terlarut tersebut terus mengalami proses peluruhan sejalan dengan waktu paronya. Semakin jauh perjalanannya, aktivitas radioisotop ¹⁴C semakin menurun sehingga semakin tua umur air tersebut [7].

Penanggalan Radioisotop ¹⁴C

Peluruhan ¹⁴C menghasilkan ¹⁴N stabil dengan memancarkan partikel β negatif melalui persamaan:



dengan energi Q sebesar 156 keV. Menurut Rutherford, kecepatan peluruhan dari inti tidak stabil sebanding dengan jumlah inti atom yang ditinggal pada waktu t tertentu sesuai persamaan berikut [8,9].

$$-dN/dt = N\lambda \quad (1)$$

Setelah diintegrasi, diperoleh:

$$-\ln N = \lambda t + c \quad (2)$$

dengan c konstanta integrasi.

Pada saat t = 0, harga N = N₀ membentuk persamaan (2) menjadi:

$$C = -\ln N_0 \quad (3)$$

Substitusi persamaan (3) ke persamaan (2) menghasilkan:

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (4)$$

dengan N = jumlah inti tidak stabil pada saat t

N₀ = jumlah inti stabil pada saat t = 0

Waktu yang dibutuhkan oleh inti tidak stabil untuk meluruh menjadi setengahnya ($N=1/2N_0$) disebut waktu paro ($T_{1/2}$). Pada saat itu persamaan (4) menjadi:

$$1/2N_0 = N_0e^{-\lambda T_{1/2}} \quad (5)$$

atau

$$T_{1/2} = \ln 2/\lambda \quad (6)$$

Dengan mengetahui nilai waktu paro $T_{1/2}$ dari inti tidak stabil, maka konstanta peluruhan dapat dihitung.

Karena pengukuran jumlah inti dalam sampel tidak pernah diukur secara langsung dan kecepatan peluruhan dN/dt tidak dapat diukur secara absolut, maka radioisotop ^{14}C diukur aktivitasnya seperti penurunan persamaan berikut.

$$c(-dN/dt) = c\lambda N \quad (7)$$

atau

$$A_{SN} = c\lambda N \quad (8)$$

dengan A_{SN} = aktivitas radioisotop ^{14}C (cpm)

N = jumlah inti radioaktif ^{14}C (gram)

λ = konstanta peluruhan radioaktif (1/waktu)

c = koefisien deteksi, besarnya bergantung pada bahan dan jenis detektor serta efisiensi perekam dan bentuk sampel yang diukur.

Dengan mensubstitusikan persamaan (8) ke persamaan (4) diperoleh:

$$A_{SN} = c\lambda N_0e^{-\lambda t} \quad (9)$$

atau

$$A_{SN} = N_{0N}e^{-\lambda t} \quad (10)$$

dengan A_{SN} = aktivitas radioisotop ¹⁴C dalam sampel

A_{ON} = aktivitas radioisotop ¹⁴C standar modern carbon

Berdasarkan persamaan (10) dapat diturunkan:

$$\begin{aligned}
 A_{SN} &= N_{ON}^{-\lambda t} \\
 A_{SN}/A_{ON} &= e^{-\lambda t} \\
 \ln (A_{SN}/A_{ON}) &= \lambda t \\
 t &= (1/\lambda)\ln(A_{SN}/A_{ON}) \tag{11}
 \end{aligned}$$

atau

$$t = \frac{(T_{1/2})}{\ln 2} \ln (A_{SN}/A_{ON}) \tag{12}$$

Waktu paro radioisotop ¹⁴C 5730 tahun sehingga persamaan (12) menjadi:

$$\begin{aligned}
 t &= (5730/0,693)\ln (A_{SN}/A_{ON}) \\
 t &= 8268 \ln (A_{SN}/A_{ON}) \tag{13}
 \end{aligned}$$

Penentuan umur menggunakan radioisotop ¹⁴C melibatkan pula koreksi isotop stabil dari unsur ⁶C¹² dan ⁶C¹³ melalui persamaan berikut ini.

$$\delta^{13}C = \frac{(C^{13}/C^{12})_{sampel} - (C^{13}/C^{12})_{standar}}{(C^{13}/C^{12})_{standar}} \times 1000 \text{ ‰} \tag{14}$$

Nilai koreksi $\delta^{13}C$ ini dimasukkan ke dalam A_{SN} melalui persamaan:

$$A_{SN} = A_S [1-2(\delta^{13}C_S +25)/1000] \tag{15}$$

BAHAN DAN METODE

Bahan Penelitian

Bahan. Bahan yang digunakan untuk mereaksikan sampel karbonat adalah HCl 10% sehingga CO₂ terlepas. Untuk menangkap CO₂ hasil reaksi tersebut digunakan N₂-cair yang memiliki temperatur -170 °C. Untuk menangkap air agar tidak tercampur dengan CO₂, digunakan penjemur air dari bahan campuran dry-ice dan etanol yang menghasilkan temperatur -80 °C. Bahan-bahan lain yang terlibat pada proses sintesis benzena antara lain 18 gram lithium yang digunakan dalam reaksi CO₂ dengan Li sehingga dihasilkan Li₂C₂, 1 liter akuades yang direaksikan dengan Li₂C₂ sehingga dihasilkan C₂H₂ dan katalis Khromium yang digunakan untuk proses trimerisasi dari C₂H₂ menjadi C₆H₆, sedangkan bahan-bahan lain pada absorpsi CO₂ antara lain 12 gram KmnO₄, 250 ml akuades dan gas N₂ untuk eliminasi CO₂ udara.

Bahan untuk pembuatan larutan latar belakang: untuk sintesis benzena digunakan *dead benzena* dan untuk absorpsi CO₂ digunakan CO₂ dari batu gamping. Standar yang digunakan, baik untuk metode sintesis benzena maupun absorpsi CO₂ sama, yaitu SRM-4990 dari *National Bureau Standard USA*.

