

SOLID PHASE EXTRACTION PADA PENENTUAN HG (II) MENGUNAKAN C-18 BERBASIS FLOW INJECTION ANALYSIS (FIA)

Edi Nasra¹, M. Bachri Amran²

¹ Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Padang

² Kelompok Keilmuan Kimia Analitik Institut Teknologi Bandung (ITB)

email: hardi_rais@yahoo.com

Diterima 15 Oktober 2011/Disetujui 04 Januari 2012

ABSTRAK

Analisis merkuri dalam jumlah renik dapat dilakukan secara spektrofotometri UV-Vis yang didasarkan pada pembentukan kompleks asosiasi antara HgI_4^{2-} dengan feroin, $Fe(phen)_3^{2+}$. Kompleks asosiasi memiliki serapan maksimum pada λ 512 nm dan feroin memiliki serapan maksimum pada λ 510 nm. Meskipun menyerap pada panjang gelombang yang relatif sama tapi feroin tidak teretensi pada kolom C18 yang bersifat hidrofobik sehingga tidak mengganggu prakonsentrasi merkuri. Pembentukan kompleks berlangsung optimum pada pH 4,5. Kompleks asosiasi teretensi pada kolom C-18 dengan kapasitas retensi 2,58 μ g Hg^{2+} /g C-18 dengan menggunakan eluen metanol 9 mL. Kepekaan dan batas deteksi masing-masing diperoleh 0,136 μ g/L dan 18,54 μ g/L. Dari kinerja analitik yang diperoleh dapat disimpulkan bahwa metode ini dapat digunakan untuk analisis Hg(II) pada tingkat konsentrasi renik dalam sampel air.

Kata kunci: feroin, FIA, HgI_4^{2-} , kompleks asosiasi

PENDAHULUAN

Merkuri (Hg), unsur kimia yang tergolong logam berat memiliki daya cemar yang kuat. Di perairan, merkuri dapat terkumulasi dalam tubuh jenis-jenis organisme laut seperti kerang-kerangan, dalam daging ikan sehingga konsentrasinya dapat terus bertambah, pada konsentrasi tertentu dapat membahayakan manusia jika mengkonsumsi kerang atau ikan tersebut. Darmono. (2003).

Batas maksimum yang ditetapkan oleh Badan Kesehatan Dunia (WHO) diperairan sebesar 0,5 mg L⁻¹, meskipun kecilnya kandungan ini, tetap akan bersifat kumulatif dalam tubuh manusia. Akumulasi logam berat pada tubuh manusia akan menimbulkan berbagai dampak yang membahayakan kesehatan diantaranya kerapuhan tulang, rusaknya kelenjar reproduksi, kanker, kerusakan otak, dan keracunan akut pada sistem saraf pusat. (Clarkson, 1997)

Merkuri diaplikasikan dalam banyak bidang diantaranya di bidang kedokteran, yaitu digunakan dalam pengukur tekanan darah, sebagai reagen klinis dan reagen laboratorium. Kemudian aplikasi merkuri lainnya dalam peralatan elektronik seperti lampu fluoresen, LCD, termostat dan sebagainya. Dalam kehidupan sehari-hari kita sering menjumpai merkuri dalam termometer. Kemudian merkuri juga sering dijumpai dalam cat dan biosida (pestisida dan fungisida).

Banyaknya penggunaan merkuri menjadikan emisi merkuri terhadap lingkungan tak dapat dihindari. Namun perkembangan kerusakan akibat pencemaran merkuri dan toksisitasnya yang tinggi, memerlukan pengontrolan yang baik. Hal tersebut menjadikan penting adanya suatu pengembangan teknik yang sensitif untuk deteksi merkuri. Teknik spektroskopi seperti *Inductively Couple Plasma Optical Emission Spectrometry* (Li dan Hu, 2007), *Inductively Couple Plasma Atomic Emission Spectrometry* (Pohl dan Pruisisz, 2004), *Gas Chromatography – mass spectrometry* (Munoz, J dkk, 2005), *Atomic Fluorescence Spectrometry* (Serra, A.M dkk, 2008), *Anodic Stripping Voltametry* (ASV) dan *Neutron Activation Analysis* (NAA) telah dilaporkan dapat digunakan untuk menentukan

kandungan total merkuri dalam sampel (Gonzalvez dkk, 2009). Tetapi hampir semua teknik-teknik tersebut memerlukan jumlah volume sampel yang besar untuk analisis dan juga tidak layak untuk monitoring ke lingkungan secara langsung (Manivannan, 2002). Selain itu teknik-teknik tersebut memerlukan peralatan yang mahal dan rumit, sehingga diperlukan metoda prakonsentrasi untuk analisa *trace metal* (Garrido dkk, 2004). Hosseini dkk (2004) mengatasi kekurangan ini dengan teknik flotasi-spektrofotometri yang diikuti oleh prakonsentrasi dari *trace* logam dalam sampel, karena teknik ini cocok untuk penanganan sampel dengan volume besar dan untuk mendapatkan faktor prakonsentrasi yang tinggi.

