



Ekstraksi Samarium(III) dan Serium(III) Melalui Pembentukan Kompleks Menggunakan Ligan Etilendiamintetrametilenfosfonat

Anni Anggraeni*, Titin Sofyatin, Retna P. Fauzia, Husein H. Bahti

Departemen Kimia-Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Padjadjaran

*E-mail: anni.anggraeni@unpad.ac.id

Abstrak

Samarium merupakan salah satu unsur tanah jarang yang banyak digunakan sebagai agen pengontras dalam *Magnetic Resonance Imaging* (MRI) dan sebagai analgesik alternatif di bidang kesehatan. Unsur-unsur tanah jarang memiliki sifat fisik dan kimia yang hampir sama sehingga setiap unsur tanah jarang sulit untuk dipisahkan satu sama lain. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pemisahan samarium dari serium dengan metode ekstraksi cair-cair melalui pembentukan kompleks dengan etilendiamintetrametilenfosfonat (EDTMP) sebagai ligan dan dietil eter sebagai pelarut. Optimasi ekstraksi dilakukan melalui seleksi pH ekstraksi dan konsentrasi ligan. Efisiensi ekstraksi dievaluasi dengan spektrofotometer sinar tampak menggunakan *xylenol orange* sebagai zat pewarna. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kondisi optimum ekstraksi Sm-EDTMP dan Ce-EDTMP oleh pelarut dietil eter dicapai pada pH 6,0 dengan efisiensi ekstraksi untuk Sm-EDTMP dan Ce-EDTMP masing-masing sebesar 95% dan 100%. Kondisi optimum ekstraksi campuran dicapai pada pH 7,5 dengan efisiensi ekstraksi untuk Sm-EDTMP sebesar 2% dengan tingkat kecermatan 99,4% dan ketepatan 99,5%. Efisiensi ekstraksi untuk Ce-EDTMP sebesar 95% dengan tingkat kecermatan 98,5% dan ketepatan 99,1%.

Kata kunci : Samarium; Serium; EDTMP; *Xylenol orange*; Ekstraksi cair-cair

Abstract

Samarium is one of rare earth elements widely used as contrast agent in Magnetic Resonance Imaging (MRI) and as an alternative analgesic in medicine. Rare Earth Elements have similar physical and chemical properties, so they are difficult to be separated one from the other. The aim of this research is to study separation of samarium and cerium by liquid extraction method through complex formation by using ethylenediaminetetramethylenephosphonate (EDTMP) as ligand and diethyl ether as solvent. Optimization of extraction was conducted through selecting of extraction pH and concentration of ligand. Evaluation of Efficiency of extraction was conducted by visible spectrophotometer by using xylenol orange as dyes agent. The Result showed that optimum extraction of Sm-EDTMP and Ce-EDTMP using diethyleter solvent were achieved at pH of 6.0, with extraction efficiency are 95% and 100%, respectively. Optimum extraction condition of samarium and cerium mixture were achieved at pH of 7.5, with extraction efficiency for Sm-EDTMP is 2%, accuracy and precision are 99.4% and 99.5%, respectively. Extraction efficiency for Ce-EDTMP is 95% with accuracy and precision are 98.5% and 99.1%, respectively.

Keywords: Samarium, Cerium, EDTMP, Xylenol Orang, Liquid-liquid extraction

1. Pendahuluan

Logam tanah jarang merupakan unsur yang terletak di dalam golongan lantanida dan termasuk tiga unsur tambahan yaitu itrium, torium, dan skandium. Keunikan dari unsur tanah jarang adalah memiliki sifat yang hampir sama antara satu unsur dengan unsur lainnya, baik sifat kimia maupun sifat fisiknya. Unsur tanah jarang mempunyai arti penting sebagai produk yang memiliki nilai ekonomis tinggi dalam bentuk oksida murni, hal ini dikarenakan oksida murni unsur tanah jarang banyak digunakan untuk keperluan industri dengan teknologi tinggi

(Hartati, 1997). Salah satu yang cukup populer adalah penggunaan senyawa kompleks samarium-etilendiamintetrametilenfosfonat (Sm-EDTMP) sebagai alternatif *bone pain palliative agent* di bidang kesehatan.