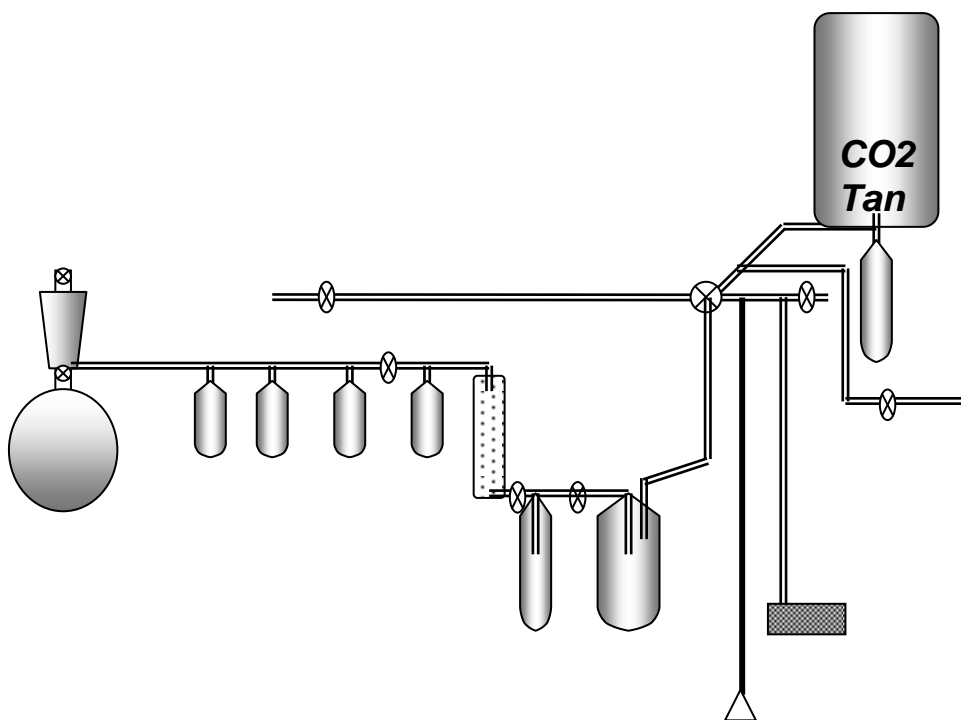
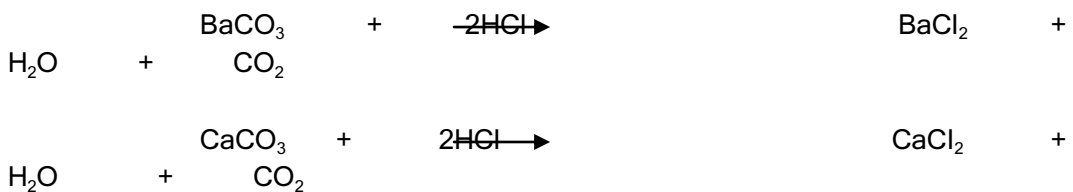
Peralatan. Peralatan yang digunakan antara lain pencacah sintilasi cair Packard 1900TR yang khusus digunakan untuk pencacahan tingkat rendah radioisotop alam pemancar β, alat sintesis benzena, kolom absorpsi, kolom katalis, neraca analitis, vial gelas berkapasitas 7 ml dan 21 ml,

termos vakum, termometer digital, *heat gun*, pipet volumetrik dan labu erlenmeyer.

Metode Penelitian

Sintesis Benzena. Preparasi sampel dengan metode sintesis benzena dilakukan dengan melibatkan beberapa jenis bahan kimia dan dilakukan melalui beberapa tahapan reaksi.

a) Reaksi BaCO₃ atau CaCO₃ dengan HCl 10% pada CO₂-line (Gambar 3) :

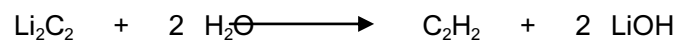
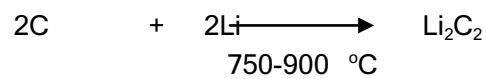
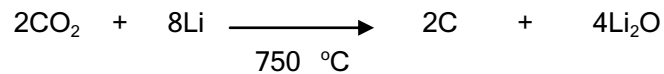


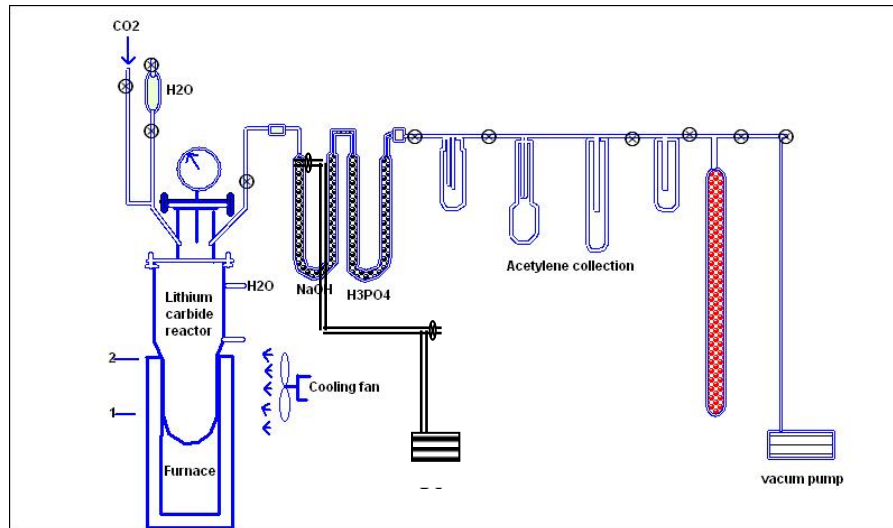
Sampel

Pengumpul CO₂

Gambar 3. Rangkaian alat sintesis benzena pada bagian *CO₂-line*
(sumber: Australian Atomic Energy Commission)

b) Sintesis benzena (Gambar 4):





Gambar 4. Rangkaian alat sintesis benzena pada bagian *Lithium carbide reactor-line*, *acetylene-line* dan *catalyst-line* (sumber: Australian Atomic Energy Commission)



Selanjutnya benzena hasil sintesis ditambahkan sintilator (PPO+POPOP+ toluena) dengan perbandingan 1:4 untuk proses pencacahan.

