

ALIBRASI DAN ADISI STANDAR PADA PENGUKURAN MERKURI DALAM AIR DENGAN KANDUNGAN SENYAWA ORGANIK TINGGI MENGGUNAKAN SPEKTROFOTOMETER SERAPAN ATOM

Agung Suriansyah^{1*}, Gusrizal¹, Adhitiyawarman¹

¹Program Studi Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Tanjungpura,

Jl. Prof. Dr. H. Hadari Nawawi,

email : agung.suriansyah@gmail.com

ABSTRAK

Air Sungai Kapuas mengandung senyawa organik yang tinggi. Hal ini disebabkan oleh kondisi lingkungan sekitar seperti lahan gambut yang ada di kota Pontianak. Selain itu diduga air Sungai Kapuas dicemari senyawa merkuri akibat kegiatan PETI. Keberadaan senyawa organik (matrik) yang terdapat dalam air Sungai Kapuas dapat mengikat kuat senyawa merkuri sehingga dapat mempengaruhi pengukuran kadar merkuri dalam air dengan metoda kalibrasi standar. Metoda adisi standar merupakan salah satu solusi yang diusulkan untuk mengatasi masalah tersebut. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk membandingkan metoda adisi standar dengan metoda kalibrasi standar dalam pengukuran merkuri dalam air yang memiliki kandungan senyawa organik tinggi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa terdapat perbedaan yang signifikan antara kedua metoda tersebut dalam penentuan kadar merkuri, dimana metoda adisi standar dapat dikatakan lebih baik daripada metoda kalibrasi standar. Menurut persamaan Horwitz presisi dari kedua metoda tersebut dapat dikatakan baik karena memberikan %KV sebesar 13,81% pada metoda adisi standar dan 6,53% pada kalibrasi standar. Nilai LOD pada kalibrasi standar sebesar 0,01098 ppb dan nilai LOQ sebesar 0,03268 ppb.

Kata kunci : merkuri, metoda kalibrasi standar, metoda adisi standar.

PENDAHULUAN

Kalimantan Barat termasuk salah satu daerah yang dapat dijuluki provinsi "Seribu Sungai". Julukan ini selaras dengan kondisi geografis yang mempunyai ratusan sungai besar dan kecil yang sering dilayari. Salah satu sungai terpanjang di Kalimantan Barat adalah Sungai Kapuas yang menjadi muara dari banyak sungai kecil yang berasal dari daerah pertambangan emas tanpa izin (PETI). Adanya kegiatan pertambangan dan industri dapat meningkatkan kandungan logam berat yang toksik dan berpotensi mencemari lingkungan termasuk lingkungan sungai. Satu diantaranya adalah kegiatan PETI yang menggunakan merkuri sebagai bahan pengikat unsur emas dalam proses amalgamasi. Kegiatan PETI yang dilakukan oleh masyarakat Kalimantan Barat sudah berlangsung lama dan dilakukan secara tradisional menggunakan peralatan sangat sederhana.

Sungai Kapuas merupakan sungai dengan air yang mengandung senyawa organik sangat tinggi, hal ini disebabkan oleh kondisi lingkungan sekitar seperti lahan gambut yang ada di kota Pontianak dimana air yang mengalir dari daerah berlahan gambut tersebut akan bermuara ke Sungai Kapuas. Lahan gambut banyak mengandung bahan organik (> 18 %) dan kandungan air yang tinggi tetapi miskin akan unsur hara (Sarwani dan Noor, 2004) dan

terbentuk akibat dekomposisi tumbuhan dan hewan.

