

Analisis Pengukuran Logam Cu, Fe, Mn, dan Pb pada Variasi Preparasi pH dan Suhu Larutan

Ahmad Zakaria¹, Aynuddin Aynuddin^{1*}, Witri Djamasari²

¹Program Studi Pengolahan Limbah Industri, Politeknik AKA Bogor

²Program Studi Penjaminan Mutu Industri Pangan, Politeknik AKA Bogor
Jl. Pangeran Sogiri No.283, Tanah Baru, Bogor Utara, Kota Bogor, Jawa Barat 16154

*Email : aan-aynuddin@kemenperin.go.id

(Received : 6 November 2021; Accepted: 22 Desember 2021; Published: 22 Desember 2021)

Abstrak

Teknik preparasi sampel memainkan peran penting dalam tujuan analisis. Teknik preparasi sampel logam berat menggunakan SSA-Nyala umumnya dengan penambahan asam pekat seperti asam nitrat (HNO_3), asam klorida (HCl), asam sulfat (H_2SO_4), asam perklorat (HClO_4), atau campurannya. Meskipun HNO_3 telah diterima dan digunakan sebagai pelarut logam berat untuk mengatur pH di bawah 2, tetapi tidak banyak makalah atau laporan penelitian yang mengeksplorasi suhu atau kondisi pH alternatif dalam analisis sampel logam berat. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui suhu dan pH optimum dalam analisis logam Cu, Fe, Pb, dan Mn. Penelitian dilakukan pada variasi pH <1; 1; 2; dan 3 serta variasi suhu pada 15; 25; dan 35 °C. Hasil pengukuran kemudian dianalisis linieritas, sensitivitas, dan deviasinya. Data menunjukkan bahwa secara umum tidak ada perbedaan yang signifikan antara pengkondisian suhu dan pH larutan baik rendah dan tinggi. Hal ini menunjukkan bahwa tidak perlu menggunakan HNO_3 berlebihan dalam preparasi sampel. Penelitian lebih lanjut diperlukan untuk mensimulasikan teknik preparasi pada spesies logam berat yang berbeda.

Kata kunci: Logam Berat; SSA-Nyala; pH; Suhu

Abstract

Sample preparation technique plays a significant role in analytical purposes. The preparation techniques of heavy metal samples using Flame-AAS are generally by addition of concentrated acids such as nitric acid (HNO_3), hydrochloric acid (HCl), sulfuric acid (H_2SO_4), perchloric acid (HClO_4), or the mixture of them. HNO_3 has been accepted and used as a heavy metals diluent to set the pH to below 2, but there are not many papers or study reports which explore alternative temperature or pH conditions in the analysis of heavy metal samples. The purpose of this study was to determine the optimum temperature and pH in the analysis of Cu, Fe, Pb, and Mn metal. The research was conducted by varying pH (<1; 1; 2; 3) and temperature (15; 25; dan 35 °C). The measurement results were then analyzed for linearity, sensitivity, and deviation. The data showed that there was generally no significant difference between high and low temperature as well as low and high concentrations of HNO_3 . This indicates that there was no need to use excessive HNO_3 in sample preparation. Further researches are needed to simulate the preparation technique on different heavy metal species.

Keywords: Heavy Metals; Flame-AAS; pH; Temperature

PENDAHULUAN

Penggunaan prosedur yang sesuai merupakan hal penting dalam mempersiapkan suatu contoh. Prosedur yang paling umum dalam persiapan contoh logam berat adalah menggunakan penambahan asam pekat seperti asam nitrat (HNO_3), asam klorida (HCl), asam sulfat (H_2SO_4), asam perklorat (HClO_4), atau campurannya. Penambahan asam tidak hanya berfungsi sebagai pelarut tetapi juga untuk menghilangkan kontaminan di dalam contoh.

Asam nitrat sangat cocok untuk digunakan pada analisis contoh air dan air limbah (Baird et al, 2017). Prosedur persiapan analisis logam berat menggunakan SSA-Nyala dibagi menjadi 2, yaitu persiapan sampel/contoh dan persiapan larutan standar. Kedua persiapan tersebut menurut Standar Nasional Indonesia (SNI) 6989 tentang analisis contoh logam berat dalam air secara SSA-Nyala, menggunakan HNO_3 sebagai larutan pengencer untuk mengkondisikan pH agar kurang dari 2, sehingga kelarutan logam akan sangat baik.