Absorpsi CO₂. Metode absorpsi CO₂ pada prinsipnya serupa dengan metode sintesis benzena, keduanya bertujuan mencacah β yang dipancarkan oleh radisoisotop ¹⁴C dalam bentuk ¹⁴CO₂ maupun ¹⁴C₆H₆. Perbedaannya terletak pada tahap-tahap reaksi yang dilakukan, metode sintesis benzena prosesnya jauh lebih panjang dan kompleks dibandingkan dengan metode absorpsi CO₂. Dengan metode sintesis benzena, CO₂ yang terbentuk harus dikonversikan lagi menjadi benzena, sedangkan dengan metode absorpsi,

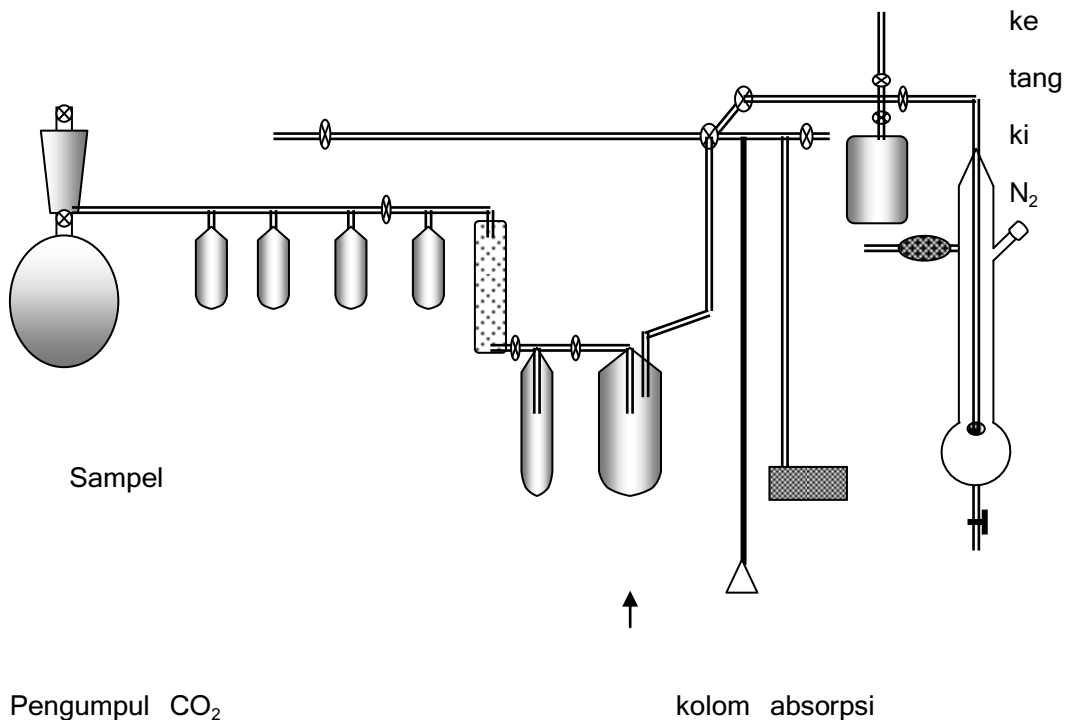
CO₂ yang terbentuk langsung diserap oleh larutan C/P (carbosorb/permafluor-V) [10,11].

Preparasi sampel dengan metode absorpsi CO₂ dilakukan melalui tahapan berikut.

a) Reaksi BaCO₃ atau CaCO₃ pada CO₂-line:



b) Absorpsi CO₂ dengan larutan C/P:



Gambar 5. Rangkaian alat absorpsi CO₂

(sumber: Qureshi, "A Simple Preparatory Procedure for LSC ¹⁴C Dating of Environmental Samples with Ages Younger than 29,000 Years", modifikasi)

Setelah proses absorpsi selesai, larutan yang terbentuk langsung dikururkan ke dalam labu erlenmeyer sambil dialiri gas N₂. Sebanyak 21 ml larutan tersebut diambil dan dituangkan ke dalam vial gelas 21 ml dengan menggunakan pipet volumetrik.

Perhitungan Data Cacahan Metode Sintesis Benzena. Pencacahan dilakukan selama 20 menit dengan 50 kali pengulangan sehingga total waktu tiap sampel 1000 menit. Bila diperlukan pencacahan juga dapat dilakukan 2000 menit, 3000 menit dan 4000 menit. Hasil pencacahan sampel selanjutnya dihitung melalui persamaan-persamaan di bawah ini ^[12].