Mineral sumber unsur tanah jarang yang ada di Indonesia belum banyak diolah dan dimanfaatkan karena penguasaan kita tentang teknologi masih perlu ditingkatkan (Bahti, 2003). Purwani dkk. (2008) sebelumnya telah melakukan penelitian mengenai ekstraksi konsentrat neodimium memakai asam di-2-etil heksil fosfat melalui metode ekstraksi cair-cair dengan konsentrat



Nd(OH)_3 dalam HNO_3 sebagai fasa air dan D_2EHPA dalam karsen sebagai ligan, dengan parameter yang diteliti konsentrasi HNO_3 , konsentrasi umpan, konsentrasi D_2EHP dalam karsen, waktu pengadukan dan kecepatan pengadukan. Ahmayunita (2007) mempelajari kajian reaksi gadolinium (III) dengan ligan di-*n*-butilditiosulfat (DBDTP) dan asam dietilentriamin pentaasetat (DTPA) melalui metode ekstraksi menggunakan pelarut dietil eter dan petroleum eter. Ekstraksi kompleks Gd(III)-DTPA lebih baik dilakukan dengan pelarut dietil eter yang bersifat nonpolar jika dibandingkan dengan pelarut petroleum eter. Hal tersebut dikarenakan pada ekstraksi dengan dietil eter terjadi pergeseran panjang gelombang yang lebih jauh dengan serapan yang lebih tinggi jika dibandingkan ekstraksi dengan petroleum eter.

Untuk menganalisis unsur tanah jarang ini salah satunya dengan menggunakan metode spektrofotometri. Metode ini antara lain, spektrofotometri sinar tampak, spektrofotometri inframerah, dan lain-lain. Namun, pada spektrofotometri untuk menganalisis logam secara langsung kurang mungkin dilakukan, hal ini disebabkan absorpsivitas molar dari logam cukup kecil untuk dideteksi (de Levie, 1997). Untuk dapat dideteksi dengan metode spektrofotometri logam tersebut dikomplekskan menjadi suatu senyawa kompleks yang berasal dari reaksi antara ion logam dan ligan yang sesuai, untuk mendapatkan kompleks yang stabil (Cardwell & Dessaro, 1976). Etilendiamintetrametilenfosfonat digunakan sebagai ligan karena memiliki kestabilan kimia yang baik, memiliki ketahanan korosi yang lebih baik dibandingkan polifosfonat anorganik, memiliki ketahanan terhadap suhu dan dapat berdisosiasi dengan delapan atom positif-negatif sehingga membentuk kompleks khelat dengan banyak logam

Penelitian ini mempelajari tentang pemisahan samarium (III) dari serium (IV) secara ekstraksi cair-cair melalui pembentukan kompleks dengan ligan etilendiamintetrametilenfosfonat menggunakan sampel simulasi dengan konsentrasi samarium (III) dan serium (IV) dibuat menyerupai komposisi dalam mineral monasit. Samarium (III) dipisahkan dari serium (IV) karena komposisi serium pada sampel alam monasit paling tinggi dibandingkan unsur tanah jarang (UTJ) lainnya. Hasil ekstraksi akan dianalisis menggunakan metode spektrofotometri sinar tampak.

2. Metode

Alat dan Bahan

Peralatan ekstraksi cair-cair, pH meter, spektrofotometer *UV-Visible (Ultrospec 3000pro)*.

Bahan Kimia

Asam asetat, asam klorida, asam nitrat, asam sulfat, etilendiamintetrametilenfosfonat, dietileter, hidrogen peroksida, natrium asetat, natrium hidroksida dan *xylenol orange*. Semua bahan kimia berkualitas p.a dari Merck.