Penelitian ini bertujuan untuk mengembangkan teknik prakonsentrasi untuk penentuan ion logam merkuri (II) menggunakan minikolom C18 berbasis FIA-UV Visible. Metoda FIA telah banyak digunakan dan perkembangannya cukup pesat. Hal ini disebabkan prinsip dasar yang mudah dimengerti dan mudah digunakan, instrumennya mudah dirakit dari komponen sederhana dan murah, serta memberikan kemudahan prosedur analitik karena mudah diotomatisasi. (Fang : 1993 dan Gonzalvez dkk, 2009)

METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini: spektrofotometer UV-Visible (Diode Array Spectrophotometer, HP®-8452A, Hewlett Packard^(R) Model 8452A), pompa peristaltik (Ismatec®), pHmeter (Hanna®), pengaduk magnetik, minikolom, pipa (tygon®), katup injeksi, alat-alat gelas yang umum digunakan di laboratorium kimia analitik, antara lain : gelas kimia, labu takar, pipet tetes, batang pengaduk, pipet volume, pipet ukur, gelas ukur, botol semprot.

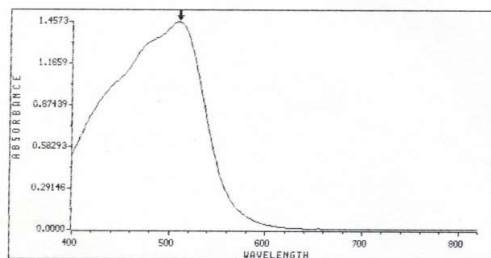
Bahan yang digunakan dalam penelitian ini: Hg(NO₃)₂.H₂O, KI, feroin, *buffer* pH 4,7 dan 10, HNO₃, NH_{3(aq)}, aqua DM, C18

Prosedur

Sebanyak 0,1 mL Hg (II) 10 mg/L dicampurkan dengan 2 mL KI 1 M membentuk kompleks anion. Kompleks ini diatur pH nya pada pH 4,5 kemudian ditambahkan 1 mL feroin 10 % diencerkan sampai 10 mL dengan aqua DM dan dianalisis dengan metoda FIA UV-Vis pada panjang gelombang 512 nm dengan menggunakan 9 mL metanol.

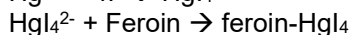
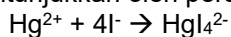
HASIL PENELITIAN

Penentuan panjang gelombang maksimum



Gambar 1. Panjang Gelombang kompleks assosiasi, C Hg²⁺ = 1 mg/L, C_{KI} = 0,1 M, pH = 5 dan C_{feroin} = 0,4 %.

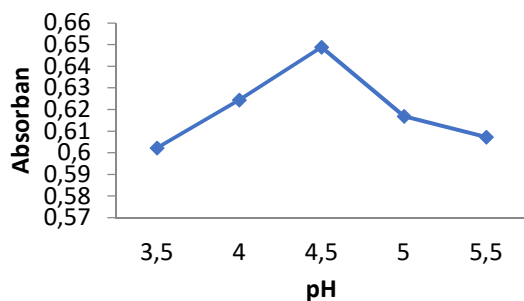
Dari Gambar 1 didapat bahwa kompleks asosiasi menyerap pada panjang gelombang 512 nm dengan absorbtivitas molar sebesar $68619 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan probabilitas penyerapan cahaya yang besar. Kompleks tetra iodo merkurat (II), HgI_4^{2-} adalah kompleks yang berwarna kuning. Ketika diassosiasikan dengan feroin atau besi ortho phenantrolin, $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ yang berwarna merah ($\lambda_{\text{maks}} = 510 \text{ nm}$), kompleks asosiasi yang terbentuk berkurang intensitas warnanya sehingga menyerap pada panjang gelombang yang lebih tinggi. Mekanisme reaksi pada percobaan ini ditunjukkan oleh persamaan berikut:



Meskipun mempunyai panjang gelombang feroin dan kompleks asosiasi yang berdekatan, tapi pada penelitian selanjutnya feroin tidak akan mengganggu analisis karena feroin tidak akan teretensi ke kolom C_{18} karena merupakan spesi bermuatan +2.