Cacahan total sampel rata-ratanya (cpm) =

$$C_{s+b} \pm \sigma A_{s+b} = \sum C_{s+b}/n \pm \sqrt{n\sum x^2 - (\sum x)^2/n(n-1)} \quad (16)$$

Cacahan total sampel (cpm) untuk 3,516 gram benzena dan 0,867 gram sintilator dikoreksi menggunakan persamaan:

$$A_{s+b} \pm \sigma A_{s+b} = 3,516/m * C_{s+b} \pm 3,516/m * \sigma A_{s+b} \quad (17)$$

dengan: m = bobot benzena yang diperoleh (gram)

Cacahan bersih sampel dihitung dengan persamaan:

$$A_s \pm \sigma A_s = (A_{s+b} - B) \pm \sqrt{[(\sigma A_{s+b})^2 + (\sigma B)^2]} \quad (18)$$

dengan: B = cacahan latar belakang (cpm)

Perhitungan Data Cacahan Metode Absorpsi CO₂. Radioisotop ¹⁴C yang terkandung dalam ¹⁴CO₂ kemudian dicacah pada pencacah sintilasi cair selama 20 menit 50 kali pengulangan atau 1000 menit. Lamanya

pencacahan dapat diubah bila diperlukan. Hasil pencacahan sampel selanjutnya dihitung melalui persamaan-persamaan di bawah ini.

Cacahan total sampel rata-rata (cpm) = $C_{s+b} \pm \sigma A_{s+b}$, sama seperti persamaan (16) di atas.

Cacahan bersih sampel dihitung dengan persamaan:

$$A_s \pm \sigma A_s = (C_{s+b} - B)/carb \pm \sqrt{[(\sigma C_{s+b})^2 + (\sigma B)^2]/carb} \quad (19)$$

dengan: carb = carbon yang terabsorpsi dalam 21 ml larutan (gram)

Perhitungan Umur. Perhitungan umur, baik dengan metode sintesis benzena maupun absorpsi CO₂ dihitung dengan memasukkan koreksi $\delta^{13}\text{C}$ yang diukur menggunakan Spektrometer Massa. Perhitungan sebenarnya cukup panjang sehingga dibuat dalam program Pascal atau Excel, tetapi secara umum konversi dari hasil cacahan menjadi umur ditentukan menggunakan persamaan berikut.

- Cacahan standar ternormalisasi:

$$A_{ON} = 0,95 A_{OX} [1-2(\delta^{13}C_{OX}+19)/1000] \quad (20)$$

dengan: A_{OX} = cacahan bersih standar (cpm)

$\delta^{13}C_{OX}$ = nilai koreksi ¹³C standar (‰)

- Fraksi modern (f) sampel:

$$f \pm \sigma f = A_s/A_{ON} \pm (A_s/A_{ON}) \sqrt{[(\sigma A_s/A_s)^2 + (\sigma A_{ON}/A_{ON})^2]} \quad (21)$$

- Penyimpangan dari standar (‰):

$$d^{14}C \pm \sigma d^{14}C = (A_s/A_{ON} - 1) * 1000 \pm 1000 * \sigma f \quad (22)$$

- Cacahan sampel ternormalisasi (‰):

$$A_{SN} = A_s [1-2(\delta^{13}C_s + 25)/1000] \quad (23)$$

dengan: A_s = cacahan bersih sampel (cpm)

$$\delta^{13}C_S = \text{nilai koreksi } ^{13}C \text{ sampel (‰)}$$

➤ Penyimpangan setelah normalisasi (‰):

$$D^{14}C \pm \sigma D^{14}C = (A_{SN}/A_{ON} - 1) * 1000 \pm \sigma d^{14}C \quad (24)$$

➤ Persen modern carbon (pmC):

$$pmC \pm \sigma pmC = (100 + D^{14}C/10) \pm \sigma D^{14}C/10 \quad (25)$$

➤ Umur (tahun):

$$\begin{aligned} t &= 8268 \ln (A_{ON}/A_{SN}) \\ &= -8268 \ln (1 + D^{14}C/1000) \end{aligned} \quad (26)$$

dengan kesalahan umur (tak simetrik):

$$+\sigma = -8268 \ln [1 + (D^{14}C - \sigma D^{14}C)/1000] - t \quad (27)$$

$$-\sigma = t + 8268 \ln [1 + (D^{14}C - \sigma D^{14}C)/1000] \quad (28)$$

dengan: $t = \text{umur (tahun)}$

Penentuan umur, baik dengan metode sintesis benzena maupun absorpsi CO₂ masing-masing memiliki batas kemampuan ukur yang berbeda. Perbedaan ini sangat dipengaruhi oleh cacahan latar belakang dan standar serta jenis pencacah sintilasi cair. Berikut ini adalah beberapa parameter yang digunakan untuk menguji kemampuan batas ukur tersebut.

a. Umur maksimum

Secara matematis, di bawah ini dapat dilihat nilai umur maksimum pada beberapa nilai waktu total T pencacahan, yaitu 1000 menit, 2000 menit, 3000 menit dan 4000 menit.

$$\begin{aligned} t_{Mak} &= 8268 \ln [(\sqrt{T}/8)] + 8268 \ln [A_{ON}/\sqrt{B}] \text{ tahun} \quad (29) \\ t_{Mak} (T=1000 \text{ menit}) &= 19.960 \end{aligned}$$

$$t_{Mak} (T=2000 \text{ menit}) = 22.826 + 8268 \ln [A_{ON}/\sqrt{B}] \text{ tahun} \quad (30)$$

$$t_{Mak} (T=3000 \text{ menit}) = 24.502$$

$$t_{Mak} (T=4000 \text{ menit}) = 25.691$$

b. *Aktivitas minimum*

Aktivitas minimum yang dapat terukur dihitung menggunakan persamaan:

$$(A_{SN})_{Min} = 100\sqrt{2/A_{ON}T} \quad pmC \quad (31)$$

c. *Umur minimum*

Umur minimum ditentukan menggunakan persamaan:

$$t_{Min} = -8268 \ln [1 - \sqrt{2/(A_{ON}T)}] \text{ tahun} \quad (32)$$

Berdasarkan konvensi internasional, apabila diperoleh nilai umur berada kurang dari 200 tahun, maka umur tersebut dilaporkan sebagai *modern*.