Tabel 1. Perbandingan Larutan Kerja pada Analisis Logam Berat Berdasarkan SNI 6989 tahun 2009

Unsur	Larutan Kerja
Fe	HNO ₃ 0.05 N
Mn	HNO ₃ 0.01 N
Cu	HNO ₃ 0.01 N
Pb	HNO ₃ 0.01 N

Kelarutan logam dalam larutan selain dipengaruhi oleh pH, juga dipengaruhi oleh suhu dari larutan pada saat aspirasi ke SSA-Nyala. Suhu larutan yang rendah secara teoritis akan meningkatkan viskositas larutan sehingga kelarutan akan turun (GBC. 2011). Berdasarkan hal tersebut, maka pengkondisian sampel ataupun larutan standar sangat penting agar pembacaan atau respon yang terbaca pada SSA-Nyala dapat optimal.

Studi yang mengeksplorasi kondisi suhu maupun pH alternatif yang dapat digunakan dalam menganalisis logam berat menggunakan SSA-Nyala belum banyak dijumpai. SNI yang banyak diadopsi masih menggunakan larutan dengan variasi seperti pada Tabel 1, tanpa mendeskripsikan kondisi suhu sampel ataupun larutan standar yang dibuat. Berdasarkan hal tersebut penelitian ini dibuat dengan tujuan: (1) mengeksplorasi kondisi pH dan suhu yang dapat digunakan pada analisis beberapa logam berat (Cu, Fe, Pb, dan Mn), (2) Mengetahui bagaimana respon SSA-Nyala terhadap berbagai kondisi pH dan suhu pengukuran.

METODE DAN BAHAN

Alat dan Bahan

Penelitian dilakukan pada skala laboratorium. Laboratorium yang digunakan adalah Laboratorium Lingkungan, Politeknik AKA Bogor, Jawa Barat. Penelitian dilakukan dengan menggunakan alat antara lain SSA-Nyala Shimadzu 6600, *waterbath*, labu takar, beaker glass, pipet volumetrik, corong, kertas saring, pH meter, dan botol semprot. Sementara itu bahan yang digunakan antara lain akuades, akuabides, Cu(NO₃)₂ p.a, Ferro amonium sulfat p.a, Pb(NO₃)₂ p.a, Mn(Cl)₂, dan larutan HNO₃ pekat.

Tahapan Penelitian

Penelitian dibuat dengan membandingkan respon alat/instrumen SSA-Nyala terhadap larutan deret standar logam berat. Logam berat yang diukur yaitu Cu, Fe, Pb, dan Mn masing-masing dibuat deretnya dengan variasi pengenceran tertentu. Ada dua variabel yang ingin diuji responnya pada penelitian ini: konsentrasi HNO₃ dan suhu larutan. Deret standar setiap unsur dibuat variasi konsentrasi asam sebagai pengencer. Variasi konsentrasi HNO₃ yang digunakan yaitu 0,001 (pH 3); 0,01 (pH 2); 0,1 (pH 1); dan 0,5 N (pH <1). Sementara itu variasi suhu yang digunakan yaitu 15; 25; dan 35 °C. Alasan pemilihan suhu tersebut yaitu 15 °C mewakili kondisi dingin penyimpanan,

25 °C mewakili suhu ruang, dan 35 °C mewakili jika dilakukan pemanasan terlebih dahulu.

Prosedur yang dijalankan dalam percobaan mengikuti metode pengukuran logam pada air dan air limbah (SNI 06-6989), yaitu: (1) pembuatan larutan pengencer HNO₃, (2) pembuatan larutan induk, (3) pembuatan larutan baku, (4) pembuatan larutan kerja, dan (5) pengukuran dengan SSA sesuai panjang gelombang masing-masing unsur.