Pengaruh pH

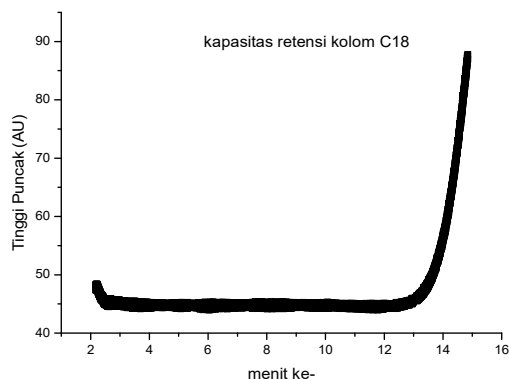
Parameter pH sangat menentukan dalam pembentukan kompleks asosiasi. Berdasarkan Gambar 2 dapat diketahui kompleks memberikan serapan maksimal pada pH 4,5. Jika pH terlalu asam kompleks asosiasi akan terhidrolisis sedangkan jika terlalu basa menyebabkan terbentuk oksida yang mengendap sehingga tidak terukur oleh detektor *UV-Vis*.



Gambar 2. Pengaruh pH terhadap pembentukan kompleks asosiasi, $C_{\text{Hg}^{2+}} = 1 \text{ mg/L}$, $C_{\text{KI}} = 0,1 \text{ M}$ dan $C_{\text{feroin}} = 0,4 \%$. Pengaturan pH dilakukan dengan penambahan HNO_3 dan NaOH dan buffer.

Kapasitas retensi kolom C_{18}

Silika C_{18} ini merupakan adsorben yang sangat nonpolar. Ion $\text{Hg}(\text{II})$ yang dikomplekskan dengan KI membentuk HgI_4^{2-} dan diassosiasikan dengan $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ membentuk kompleks $[\text{HgI}_4^{2-}][\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]$ yang meningkat kehidrofobikannya, sehingga retensi kompleks asosiasi pada kolom C_{18} semakin kuat karena adanya interaksi hidrofobik. Kapasitas retensi kolom C_{18} dapat dilihat pada Gambar 3.

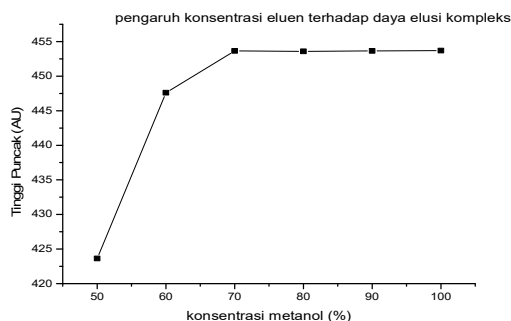


Gambar 3. Kapasitas retensi kolom C-18 terhadap kompleks asosiasi, $C_{Hg^{2+}} = 0,06$ mg/L laju alir 2,5 mL/menit dan berat C_{18} 0,6395 gram.

Dari Gambar 3 dapat dilihat bahwa dari menit ke-2,4 sampai kira-kira menit ke-13 sinyal masih konstan yang menunjukkan sinyal dari *carrier*. Setelah menit ke-13 terjadi peningkatan sinyal yang mengindikasikan sinyal dari kompleks asosiasi yang artinya kolom tidak mampu lagi meretensi kompleks asosiasi. Titik inilah yang disebut dengan *break point*. Pengujian menghasilkan *break point* kolom terjadi setelah kolom dialirkan kompleks asosiasi selama 10,6 menit. Setelah dilakukan konversi terhadap laju alir, konsentrasi larutan standar, dan berat resin pada kolom, diperoleh kapasitas retensi kolom sebesar $2,58 \mu\text{g Hg}^{2+}/\text{gram } C_{18}$.

Pengaruh konsentrasi dan volume eluen

Eluen merupakan salah satu bagian yang penting dalam penelitian ini. Efektifitas elusi tergantung pada jenis dan konsentrasi eluen. Pada penelitian ini digunakan eluen metanol yang cenderung bersifat polar sehingga mampu melepaskan interaksi kolom yang bersifat non polar dengan kompleks asosiasi. Dari gambar 4 dapat dilihat bahwa semakin besar konsentrasi metanol semakin baik kemampuan eluen mengelusi kompleks asosiasi.

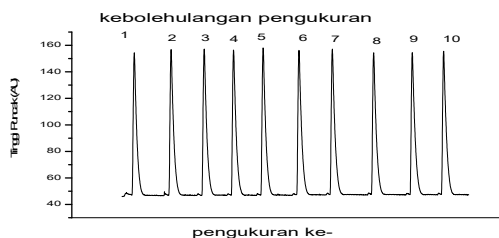


Gambar 4. Pengaruh eluen terhadap daya elusi kompleks asosiasi. Laju alir 2,5 mL/menit.

Adapun volume eluen maksimal yang mampu meretensi kompleks diketahui dengan jalan menginjeksikan eluen berulang-ulang pada kolom yang telah meretensi kompleks sampai tidak muncul lagi puncak yang artinya semua kompleks yang teretensi kolom telah terelusi sempurna. Dengan volume penginjeksian $100 \mu\text{L}$ didapatkan bahwa pada penginjeksian eluen yang ke-90 tidak

muncul lagi puncak, berarti dengan volume metanol 9 mL maka kompleks terelusi sempurna dari kolom.