Senyawa organik terlarut didalam air terdiri dari berbagai komponen. Sekitar 20% dari senyawa organik terlarut terdiri dari karbohidrat, asam karboksilat, asam amino dan beberapa senyawa hidrokarbon. Sisanya 80% terdiri zat humat yang terdiri dari campuran residu dekomposisi tanaman dan hewan (Aiken *et al.*, 1985; Thurman, 1985). Berdasarkan hasil penelitian dari Famurianty (2005) kandungan merkuri di Sungai Kapuas yakni sebesar 0,083–0,108 ppb telah melewati ambang batas baku mutu perairan sebesar 0,001 ppb. Di perairan yang bersifat asam interaksi merkuri cenderung memiliki ikatan yang kuat terhadap asam humat yang terdapat didalamnya (Gui-fen *et al.*, 2006). Interaksi tersebut melibatkan gugus fungsi dari senyawa organik terlarut seperti gugus karboksilat dan hidroksil fenolat (Chen *et al.*, 2001; Tipping, 2004). Keberadaan merkuri di air Sungai Kapuas diduga terikat kuat oleh senyawa organik terlarut seperti asam humat sehingga mempengaruhi hasil pengukuran.

Metoda analisa yang lazim digunakan dalam analisis suatu unsur secara kuantitatif dalam pengukuran spektrofotometri pada umumnya menggunakan teknik kurva kalibrasi. Tetapi pada metoda ini terdapat kelemahan yang dikarenakan adanya matrik dalam sampel tersebut sedangkan pada larutan standar tidak

adanya matrik, sehingga diperlukan metoda lain yang diharapkan dapat meminimalisir pengaruh dari kondisi tersebut.

Salah satu metoda yang juga sudah lama dikenal adalah metoda adisi standar. Pada metoda ini, sejumlah sampel akan ditambahkan dengan larutan standar (konsentrasi diketahui dengan pasti) dengan kuantitas tertentu. Pengukuran dengan menggunakan alat spektrofotometer serapan atom untuk penentuan logam merkuri dengan teknik kurva kalibrasi sudah sangat umum bahkan SNI memakai teknik tersebut sementara metoda adisi standar masih jarang dalam penelitian ini. Kedua metoda tersebut akan dibandingkan untuk memperoleh metoda mana yang baik dan tepat dalam menganalisa kadar merkuri (Hg) dan memvalidasi kedua metoda tersebut yakni dengan mengamati nilai parameter-parameter seperti keseksamaan (presisi), batas deteksi (LOD), batas kuantisasi (LOQ) diharapkan dapat membandingkan metoda mana yang paling baik.

METODOLOGI PENELITIAN

Alat dan Bahan

Alat – alat yang digunakan diantaranya adalah gelas piala berbagai ukuran, labu ukur berbagai ukuran, erlenmeyer, pipet volume berbagai ukuran, bulp, spatula, statif, klem, kaca arloji, pH meter, botol semprot dan spektrofotometer serapan atom Shimadzu AA600. Bahan yang digunakan yaitu air sungai kapuas yang diperoleh dari daerah Sungai Raya Kota Pontianak, Kalimantan Barat. Selain itu bahan kimia yang digunakan antara lain akuades (H_2O), asam nitrat pekat (HNO_3), asam klorida (HCl), kalium permanganat ($KMnO_4$), kalium persulfat ($K_2S_2O_8$), merkuri klorida ($HgCl_2$), natrium klorida (NaCl), natrium hidroksilamin klorida ($(NH_2OH)_2NaCl$) dan timah klorida ($SnCl_2$).

Cara Kerja

Metoda Kalibrasi Standar

Pembuatan Kurva Kalibrasi (SNI 6989.78: 2011)

Larutan standar Hg dengan berbagai konsentrasi yaitu 0, 2, 4, 6 dan 8 ppb diambil sebanyak 100 mL dan dimasukkan ke dalam erlenmeyer lalu ditambahkan dengan hati-hati 5 mL H_2SO_4 pekat dan 2,5 mL HNO_3 pekat ke dalam masing-masing erlenmeyer, selanjutnya ditambahkan 15 mL larutan $KMnO_4$ ke dalam masing-masing erlenmeyer dan dibiarkan selama 15 menit. Kemudian ditambahkan 8 mL larutan $K_2S_2O_8$ ke dalam masing-masing erlenmeyer dan dipanaskan diatas penangas air $95^\circ C$ selama 2 jam, selanjutnya didinginkan

sampai suhu kamar. Kemudian ditambahkan kira-kira 6 mL larutan $(NH_2OH)_2NaCl$ sampai warna ungu hilang sempurna, setelah 30 detik kemudian masing-masing erlenmeyer ditambahkan 5 mL larutan $SnCl_2$ dan diukur sesuai petunjuk penggunaan alat spektrofotometer serapan atom uap dingin. Kemudian dibaca nilai absorbansi maksimum masing – masing larutan standar merkuri serta di buat kurva kalibrasinya atau ditentukan persamaan garis lurus nya.