Analisis Data

Data respons alat diambil secara duplo. Analisis data menggunakan *software* pengolahan data RStudio versi 3.6.1. Data yang direkam dianalisis *relative percent difference* (%RPD), linearitas, sensitivitas (S), dan deviasinya terhadap konsentrasi. Perhitungan %RPD menggunakan persamaan (1), sementara perhitungan linieritas menggunakan program komputer dalam menghitung *slope*, *intercept*, dan koefisien regresi.

$$\%RPD = \left| \frac{a-b}{(a+b)/2} \right| \times 100 \% \quad (1)$$

$$S = 0,0044 \left(\frac{C1}{A1} \right) \quad (2)$$

Keterangan:

a adalah hasil pengukuran

b adalah hasil pengukuran duplikat

CI adalah nilai konsentrasi larutan

A1 adalah nilai absorbansi rata-rata

Sensitivitas dihitung dengan metode aproksimasi dengan mengacu pada persamaan (2). Deviasi hasil pengukuran dihitung berdasarkan selisih antara nilai konsentrasi hasil perhitungan dengan nilai sebenarnya. Data tersebut kemudian diplotkan ke dalam *boxplot* untuk mendapatkan gambaran pengaruh HNO₃ terhadap respons alat.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil Penelitian

Penelitian dilaksanakan dengan melihat respon SSA-Nyala terhadap larutan deret standar logam berat Cu, Fe, Pb, dan Mn, masing-masing dengan variasi pelarut HNO₃ 0,001 (pH 3); 0,01 (pH 2); 0,1 (pH 1); dan 0,5 N (pH <1). Konsentrasi deret kerja dibuat sesuai standar SNI untuk masing-masing logam.

%RPD

Pengukuran logam pada masing-masing konsentrasi pelarut HNO₃ dilakukan secara duplo. Nilai *relative percent different* (RPD) dinyatakan dalam persen. Nilai tersebut diperoleh dengan membandingkan hasil pengukuran dengan duplikatnya. Nilai %RPD dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Persen RPD Pengukuran Logam

Unsur	HNO ₃ (N)	%RPD	Suhu	%RPD
Cu	0.001	1.57	15 °C	2.37
	0.01	2.03	25 °C	2.41
	0.1	3.73	35 °C	2.82
	0.5	3.17		
Fe	0.001	5.23	15 °C	4.05
	0.01	3.53	25 °C	2.75
	0.1	3.82	35 °C	2.89
	0.5	5.72		
Pb	0.001	4.64	15 °C	2.89
	0.01	1.68	25 °C	3.15
	0.1	2.50	35 °C	3.29
	0.5	2.04		
Mn	0.001	1.60	15 °C	3.36
	0.01	1.67	25 °C	2.31
	0.1	6.15	35 °C	2.38
	0.5	5.74		

Linearitas

Linearitas menunjukkan sifat hubungan antar variabel, artinya setiap perubahan pada variabel akan diikuti oleh perubahan variabel lainnya. Sifat hubungan tersebut dapat berupa kurva linier, kuadratik, logaritmik, ataupun yang lainnya. Linearitas pada penelitian yang dilakukan menunjukkan hubungan antara variabel konsentrasi logam yang diukur terhadap respon instrumen yang dinyatakan dalam nilai absorbansi. Berdasarkan hasil percobaan didapatkan bahwa semua sampel yang diukur memiliki kecenderungan linier dengan nilai $r \geq 0.995$.

Tabel 3. Sensitivitas Pengukuran Logam

Unsur	HNO ₃ (N)	S(ppm)	Suhu	S (ppm)
Cu	0.001	0.0175	15 °C	0.0381
	0.01	0.0335	25 °C	0.0008
	0.1	0.0312	35 °C	0.0208
	0.5	0.0421		
Fe	0.001	0.1981	15 °C	0.1228
	0.01	0.2050	25 °C	0.4030
	0.1	0.2077	35 °C	0.6800
	0.5	0.2125		
Pb	0.001	0.3857	15 °C	0.2355
	0.01	0.3587	25 °C	0.2204
	0.1	0.2917	35 °C	0.2058
	0.5	0.2457		
Mn	0.001	0.0258	15 °C	0.1012
	0.01	0.0430	25 °C	0.1098
	0.1	0.0496	35 °C	0.0354
	0.5	0.0332		

Sensitivitas

Sensitivitas pengukuran logam dari SSA-Nyala dapat dideskripsikan sebagai konsentrasi logam yang menghasilkan absorpsi sebesar 1% ($\pm 0,0044$ abs). Sensitivitas/kepekaan respon instrumen per unit konsentrasi analit. Semakin besar nilai

kepekaan maka semakin kurang sensitive suatu alat terhadap analit. Penentuan sensitivitas dapat dilakukan dengan membandingkan *slope* dari data dengan *slope* standar dari instrumen, atau dapat menggunakan metode aproksimasi. Nilai sensitivitas dari masing-masing elemen logam berat yang diukur dapat dilihat pada Tabel 3.