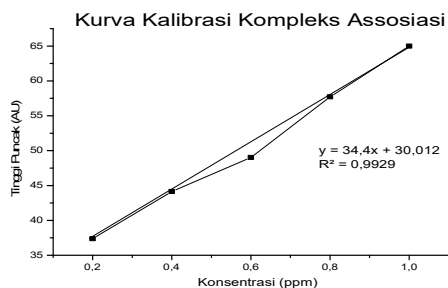
Kebolehlulangan pengukuran



Gambar 5. Kebolehlulangan Pengukuran

Kebolehlulangan pengukuran diketahui dengan menggunakan larutan standar 0,06 mg/L dilakukan sebanyak 10 kali menghasilkan standar deviasi 1,34 dan koefisien variansi 1,23 %.

Linieritas



Gambar 6. Kurva Kalibrasi kompleks asosiasi

Persamaan regresi didapat $y = 34,4x + 30,012$ dengan koefisien korelasi atau $R^2 = 0,9929$. Dari persamaan regresi juga dapat ditentukan keakuratan metoda, yaitu dengan melihat harga intersep yang lebih kecil dari sinyal dari konsentrasi standar terendah. Dari grafik ini R^2 mendekati nilai satu maka daerah kerjanya cukup linear dan menunjukkan bahwa rentang konsentrasi standar tersebut dapat digunakan sebagai daerah kerja pengukuran. Selanjutnya persamaan regresi yang didapat digunakan untuk mengukur konsentrasi sampel dan % *recovery*

KESIMPULAN

Kinerja analitik dari metode ini menunjukkan hasil yang baik. Nilai presisi yang ditunjukkan dengan %KV diperoleh sebesar 1,23 % untuk konsentrasi 0,06 mg/L. Kepekaan mencapai 0,14 $\mu\text{g/L}$, dengan batas deteksi 18,54 $\mu\text{g/L}$. Daerah linier diperoleh antara 0,2-1,0 mg/L dengan koefisien korelasi 0,9929. Kinerja *FIA* memberikan nilai pemekatan konsentrasi (*EF*) yaitu sebesar 2,53 kali, dengan *CI* sebesar 1,11 mL dan nilai *CE* sebesar 4,38 menit⁻¹. Mengacu pada kinerja yang ditunjukkan, maka teknik prakonsentrasi dan analisis ini dapat digunakan untuk analisis selektif spesi Hg(II) dalam sampel air pada tingkat konsentrasi $\mu\text{g/L}$.

DAFTAR PUSTAKA

- Clarkson, T.W. (1997) : Toxicology of Mercury. *Crit. Rev. Clin. Lab. Sc.* 34, 369.
- Darmono. (2003). Toksikologi Logam Berat. Makalah Pengantar Falsafah Sains. Pasca Sarjana IPB
- Fang, Z. L. (1993) : Flow Injection Separation and Preconcentration, *VCH Publishers, Inc.*, New York, 10-12; 79; 87; 98
- Garrido, M., Di Nezio, M.S., Lista, A.G., Polomeque, M., Band, B.F.S (2004): Cloud-point extraction/preconcentration on-line flow injection method for mercury determination. *Analytica Chimica Acta*, 502, 173-177
- Gonzalvez, A., Cervera, M.L., Armeta, S dan Guardia, M. (2009) : A review of non-chromatographic Method for Speciation Analysis. *Analytica Chimica Acta*, 639, 129-157
- Hosseini, M. S. dan Hamis, H. M. (2004) : Flotation-Spectrophotometric Determination of Mercury in Water Samples Using Iodide and Feroin. *Analytical Sciences*. 20, 1449 – 1452.
- Li, Yingjie dan Hu, Bin. (2007) : Sequential Cloud Point Extraction for the Speciation of Mercury in Seafood by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*. 62, 1153 – 1160.
- Manivannan, A. (2002). *Quantification of Mercury in Flue Gas Emission Using Boron-Doped Diamond Electrochemistry*
- Munoz, J., Gallego, M dan Valcarcel, M. (2005) : Speciation analysis of mercury and tin compounds in water and sediments by gas chromatography - mass spectrometry following preconcentration on C₆₀ fullerence. *Analytical Chimica Acta*. 548, 66 – 72.
- Pohl, Pawel dan Pruisisz Bartlomiej. (2004) : Preconcentration of Mercury Using Duolite T-73 in the analysis of water samples by inductively couple plasma atomic emission spectrometry. *Analytical Sciences*. 20, 1367 – 1370.
- Serra, A. M., Estela, J. M dan Cerda, V (2008). MSFIA System for mercury determination by cold vapour technique with atomic fluorescence detection. *Talanta* 77, 556 - 560