Uji Intersep

Persamaan garis tersebut kemudian diuji statistik regresi linear dengan menguji rentang kepercayaan intersep dengan tujuan untuk melihat ada atau tidaknya bias sistematis.

Penentuan Kadar Merkuri dalam Air Sungai dengan Menggunakan Metoda Kalibrasi Standar.

Sampel air sungai sebanyak 100 mL yang telah diasamkan kemudian tahapan pengerjaannya sesuai dengan pembuatan kurva kalibrasi. Pengukuran di ulangi sebanyak tiga kali.

Metoda Adisi Standar

Pembuatan Kurva Adisi Standar

Larutan sampel air sungai diambil sebanyak 10 mL dan dipindahkan kedalam lima buah labu ukur 100 mL kemudian di tambahkan larutan standar Hg ke dalam masing-masing labu yaitu sebanyak 0, 2, 4, 6 dan 8 mL. Masing-masing labu reaksi tersebut ditambahkan air sampai tanda batas, kemudian masing-masing labu reaksi dipindahkan ke dalam erlenmeyer dan ditambahkan dengan hati-hati 5 mL H_2SO_4 pekat dan 2,5 mL HNO_3 pekat ke dalam masing-masing erlenmeyer, selanjutnya ditambahkan 15 mL larutan $KMnO_4$ ke dalam masing-masing erlenmeyer dan dibiarkan selama 15 menit. Kemudian ditambahkan 8 mL larutan $K_2S_2O_8$ ke dalam masing-masing erlenmeyer dan dipanaskan diatas penangas air $95^\circ C$ selama 2 jam, dan didinginkan sampai suhu kamar. Selanjutnya ditambahkan kira-kira 6 mL larutan $(NH_2OH)_2NaCl$ sampai warna ungu hilang sempurna, setelah 30 detik kemudian masing-masing erlenmeyer ditambahkan 5 mL larutan $SnCl_2$ dan diukur sesuai petunjuk penggunaan alat spektrofotometer serapan atom uap dingin. Kemudian dibaca nilai absorbansi maksimum masing – masing larutan standar merkuri serta dibuat kurva adisi standarnya atau ditentukan persamaan garis lurus nya. Pengukuran diulangi sebanyak tiga kali.

Validasi Metoda

Uji Presisi

Uji presisi (keseksamaan) ditentukan dengan parameter RSD (Relative Standard Deviasi) dengan rumus :

$$RSD = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100 \%$$

$$SD = \sqrt{\frac{\sum(X-\bar{x})^2}{n-1}} \dots\dots\dots(\text{Harmita, 2004})$$

Keterangan :

RSD = Relative Standar Deviasi

SD = Standar Deviasi

X = Kadar merkuri yang terukur

\bar{X} = Kadar rata – rata merkuri dalam sampel

n = Perlakuan

Penentuan Batas Deteksi dan Batas Kuantisasi

Untuk menentukan batas deteksi (LOD) dan batas kuantisasi (LOQ) dapat digunakan rumus :

$$LOD = Yb + 3Sb$$

$$LOQ = Yb + 10Sb$$

$$Sb = \sqrt{\frac{\sum(Y-Yi)^2}{n-2}} \dots\dots\dots(\text{Miller dan Miller, 2000})$$

Keterangan :