Pembahasan

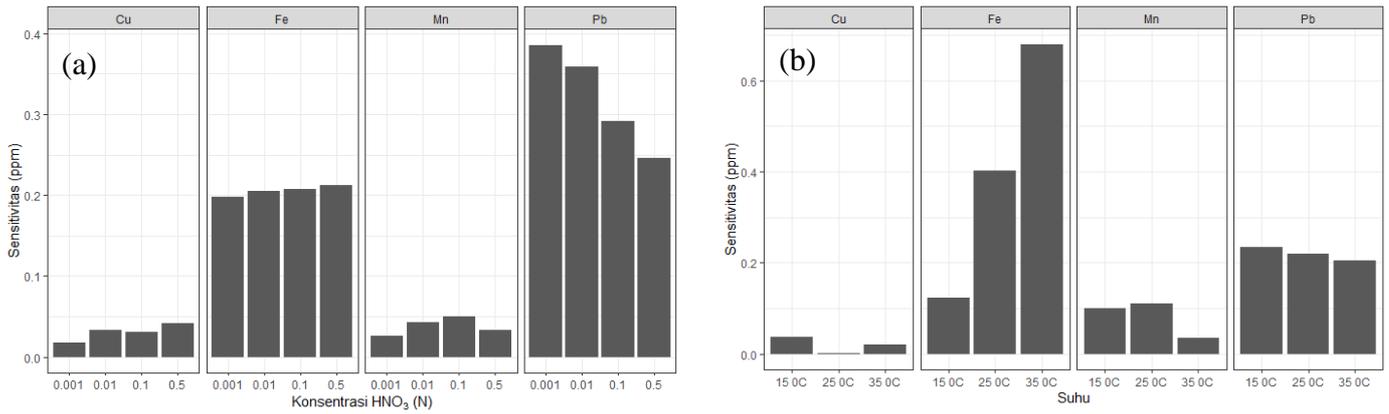
Asam nitrat ditambahkan pada contoh secara teoritis dilakukan karena dua alasan. Pertama, untuk menurunkan pH < 2 sehingga pengendapan, adsorpsi ke dinding wadah, dan degradasi oleh mikrobia dapat diminimalisasi. Meskipun hampir semua jenis asam dapat digunakan, HNO₃ lebih dipilih karena sifatnya yang mudah melarutkan logam dan mengubah ion logam menjadi garam nitrat yang sangat mudah larut dibandingkan garam lainnya. Alasan kedua adalah sifat oksidator asam nitrat yang cukup kuat sehingga digunakan untuk proses destruksi sampel sebagai langkah proses preparasi yang dibutuhkan sebelum dilakukan pengukuran dengan SSA.

Berdasarkan hasil pengukuran (Tabel 1) didapat nilai %RPD dari masing-masing elemen yang diukur berkisar antara 1.57-6.15%. Standar %RPD berdasarkan SNI 6989.4:2009 adalah $\leq 10\%$. Hasil pengukuran mengindikasikan bahwa tidak ada perbedaan antara pengukuran satu dengan yang lainnya.