d. *Aktivitas maksimum*

Aktivitas maksimum dihitung menggunakan persamaan:

$$(A_{SN})_{Mak} = 100[1 - \sqrt{2/(A_{ON}T)}] \quad pmC \quad (33)$$

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penggunaan metode absorpsi CO₂ telah memberikan alternatif dalam analisis sampel radioisotop ¹⁴C. Penjelasan hasil di bawah ini dapat menggambarkan secara lebih rinci mengenai beberapa keuntungan dari penggunaan metode absorpsi CO₂ untuk mendukung penentuan umur sampel karbon dalam beberapa penelitian. Sebagai pembanding dari penelitian ini adalah hasil dari analisis menggunakan metode sintesis benzena. Beberapa

aspek yang dibandingkan meliputi cacahan latar belakang, cacahan standar, aktivitas, batas umur, hasil umur dan biaya bahan serta komponen yang terlibat dalam analisis.

Perbandingan Cacahan Latar Belakang

Pencacahan latar belakang dimaksudkan untuk mengetahui besarnya kontribusi radiasi yang berasal dari “bukan sampel”, tetapi dari lingkungan di sekeliling pencacah sintilasi cair. Vial berisi larutan latar belakang ditempatkan pada awal pencacahan untuk menangkap besarnya akumulasi cacahan latar belakang. Fluktuasi cacahannya lebih dominan dipengaruhi oleh radiasi lingkungan di sekitar alat pencacah ditempatkan. Semua data cacahan sampel dan standar harus dikurangi dengan cacahan latar belakang sehingga diperoleh cacahan bersih.

Metode sintesis benzena. Latar belakang untuk metode sintesis benzena digunakan *dead benzena*, yaitu larutan benzena yang aktivitasnya sudah dianggap meluruh semua atau dianggap hampir tidak mengandung radioaktif ¹⁴C lagi. Sebanyak 3,516 gram *dead benzena* dituangkan ke dalam vial gelas berkapasitas 7 ml dan kemudian ditambahkan 0,867 gram sintilator. Vial berisi larutan latar belakang tersebut kemudian dicacah bersama-sama sampel dan standar pada pencacah sintilasi cair. Data cacahan latar belakang seperti tertera pada tabel 1 (Lampiran) direduksi dengan kesalahan 1 σ . Rata-rata setelah direduksi menghasilkan 13,22 \pm 0,47 cpm. Nilai ini bila dibandingkan dengan cacahan standar latar belakang *uncquenched* untuk kalibrasi hasilnya tidak jauh berbeda, yaitu antara 11,22

cpm hingga 13,97 cpm. Fluktuasi latar belakang sendiri sangat dipengaruhi oleh adanya radiasi lingkungan yang berasal dari sekitarnya. Meskipun sistem pencacah sudah dilengkapi oleh penahan radiasi dari timbal, diletakkan di ruang bawah tanah dan juga adanya fasilitas *high sensitivity count mode* untuk meredam kontribusi latar belakang, akan tetapi kalau lingkungan di sekitarnya terdapat sumber radiasi tinggi, maka upaya tersebut menjadi tidak berarti.

Metode absorpsi CO₂. Batu gamping (CaCO₃) yang berasal dari Bangkalan Madura digunakan untuk mendapatkan sampel latar belakang. Batu gamping tersebut direaksikan dengan HCl 10% sehingga didapat CO₂ yang siap diabsorpsi oleh larutan C/P. Sebanyak 21 ml dari larutan yang terbentuk dimasukkan ke dalam vial gelas berkapasitas 21 ml. Selanjutnya dicacah pada pencacah sintilasi cair dengan hasil seperti tertera di bawah ini.

Rata-rata latar belakang setelah direduksi menghasilkan $20,40 \pm 0,65$ cpm. Sebagai gambaran terhadap hasil di atas, standar latar belakang *unquenched* dalam vial 21 ml dan volume larutannya 15 ml memiliki rentang antara 17,47 - 19,83 cpm. Dari data ini jelas bahwa hasil rata-rata dari sampel latar belakang tersebut tidaklah menyimpang jauh.

Perbandingan Cacahan Standar

Sesuai konvensi internasional, standar yang digunakan untuk konversi cacahan sampel menjadi umur adalah *Oxalic Acid standard* SRM-4990 (Ox_i) atau SRM-4990C (Ox_{ii}) yang berasal dari *National Bureau Standard USA*. *Cacahan bersih* dari data standar ini harus dikalikan dengan faktor 0,95

bila digunakan SRM-4990 dan 0,745 bila digunakan SRM-4990C sebelum digunakan pada perhitungan umur.

Metode sintesis benzena. Standar asam oksalik SRM-4990C dari NBS USA digunakan sebagai standar acuan modern. Preparasi standar dilakukan pada alat sintesis benzena dan recovery benzena. Sebanyak 3,516 gram benzena standar yang dihasilkan ditambahkan 0,867 gram sintilator PPO+POPOP+toluena kemudian dicacah pada pencacah sintilasi cair selama 20 menit 50 kali pengulangan. Data hasil cacahan selengkapnya seperti terlihat di bawah ini. Terlihat bahwa cacahannya berfluktuasi antara 64,00 cpm hingga 71,10 cpm dengan rata-rata $66,85 \pm 1,68$ cpm. Menurut ketentuan internasional, cacahan ini harus direduksi dengan kesalahan satu kali simpangan baku 1σ (3). Hasil reduksinya adalah: $66,95 \pm 0,95$ cpm dan kemudian dikurangi cacahan latar belakang sehingga diperoleh *cacahan bersih-nya* sebesar $53,73 \pm 1,05$ cpm. Setelah itu dikalikan dengan faktor 0,745 sehingga diperoleh cacahan standar ternormalisasi (A_{ON}) yang digunakan dalam konversi umur sampel, yaitu $40,029 \pm 0,784$ cpm.