Sb = Simpangan Baku

LOD = Batas Deteksi

LOQ = Batas Kuantisasi

Y = Absorbansi yang terbaca

Yi = Absorbansi yang sudah dimasukkan ke persamaan

Yb = Nilai intersep (a) dari persamaan

n = Perlakuan

diperoleh kurva kalibrasi standar merkuri dengan persamaan garis $y = 0,0098x + 0,00168$. Namun setelah diuji statistik regresi linier untuk pembuatan kurva kalibrasi standar dengan uji rentang kepercayaan intersep dihasilkan bahwa rentang kepercayaan intersep dengan tingkat kepercayaan 95 % antara -0,00522 sampai 0,00858 karena rentang kepercayaan nilai intersep melewati titik 0 maka diperoleh persamaan garis linier yang baru yaitu $y = 0,01008x$. Rentang kepercayaan intersep yang melewati titik 0 menyebabkan terdapat adanya bias (error) sistematik sehingga persamaan garis tersebut harus diubah agar rentang kepercayaan intersepanya tidak melewati titik 0. Persamaan garis linier yang baru ini akan digunakan untuk penentuan konsentrasi merkuri dalam air sungai dan memiliki nilai koefisien korelasi (r) sebesar 0,995. Harga koefisien korelasi (r) yang mendekati 1 dari kurva kalibrasi menunjukkan korelasi antara konsentrasi dan absorbansi. Hal ini sesuai dengan hukum Lambert – Beer yaitu $A = abc$, dimana nilai absorbansi (A) berbanding lurus dengan nilai konsentrasi (c) (Day dan Underwood, 2002).

Pembuatan Kurva Adisi Standar

Metoda adisi standar adalah metoda dimana sampel yang akan dianalisis ditambahkan dengan larutan standar yang diketahui konsentrasinya untuk meminimalkan kesalahan yang di sebabkan oleh berbagai matrik. Menurut Syahputra (2004) metoda ini mampu meminimalkan kesalahan yang disebabkan oleh perbedaan kondisi lingkungan (matrik) sampel dan standar. Hasil pengukuran dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Hasil Serapan Hg Pada AAS Untuk Metoda Adisi Standar

Konsentrasi + Larutan Sampel (ppb)	Absorbansi	Absorbansi Rata-Rata
0	0,0078	0,0086
	0,0084	
	0,0097	
2	0,0267	0,0263
	0,0266	
	0,0256	
4	0,0462	0,0457
	0,0449	
	0,0460	
6	0,0696	0,0667
	0,0655	
	0,0649	
8	0,0881	0,0873
	0,0883	
	0,0855	

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pembuatan Kurva Kalibrasi Standar

Pembuatan kurva kalibrasi standar dilakukan dengan membuat variasi konsentrasi standar yaitu 0, 2, 4, 6, 8 ppb dari garam HgCl₂. Hasil pengukuran ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil Serapan Hg Pada SSA Untuk Metoda Kalibrasi Standar

Konsentrasi (ppb)	Absorbans
0	0,0000
2	0,0245
4	0,0409
6	0,0575
8	0,0815

Dari data diatas dapat dibuat hubungan antara absorbansi dengan konsentrasi sehingga

Dari data diatas dapat dibuat hubungan antara absorbansi dengan konsentrasi sehingga diperoleh kurva adisi standar merkuri dengan persamaan garis linier $y = 0,00989x + 0,0073$. Pada metoda adisi standar ini tidak dilakukan uji intersep (a) karena pada kurva adisi standar tidak memotong atau melewati titik nol. Tidak memotong titik 0 disebabkan pada kurva adisi standar larutan standar yang memiliki konsentrasi 0 ppb terdapat adanya larutan sampel sehingga menyebabkan adanya sinyal analit yang memberikan hasil serapan.