Penentuan panjang gelombang serapan maksimum *xylenol orange*

Larutan *xylenol orange* dalam bufer asetat pH 5,8 diukur serapan maksimumnya dengan menggunakan spektrofotometer sinar tampak pada panjang gelombang 400-700 nm. Panjang gelombang yang menunjukkan absorbansi serapan maksimum dicatat sebagai panjang gelombang serapan maksimum *xylenol orange*.

Penentuan stabilitas *xylenol orange*

Larutan *xylenol orange* dalam bufer asetat diukur dengan menggunakan spektrofotometer sinar tampak pada panjang gelombang maksimum *xylenol orange*. Pengukuran dilakukan setiap 10 menit sekali dan diamati perubahan absorbansinya.

Penentuan panjang gelombang serapan maksimum Sm-Xylenol orange dan Ce-Xylenol orange

Larutan samarium 100 ppm ditambahkan *xylenol orange* dengan perbandingan 1:10, diukur dengan menggunakan spektrofotometer sinar tampak pada panjang gelombang 400-700 nm. Panjang gelombang yang menunjukkan absorbansi serapan maksimum dicatat sebagai panjang gelombang serapan maksimum *xylenol orange*. Prosedur yang sama dilakukan untuk larutan serium.

Penentuan stabilitas kompleks samarium-*xylenol orange* dan serium-*xylenol orange*

Larutan stok samarium dicampurkan dengan larutan *xylenol orange* dengan perbandingan logam:*xylenol orange* (1:10). Larutan diukur dengan menggunakan spektrofotometer sinar tampak pada panjang gelombang maksimum samarium. Pengukuran dilakukan setiap 10 menit sekali dan diamati perubahan absorbansinya. Prosedur yang sama dilakukan untuk kompleks serium-*xylenol orange* dan kompleks campuran (samarium-serium)-*xylenol orange*.

Pembuatan kurva baku samarium (III)

Kurva baku samarium (III) dibuat dengan lima variasi konsentrasi, yaitu konsentrasi 5 ppm; 7,5 ppm; 10 ppm; 12,5 ppm dan 15 ppm. Terhadap masing-masing 0,5 mL larutan standar ditambahkan dengan 5 mL *xylenol orange* 100 ppm dan diencerkan sampai 10 mL. Setelah larutan didiamkan selama 3 menit. Larutan diukur serapannya dengan spektrofotometer sinar tampak

pada panjang gelombang serapan maksimum samarium.

Pembuatan kurva baku serum (IV)

Kurva kalibrasi serum (IV) dibuat dengan lima variasi konsentrasi. Larutan stok serum 1000 ppm diencerkan menjadi 5 larutan baku serum (IV) dengan konsentrasi 1 ppm; 2 ppm; 3 ppm; 4 ppm dan 5 ppm. Selanjutnya pengukuran masing-masing larutan standar dilakukan sama seperti prosedur pembuatan kurva baku samarium, pengukuran menggunakan serapan maksimum Cerium-xylenol orange