Metode absorpsi CO₂. Standar yang digunakan dalam pencacahan ini adalah asam oksalik SRM-4990C dari NBS USA sama dengan yang digunakan pada metode sintesis benzena. Di bawah ini adalah data hasil pencacahan dari standar yang dicacah 20 menit 50 kali pengulangan. Terlihat bahwa cacahannya berfluktuasi antara 29,90 cpm hingga 34,15 cpm dengan rata-rata $31,81 \pm 1,13$ cpm. Hasil cacahan setelah direduksi dengan kesalahan simpangan baku 1σ adalah $31,75 \pm 0,74$ cpm. Cacahan bersih

diperoleh sebesar $11,94 \pm 1,01$ cpm setelah dikurangi oleh cacahan latar belakang. Setelah dikalikan dengan faktor 0,745 diperoleh cacahan standar ternormalisasi (A_{ON}) sebesar $8,895 \pm 0,752$ cpm. Bila dibandingkan dengan cacahan standar A_{ON} dari University of Waterloo yang nilainya 8,57 cpm, hasil tersebut relatif sama. Nilai A_{ON} inilah yang kemudian digunakan untuk proses perhitungan umur sampel.

Perbandingan Aktivitas dan Batas Umur

Dengan menggunakan persamaan di atas, kemampuan batas ukur dari masing-masing metode tertera pada Tabel 9 di bawah ini. Terlihat bahwa batas minimum aktivitas yang masih mampu diukur dengan metode benzene 0,31 pmC, nilai ini lebih kecil bila dibandingkan dengan metode absorpsi CO_2 yang nilainya 0,68 pmC. Sedangkan aktivitas maksimum dengan metode sintesis benzene adalah 99,69 pmC, sedikit lebih tinggi dari metode absorpsi CO_2 yang nilainya 99,32 pmC. Demikian pula halnya rentang umur yang bisa ditentukan dengan metode sintesis benzene lebih lebar, yaitu antara 26 tahun hingga 47.533 tahun. Sedangkan dengan metode absorpsi CO_2 rentang umurnya antara 55 tahun hingga 33.310 tahun. Hal ini diakibatkan perbedaan nilai latar belakang dan standar dari kedua metode tersebut. Tetapi yang paling dominan sebenarnya kontribusi latar belakang sebagai akibat tingginya pengaruh radiasi lingkungan di sekitar pencacah sintilasi cair berada.

Tabel 9. Perbandingan batas aktivitas dan umur yang mampu diukur oleh kedua metode

Parameter		Metode sintesis benzena	Metode absorpsi CO ₂
Aktivitas minimum (pmC)	(T=1000 menit)	0,63	1,32
	(T=2000 menit)	0,44	0,93
	(T=3000 menit)	0,36	0,76
	(T=4000 menit)	0,31	0,66
Aktivitas maksimum (pmC)	(T=1000 menit)	99,37	98,67
	(T=2000 menit)	99,55	99,06
	(T=3000 menit)	99,63	99,23
	(T=4000 menit)	99,69	99,32
Umur minimum (tahun)	(T=1000 menit)	51,92	110,48
	(T=2000 menit)	36,67	77,97
	(T=3000 menit)	29,93	63,61
	(T=4000 menit)	25,91	55,06
Umur maksimum (tahun)	(T=1000 menit)	41.802	27.579
	(T=2000 menit)	44.668	30.445
	(T=3000 menit)	46.344	32.121
	(T=4000 menit)	47.533	33.310

Bila dibandingkan dengan data umur maksimum metode benzena dari Australian National University (ANU) yang menghasilkan 43.300 untuk pencacahan 1000 menit dan 48.900 untuk pencacahan 4000 menit, maka hasil umur maksimum yang diperoleh seperti pada Tabel 9 terlihat sedikit lebih rendah. Sedangkan data umur maksimum yang dihasilkan melalui metode absorpsi CO₂ bila dibandingkan dengan hasil dari University of Waterloo, diperoleh 28.700 untuk pencacahan 1000 menit dan 34.300 untuk pencacahan 4000 menit, hasil pada Tabel 9 perbedaannya sekitar 1000 tahun. Perbedaan ini lebih diakibatkan oleh adanya perbedaan sensitivitas dari pencacah sintilasi cair yang digunakan dan kondisi lingkungan. Kedua universitas di atas menggunakan pencacah sintilasi cair Quantulus LKB 1220 *very low level counting* dengan penempatan di bawah tanah dan jauh dari berbagai sumber radiasi, sedangkan di laboratorium hidrologi menggunakan Packard 1900TR *low level counting* yang di sekitarnya terdapat berbagai sumber radiasi, sehingga diperoleh sedikit perbedaan nilai seperti di atas.

Perbandingan Hasil Umur

Pada Tabel 10 di bawah ini disajikan mengenai perbandingan hasil pengukuran ¹⁴C dari beberapa jenis sampel antara metode sintesis benzena dan metode absorpsi CO₂. Dari data Tabel 10 tersebut terlihat bahwa hasil pengukuran umur antara kedua metode tersebut relatif sama. Perbedaannya hanya terletak pada simpangan bakunya saja, pada metode absorpsi CO₂ lebih tinggi daripada metode sintesis benzena. Hal ini disebabkan data pencacahan dari absorpsi CO₂ yang dihasilkan lebih fluktuatif dibandingkan data pencacahan metode sintesis benzena.

Tabel 10. Perbandingan hasil analisis ¹⁴C antara metode sintesis benzena dan absorpsi CO₂.