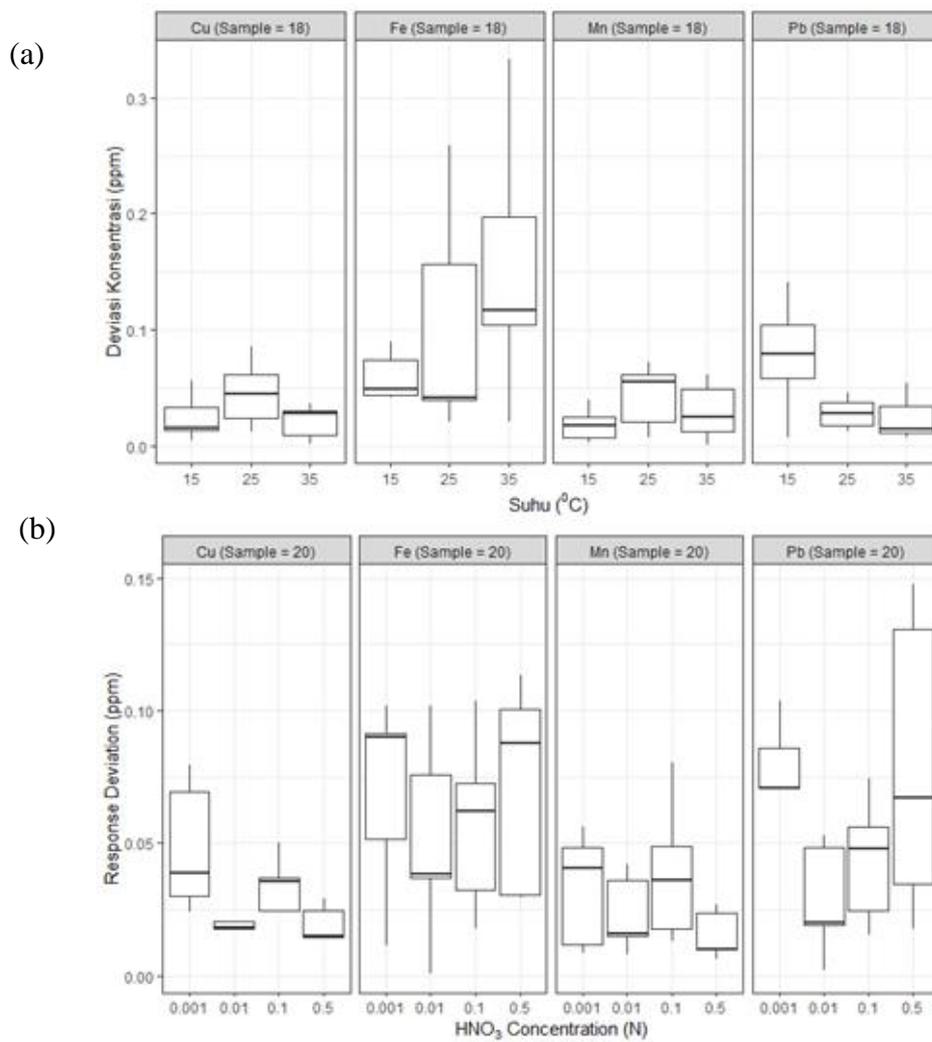
Berdasarkan data pengukuran terhadap empat unsur logam, didapatkan nilai koefisien korelasi (r) pada semua pengukuran berkisar antara 0.995-1.000. Hal tersebut mengindikasikan bahwa respons dari instrumen adalah linear. Suatu metode yang sensitif akan memiliki nilai limit deteksi yang lebih rendah (Chan *et al.* 2004).

Sensitivitas/kepekaan adalah respon instrument per unit konsentrasi analit. Semakin besar nilai kepekaan maka semakin kurang sensitif suatu alat terhadap analit.

Berdasarkan Gambar 1a terlihat bahwa secara umum tidak terlihat perbedaan sensitivitas instrument dengan semakin meningkatnya konsentrasi HNO₃ yang digunakan, kecuali pada unsur Pb dimana sensitivitas instrumen semakin baik seiring dengan naiknya konsentrasi HNO₃. Gambar 1b menunjukkan pola yang sama dengan tidak adanya perubahan sensitivitas yang signifikan dengan adanya perubahan suhu larutan, kecuali pada unsur Fe. Sensitivitas pada unsur Fe justru semakin kurang baik dengan adanya peningkatan suhu larutan.