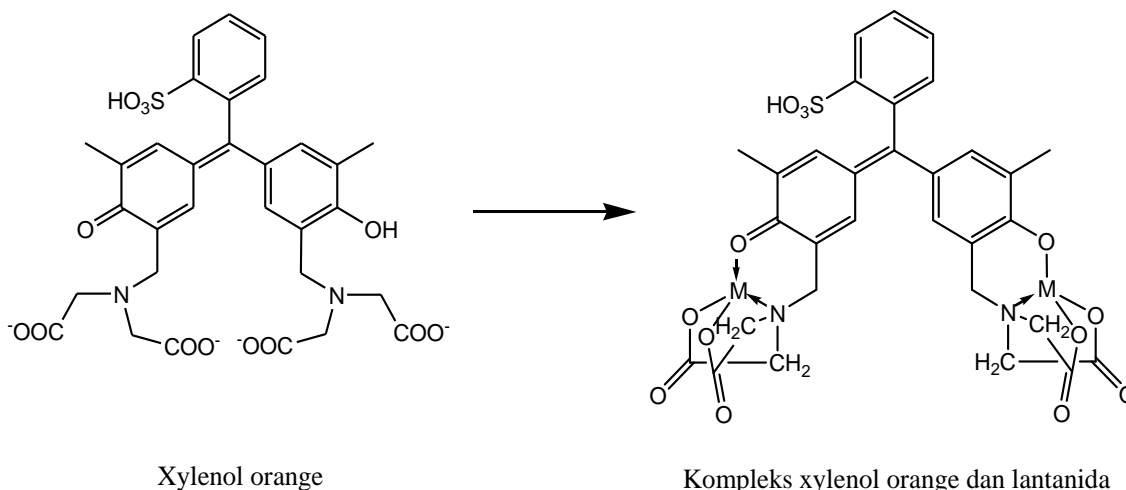
Ekstraksi Samarium dan Cerium

Sebanyak 100 mL larutan sampel campuran samarium dan serum dipipet kemudian dimasukkan dalam gelas kimia dan diatur pH ekstraksi dengan penambahan larutan natrium hidroksida 5 M hingga pH 5,0. Larutan ditambahkan 20 mL bufer

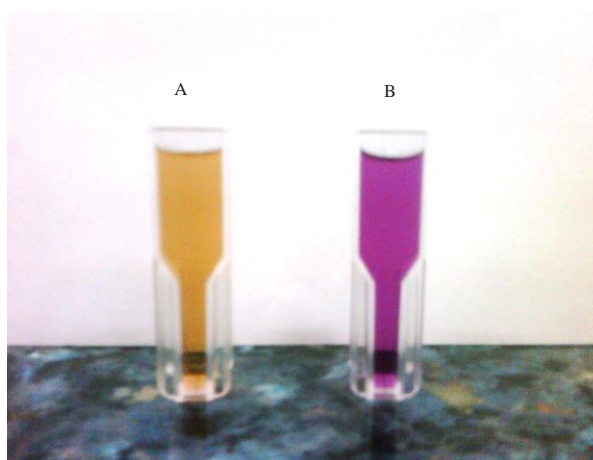
asetat pH 5,0 sambil larutan diaduk. Kemudian kedalamnya ditambahkan 100 mL ligan EDTMP dengan perbandingan mol logam:mol ligan (1:1). Sebanyak 100 mL larutan dipipet dan dimasukkan dalam corong pisah, lalu diekstraksi dengan 4 x 25 mL dietil eter selama masing-masing 15 menit. Fasa air dan fasa organik yang terbentuk dipisahkan. Larutan sebelum ekstraksi dan fasa air diukur dengan spektrofotometer sinar tampak. Prosedur yang sama dilakukan untuk pH ekstraksi 5,5; 6; 6,5; 7 dan 7,5, dan variasi perbandingan mol logam:mol Ligan pada 1:1, dan 1:2.

3. Hasil Dan Pembahasan

Perubahan warna xylenol orange menjadi warna ungu mengindikasikan terbentuknya senyawa kompleks Sm-Xylenol Orange atau Ce-Xylenol Orange, seperti reaksi pada Gambar 1, dan perubahan warna pada Gambar 2.