No.	Jenis Sampel	Metode sintesis benzena		Metode absorpsi CO ₂	
		pmC (%)	Umur (tahun)	pmC (%)	umur (tahun)
1	Stalagmite-1	63,0 ± 1,2	3.780 ± 200	62,0 ± 1,6	3.850 ± 280
2	Stalagmite-2	46,0 ± 0,7	6.320 ± 120	48,0 ± 0,8	5.910 ± 350
3	Air tanah Bdg	25,0 ± 0,6	11.100 ± 90	25,0 ± 1,8	11.250 ± 640
4	Air tanah P3TIR	41,1 ± 1,2	6.097 ± 200	42,1 ± 1,7	5.897 ± 530
5	PDAM Bangkalan	Modern	Modern	Modern	Modern

Perbandingan Biaya Bahan/Komponen

Tabel 11 di bawah ini adalah perbandingan biaya bahan analisis antara metode sintesis benzena dengan metode absorpsi CO₂ untuk satu sampel.

Tabel 11. Perbandingan biaya bahan antara metode sintesis benzena dan absorpsi CO₂

Nama bahan	Sintesis benzena		Absorpsi CO ₂	
	Jumlah	Biaya (Rp)	Jumlah	Biaya (Rp)
HCl atau H ₃ PO ₄	450 ml	90.000	225 ml	45.000
Dry-ice	5 kg	17.500	1,5 kg	4.250
N ₂ -cair	12 liter	51.000	4 liter	17.000
Lithium batang	18 gram	540.000	-	-
Aceton/etanol	2,5 liter	500.000	1 liter	200.000
Carbosorb	-	-	15 ml	30.000
Toluena	-	-	5 ml	1.000
Vial	1 bh	5.000	1 bh	10.000

Jumlah Biaya	1.203.500	307.250
---------------------	-----------	---------

Berdasarkan Tabel 11 tersebut terlihat bahwa biaya bahan kimia untuk metode sintesis benzena jauh lebih tinggi daripada metode absorpsi CO₂. Sekitar Rp 940.000,- atau kira-kira 75 % bisa dihemat bila digunakan metode absorpsi CO₂ untuk satu sampelnya.

Sekali pembelian N₂-cair sebanyak 50 liter dan dry-ice 15 kg, bila digunakan untuk analisis dengan metode sintesis benzena hanya cukup untuk 3 sampel, sedangkan dengan metode absorpsi CO₂ bisa digunakan untuk analisis paling sedikit 12 sampel. Terdapat pengurangan jumlah pompa vakum dari semula 4 unit pada metode sintesis benzena menjadi hanya 1 unit saja pada metode absorpsi CO₂. Harga 1 unit pompa vakum sekitar US \$ 7.200,- atau setara dengan kira-kira Rp 72.000.000,-. Dengan demikian terjadi penghematan biaya komponen sebesar US \$ 21.600,- atau setara dengan kira-kira Rp 216.000.000,-. Sedangkan bahan gas N₂ HP yang harganya sekitar Rp 120.000,-/7 m³ yang digunakan pada metode absorpsi CO₂ pemakaiannya sangat hemat karena dapat bertahan hingga 2 tahun.

KESIMPULAN

Berdasarkan data-data dan pembahasan dapat diambil kesimpulan bahwa penentuan umur dengan metode absorpsi CO₂ jauh lebih sederhana, ekonomis, dan praktis bila dibandingkan dengan metode sintesis benzena. Dengan metode absorpsi CO₂ dapat dianalisis paling sedikit lima sampel sehari; sedangkan apabila digunakan metode sintesis benzena hanya dapat dianalisis satu sampel sehari.

Perbandingan hasil rata-rata umur yang dihasilkan oleh kedua metode secara umum relative sama. Sedangkan jangkauan umur yang masih dapat ditentukan apabila digunakan metode absorpsi 55 tahun hingga 33.310 tahun; sedangkan dengan metode sintesis benzena antara 26 tahun hingga 47.533 tahun.

Penggunaan metode absorpsi CO₂ dapat dijadikan sebagai alternatif penentuan umur sampel karbon disamping menggunakan metode sintesis benzena, khususnya untuk mendukung penelitian hidrologi dalam rangka penentuan umur air tanah.

DAFTAR PUSTAKA

1. GUPTA, SUSHIL, K. and POLACH, H., "Radiocarbon Dating Practice at Australian National University", Handbook, Radiocarbon Laboratory, Research School of Pacific Studies, ANU, Canberra, 1985.
2. QURESHI, R.M., ARAVENA, R.O., FRITZ, P., and DRIMMIE, R., "The CO₂ Absorption Method as Alternative to Benzene Synthesis Method for ¹⁴C Dating", Applied Geochemistry, Vol.4, 625-633, 1989.
3. KUK, L. S., KYU, K. C., JAE, K.Y. and HWAN, B., "Determination of ¹⁴C in Environmental Samples Using CO₂ Absorption Method", J. Korean Assoc. for Radiation Protection, 22 (1), 35-46, 1997.
4. NAIR, A.R., SINHA, U.K., JOSEP, T.B., and RAO, S.M., "Radiocarbon Dating up to 37,000 Years Using CO₂ Absorption Technique", Nuclear Geophysics 9 (3), 263-268, 1995.
5. QURESHI, R.M., ARAVENA, R.O., DRIMMIE, R. and FRITZ, P., "A Simple Preparatory Procedure for LSC ¹⁴C 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. 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.
 7. LAMBROPOULOS, N. and ROBERTSON, S., "Radiocarbon Dating by Direct CO_2 Absorption", *Practical Design*, Australian National University, 98-101, 1993.
 8. TODD, D.K., " *groundwater Hydrology*", Second edition, John Wiley & Sons, New York, 1980.
 9. STANLEY, P. E. and SCOGGINS, B. A., "Liquid Scintillation Counting, Recent Developments", Academic Press, Inc., New York and London, 1974.
 10. POLACH, H., "Evaluation and Status of Liquid Scintillation Counting for Radiocarbon Dating", *Radiocarbon* 29, 1-11, 1987.
 11. LEANEY, E.W., DIGHTON, J.C. and HEREZEG, A.L., "Development in The Direct Absorption of Carbon Dioxide Method for Radiocarbon Analysis", 1st ANZ Meeting on Quaternary Dating, 8th-10th February, Australian National University, Canberra, 1993.
 12. SCHONHOLER, F. and HENRICH, E., "Trace Analysis of Radionuclides by Liquid Scintillation Counting", *Int. Conf. on Analytical Chemistry in Nuclear Technology*, Karlsruhe, June, 1985.