Gambar 1. (a) Sensitivitas vs Konsentrasi, dan (b) Sensitivitas vs Suhu



Gambar 2. (a) Pola Deviasi Konsentrasi akibat perbedaan Suhu Larutan, (b) Pola Deviasi Konsentrasi akibat perbedaan Konsentrasi Pelarut (HNO₃)

Pengaruh Suhu dan Konsentrasi Pelarut

Suhu dan konsentrasi pelarut dapat mempengaruhi respon dari instrumen yang digunakan. Kedua faktor tersebut dapat mempengaruhi kelarutan dari logam berat di dalam larutan. Analisis terhadap deviasi konsentrasi hasil pengukuran dilakukan untuk dapat memetakan pola sebaran data sebagai pengaruh dari faktor suhu dan konsentrasi pelarut.

Berdasarkan Gambar 2a, terlihat bahwa tidak terdapat pola yang jelas pada faktor suhu larutan, dimana deviasi konsentrasi naik-turun tidak terlalu signifikan disertai sebaran data yang kecil antara satu sama lain. Hal ini tidak terjadi pada unsur Fe, dimana ada kecenderungan perlakuan pada suhu rendah lebih baik daripada suhu tinggi. Belum ada cukup data/bukti yang dapat menunjukkan bahwa perbedaan suhu larutan pada percobaan mempengaruhi respon dari SSA-Nyala.

Gambar 2b menunjukkan bahwa berdasarkan faktor pH (konsentrasi HNO₃) terlihat bahwa secara umum konsentrasi HNO₃ 0.01 N mempunyai data dengan deviasi paling kecil dan sebaran paling rendah. Konsentrasi 0.001 N pada umumnya memiliki deviasi dan sebaran yang cukup besar.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil percobaan dapat disimpulkan bahwa konsentrasi HNO₃ yang disarankan untuk analisis logam berat Cu, Fe, Pb, dan Mn adalah 0.01 N. Sementara itu, belum ada cukup data yang dapat menunjukkan bahwa faktor suhu larutan dapat mempengaruhi respon instrumen yang digunakan.

Penelitian lanjutan dengan unsur logam yang sama ataupun ditambahkan perlu untuk dilakukan. Disarankan untuk melakukan studi dengan variasi suhu yang lebih ekstrem atau dengan rancangan yang menggabungkan kedua faktor (pH dan suhu) dalam pengukuran. Dengan demikian gambaran yang lebih utuh mengenai pengaruh pH dan suhu pada pengukuran logam berat dapat lebih tergambarkan.

DAFTAR PUSTAKA

- Bader, N.R. (2011). Sample Preparation for Flame Atomic Absorption Spectroscopy: An Overview. *Rasayan J. Chem.* 4 (1): 49-55.
- Baird, R.B., A.D. Eaton., and E.W. Rice. (2017). *Standard Method for Examination of Water and Wastewater*. 23rd Edition. Washington D.C.: American Public Health Association.
- Chan, CC., Lam, H., Lee, YC., Zhang, XM (2004). *Analytical method validation and instrument performance verification*. John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey.
- GBC (2011). *GBC SavantAA Series Atomic Absorption Spectrometer Service Manual*. GBC Scientific Equipment Pty Ltd. GBC Scientific Equipment Pty Ltd.
- Khazaeli, S., N. Nezamabadi, M. Rabani, H. A. Panahi. (2013). A New Functionalized Resin

and Its Application in Flame Atomic Absorption Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Heavy Metal Ion After Solid Phase Extraction in Water Samples. *Microchemical Journal* 106: 147-153. Elsevier.

- Moldoveanu, S. and V. David. (2015). *Modern Sample Preparation for Chromatography*. Elsevier B.V. New York.
- BSN (2009). *SNI 06-6989.4-2009 Air dan Air Limbah – Bagian 4: Cara Uji Besi (Fe) secara Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)-Nyala*. ICS 13.060.50.
- BSN (2004). *SNI 06-6989.5-2004 Air dan Air Limbah – Bagian 5: Cara Uji Mangan (Mn) secara Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)-Nyala*. Badan Standardisasi Nasional. ICS 13.060.50.
- BSN (2004). *SNI 06-6989.6-2004 Air dan Air Limbah – Bagian 6: Cara Uji Tembaga (Cu) secara Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)-Nyala*. ICS 13.060.50.
- BSN (2004). *SNI 06-6989.8-2004 Air dan Air Limbah – Bagian 8: Cara Uji Timbal (Pb) secara Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)-Nyala*. ICS 13.060.50.