Gambar 1. Reaksi antara lantanida dan xylenol orange



Gambar 2. Perubahan warna *xylenol orange* sebelum dan sesudah penambahan campuran samarium dan serum. A: *Xylenol orange* dan B: *Xylenol orange* sesudah ditambah campuran samarium dan serum (1:10)

Untuk menentukan panjang gelombang serapan maksimum Sm-EDTMP dilakukan dengan menambahkan samarium(III) pada berbagai konsentrasi ke dalam larutan xylene orange intensitas serapannya diukur. Pada panjang gelombang 435 nm Absorban menurun dengan bertambahnya konsentrasi samarium, sedangkan intensitas pada panjang gelombang 577 nm meningkat dengan bertambahnya konsentrasi samarium. Hal ini menunjukkan bahwa pada panjang gelombang 435 nm terjadi efek hipokrom yaitu efek yang menyebabkan penurunan intensitas serapan diakibatkan oleh penurunan konsentrasi *xylene orange* yang tidak terikat dengan samarium(III). Pada panjang gelombang 577 nm menunjukkan adanya efek hiperkromik yaitu efek yang menyebabkan kenaikan intensitas serapan yang disebabkan oleh bertambahnya konsentrasi *xylene orange* yang terikat dengan samarium, seperti pada Gambar 3.

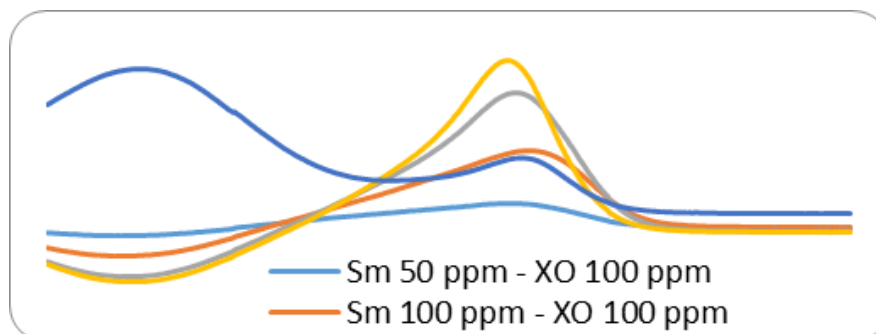
Evaluasi stabilitas kompleks samarium, serium dan campurannya dengan *xylene orange* dilakukan dengan mengukur serapannya menggunakan spektrofotometer sinar tampak pada panjang gelombang serapan maksimum masing-masing logam. Gambar 5 menunjukkan kurva kestabilan kompleks samarium, serium dan campurannya dengan *xylene orange* yang ditandai dengan perubahan absorbansi yang tidak signifikan sehingga disimpulkan bahwa *xylene orange* stabil terhadap UTJ tunggal maupun campurannya. Kurva stabilitas samarium, serium dan campurannya dengan *xylene orange*, mulai dari 10 menit sampai 70 menit.

Keberhasilan ekstraksi dilakukan dengan mengukur konsentrasi Samarium maupun Cerium bebas pada sampel sebelum ekstraksi dan sesudah ekstraksi (fasa air) dengan spektrofotometer sinar tampak pada panjang gelombang maksimum samarium yaitu 580 nm, dan 511 nm untuk Cerium. Hasil efisiensi

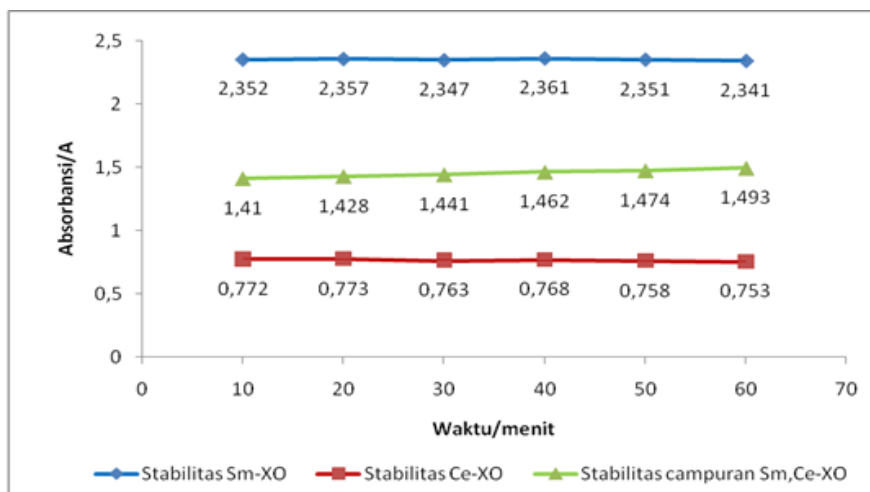
ekstraksi dinyatakan dalam bentuk kurva pada Gambar 5.