LAMPIRAN

Tabel 1. Data cacahan latar belakang metode sintesis Benzena sebelum direduksi dengan kesalahan 1σ

14,10	13,45	13,75	11,45	12,90
14,02	14,65	12,80	12,65	13,30
13,05	13,20	14,40	11,85	14,35
13,60	11,80	12,40	12,55	13,95
12,20	11,95	12,30	12,75	11,90
13,35	13,10	14,40	13,50	13,80
13,35	13,30	14,95	13,35	12,10
12,25	12,80	12,85	12,25	14,75
13,90	13,65	12,20	12,6	13,40
14,00	12,00	13,20	13,95	13,25

Rata-rata sebelum direduksi: $13,15 \pm 0,86$ cpm

Tabel 2. Data cacahan latar belakang metode sintesis benzena setelah direduksi dengan kesalahan 1σ

13,05	12,80	12,75	13,25
13,60	13,65	13,50	
13,35	13,75	13,35	
13,35	12,80	12,60	
13,90	12,40	13,95	
14,00	12,30	12,90	
13,45	12,85	13,30	
13,20	13,20	13,95	
13,10	12,65	13,80	
13,30	12,55	13,40	

Rata-rata setelah direduksi: $13,22 \pm 0,47$ cpm

Tabel 3. Data cacahan latar belakang metode absorpsi CO₂ sebelum direduksi dengan kesalahan 1σ

18,95	21,55	20,95	19,80	19,70
19,25	19,15	19,95	20,10	20,90
21,45	20,30	20,05	19,65	22,00
19,00	19,35	19,25	21,25	21,05
20,25	22,30	20,50	19,20	18,25
21,75	19,00	19,35	22,45	20,15
22,25	20,50	22,10	21,35	19,95
19,40	19,25	20,50	20,90	19,10
21,80	21,65	19,20	20,85	20,75
22,30	18,75	21,15	19,80	21,35

Rata-rata sebelum direduksi: 20,39 ± 1,12 cpm

Tabel 4. Data cacahan latar belakang metode absorpsi CO₂ setelah direduksi dengan kesalahan 1σ

20,75	19,70	20,95
21,35	20,50	19,95
21,45	20,30	20,05
21,50	19,35	21,25
20,25	21,15	19,65
20,15	21,35	19,35
19,95	20,90	19,80
19,40	20,85	20,10
21,05	19,80	
20,90	20,50	

Rata-rata setelah direduksi: 20,40 ± 0,65 cpm

Tabel 5. Data cacahan standar metode sintesis benzena sebelum direduksi dengan kesalahan 1σ

67,25	68,95	66,25	65,50	66,25
66,70	68,10	67,20	68,10	68,15
65,40	66,75	67,05	63,80	68,10
68,95	66,55	70,00	64,15	64,65
71,10	64,00	66,20	65,30	68,00
68,70	65,25	67,70	66,75	67,10
69,85	65,55	68,25	68,15	66,60
66,15	64,85	68,40	63,85	67,50
64,30	65,00	66,90	65,85	66,70
67,55	68,75	65,15	67,50	67,85

Rata-rata sebelum direduksi: $66,85 \pm 1,68$ cpm

Tabel 6. Data cacahan standar metode sintesis benzena setelah direduksi dengan kesalahan 1σ

67,25	66,25	65,30	66,60
66,70	67,20	66,75	67,50
65,40	67,05	68,15	66,70
66,15	66,20	65,85	67,85
67,55	67,70	67,50	
68,10	68,25	66,25	
66,75	68,40	68,15	
66,55	66,90	68,10	
65,25	65,50	68,00	
65,55	68,10	67,10	

Rata-rata setelah direduksi: $66,95 \pm 0,95$ cpm

Tabel 7. Data cacahan standar metode absorpsi CO₂ sebelum direduksi dengan kesalahan 1 σ

31,20	30,60	32,45	31,70	32,85
30,25	30,95	33,50	32,10	31,90
30,85	33,60	32,80	31,20	30,35
30,50	33,30	33,55	31,60	32,85
31,00	34,15	30,85	33,00	31,90
30,75	30,75	32,90	32,30	30,35
30,70	32,00	31,35	33,10	32,85
31,10	30,25	30,65	32,75	31,85
29,90	32,25	31,25	33,75	32,70
30,30	33,50	31,80	31,25	31,25

Rata-rata sebelum direduksi: 31,81 \pm 1,13 cpm

Tabel 8. Data cacahan standar metode absorpsi CO₂ setelah direduksi dengan kesalahan 1 σ

31,20	32,85	32,45	31,70
30,95	31,85	31,20	32,10
30,85	32,70	32,80	
32,25	31,25	31,60	
31,00	31,25	30,85	
30,75	30,75	32,90	

30,70	32,00	31,35	
31,10	32,85	32,30	
32,85	31,90	31,25	
31,90	32,75	31,80	

Rata-rata setelah direduksi: $31,75 \pm 0,74$ cpm