Samarium dan serium dapat terpisahkan optimum apabila salah satu logam terkomplekskan tinggi di pH tertentu sedangkan logam yang lain terkomplekskan rendah pada pH tersebut. Berdasarkan Gambar 6 dapat dilihat bahwa pada pH 7,5 kompleks Sm-EDTMP yang terbentuk di fasa organik hanya 1,70 ppm dengan efisiensi ekstraksi 2% sedangkan kompleks Ce-EDTMP yang terbentuk di fasa organik sebanyak 381,74 ppm dengan efisiensi ekstraksi 95%. Samarium(III) banyak terdapat di fasa air sebanyak 79,58 ppm sedangkan Ce-EDTMP banyak terdapat di fasa organik. Selain itu, samarium(III) dapat dipisahkan dari serium(IV) dilihat dari nilai koefisien distribusi pada pH optimum 7,5 yaitu sebesar 0,02 untuk Sm dan 20,91 untuk Ce sehingga faktor pisah yang didapat sebesar $0,96 \times 10^{-3}$. Dengan demikian, kondisi optimum untuk pemisahan samarium dalam sampel campuran samarium(III) dan serium(IV) yaitu pada pH 7,5 dengan perbandingan mol logam : ligan (1:1).

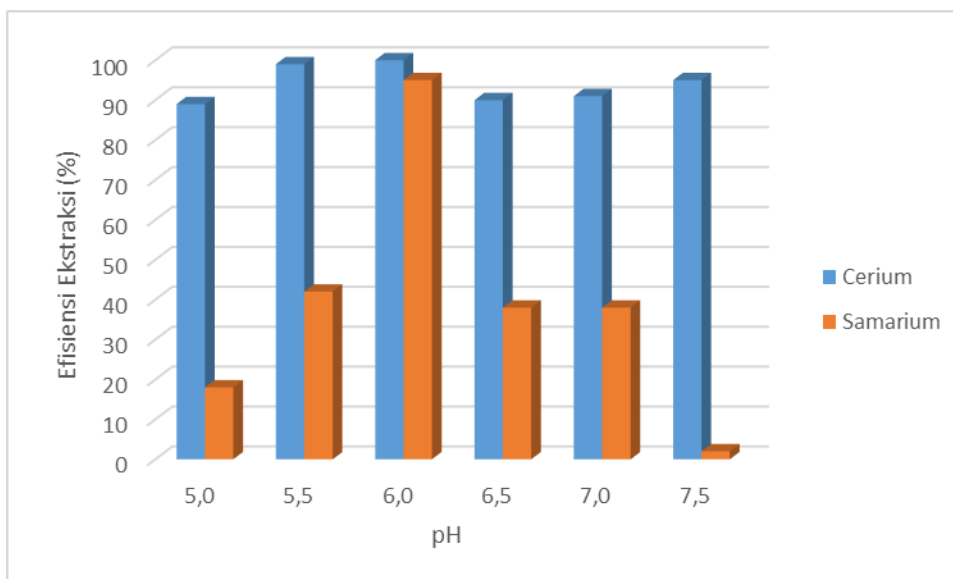
Penentuan parameter analitik memberikan hasil: Berdasarkan hasil pengukuran dan perhitungan diperoleh kecermatan untuk samarium(III) sebesar 99,4% dan ketepatan sebesar 99,5% sedangkan kecermatan untuk serium(IV) sebesar 98,5% dan ketepatan sebesar 99,1%. Hal ini menunjukkan bahwa metode spektrofotometri sinar tampak dalam penentuan samarium(III) dan serium(IV) bebas cukup cermat dan tepat sehingga dapat digunakan untuk penentuan samarium(III) dan serium(IV) bebas pada larutan sampel. Berdasarkan perhitungan untuk penentuan batas deteksi, diperoleh batas deteksi untuk samarium(III) sebesar 0,29 ppm dan batas kuantitasi sebesar 0,95 ppm sedangkan batas deteksi untuk serium(IV) sebesar 2,42 ppm dan batas kuantitasi sebesar 8,07 ppm.



Gambar 3. Spektrum sinar tampak larutan samarium pada beberapa konsentrasi dengan penambahan xylene orange 100 ppm (1:10)



Gambar 4. Stabilitas kompleks Sm, Ce dan campuran (Sm-Ce) dengan *xylene orange* yang diukur pada suhu ruang (25°C)



Gambar 6. Efisiensi ekstraksi Ce – EDTMP dan Sm-EDTMP pada variasi pH

4. Kesimpulan

Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa pada panjang gelombang 435 nm terjadi efek hipokrom yaitu efek yang menyebabkan penurunan intensitas serapan Samarium (III) dapat dipisahkan dari serium (IV) secara ekstraksi melalui pembentukan kompleks dengan etilendiamintetrametilenfosfonat dengan nilai faktor pisah (α) sebesar $0,96 \times 10^{-3}$.

Kondisi optimum pada pembentukan kompleks Sm-EDTMP dan Ce-EDTMP dicapai pada pH 6,0 dengan perbandingan logam:ligan (1:1) dengan efisiensi ekstraksi masing-masing sebesar 95% dan 100%. Kondisi optimum ekstraksi campuran dicapai pada pH 7,5 dengan perbandingan logam : ligan (1:1), efisiensi ekstraksi Sm-EDTMP sebesar 2% dengan tingkat kecermatan 99,4% dan ketepatan 99,5%. Efisiensi ekstraksi Ce-EDTMP

sebesar 95% dengan tingkat kecermatan 98,5% dan ketepatan 99,1%.

Ucapan Terimakasih

Terimakasih kami ucapkan kepada Verawaty, S.Si yang telah membantu pelaksanaan penelitian ini.

Daftar Pustaka

Bahti, H.H. 2003. Ekstraksi Logam-Logam Tanah Jarang dari Mineral-Mineralnya Serta Pemisahannya Menggunakan Kromatografi Cair dan Teknik Membran Cair Berpendukung, Melalui Pembentukan Senyawa Kompleks dengan Organofosfat dan Dibutilditiokarbamat. *Laporan Riset Unggulan Terpadu IX Bidang Kelautan dan*



- Kerdigantaraan*. Universitas Padjadjaran. Bandung.
- Cardwell, T.J & Dessarro, D.J. 1976. Gas Chromatography of Some Volatile Metal Diethyidithiocarbamates. *Analytica Chimica Acta*, 85, 415-519.
- Christie, T., B. Braithwaite & A. Tulloch. 1998. Rare Earth and Related Elements. *Mineral Commodity Report*, 17.
- Morais, C.A & Ciminelli, V.S.T. 2004. *Process development for the recovery of high-grade lanthanum by solvent extraction*. Cidade Universitaria, 30123-970. Brazil.
- Purwani, M.V., Suyanti & Muhadi A.W. 2008. *Ekstraksi Konsentrat Neodimium memakai Asam Di-2-Etil heksil fosfat*. Pusat Teknologi Akselerator dan Proses Bahan-BATAN. Yogyakarta.
- de Levie, R.. 1997. *Principles of Quantitative Chemical Analysis*. Mc.Graw Hill Book Co. Singapore.