Perbandingan Kadar Merkuri dari Metoda Kalibrasi Standar dan Adisi Standar

Hasil analisis kadar merkuri dalam air sungai dengan menggunakan metoda kalibrasi standar dan metoda adisi standar dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Data Kadar Merkuri dalam Sampel Air Sungai

No.	Metoda analisis	Pengukuran			Rata-rata (ppb)
		1 (ppb)	2 (ppb)	3 (ppb)	
1	Kalibrasi Standar	0,4860	0,4270	0,4660	0,4600 ± 0,0745
2	Adisi Standar	0,6765	0,7172	0,8737	0,7558 ± 0,2584

Tabel 3 menunjukkan bahwa metoda adisi standar memberikan hasil kadar merkuri yang lebih besar dibandingkan dengan metoda kalibrasi standar. Nilai kadar merkuri yang diperoleh pada kedua metoda tersebut akan dibandingkan untuk membandingkan metoda mana yang terbaik digunakan uji statistika yaitu uji t. Pada perhitungan menghasilkan nilai $t_{hitung} > t_{tabel}$ artinya kedua metoda berbeda secara signifikan. Pada kalibrasi standar analit yang dianalisis didalam air sungai dimungkinkan terikat kuat oleh senyawa organik terlarut (matrik). Ikatan yang terbentuk diperkirakan berupa ikatan kompleks koordinasi, pembentukan senyawa khelat, ikatan yang terbentuk akibat gaya elektrostatis serta pembentukan jembatan air (Chen *et al.*, 2001). Adanya ikatan tersebut menyebabkan hasil analisis menjadi rendah hal ini dikarenakan ikatan merkuri dengan senyawa organik terlarut mengganggu proses oksidasi menjadi spesi Hg^{2+} sehingga berpengaruh juga dalam proses atomisasi menyebabkan tidak seluruh Hg dapat terukur. Sedangkan pada metoda adisi standar penambahan larutan standar Hg dapat meminimalkan kesalahan analisis yang disebabkan oleh pengaruh dari matrik (Rohman,

2007). Hal ini dikarenakan penambahan larutan standar Hg dapat mengurangi gangguan dalam proses oksidasi menjadi spesi Hg^{2+} sehingga memberikan hasil serapan yang besar. Dengan hasil serapan yang besar mengindikasikan bahwa kadar merkuri yang dianalisis menjadi lebih besar.

Presisi

Presisi adalah ukuran kedekatan nilai data satu dengan yang lainnya dalam suatu pengukuran pada kondisi analisis yang sama. Presisi dari metoda kalibrasi standar dapat dilihat pada Tabel 4.

Tabel 4. Nilai Presisi pada Pengukuran Sampel Air Sungai Menggunakan Metoda Kalibrasi Standar.

Sampel Air Sungai	Absorbansi	Konsentrasi terukur (ppb)	Sd	%KV
Sampel	0,0049	0,486	0,03	6,52
Sampel	0,0043	0,427		
Sampel	0,0047	0,466		
Rata-rata	0,460			

Pada pembuatan kurva adisi standar konsentrasi larutan standar akan ditambahkan dengan sampel air sungai. Presisi dari metoda adisi standar ditunjukkan pada Tabel 5.

Tabel 5. Nilai Presisi pada Pengukuran Sampel Air Sungai Menggunakan Metoda Adisi Standar

Sampel Air Sungai	Konsentrasi terukur (ppb)	Sd	%KV
Sampel	0,6765	0,1041	13,81
Sampel	0,7172		
Sampel	0,8737		
Rata-rata	0,7558		

Presisi dari kedua metoda tersebut dinyatakan dalam %KV yaitu sebesar 13,81% untuk metoda adisi standar dan 6,52% untuk metoda kalibrasi standar. Presisi dikatakan baik jika metoda memberikan simpangan baku relatif atau koefisien variasi (KV) persamaan Horwitz $\leq 45\%$. Sehingga nilai presisi untuk kedua metoda tersebut diterima karena %KV kedua metoda tersebut $\leq 45\%$. Nilai kecermatan (presisi) yang diterima jika RSD nya harus lebih dari 2% (Harmita, 2004).

Batas Deteksi (LOD) dan Batas Kuantisasi (LOQ)

Nilai batas deteksi (LOD) merupakan nilai batas konsentrasi terendah dari analit yang masih dapat terdeteksi oleh alat spektrofotometer serapan atom (Harmita, 2004). Nilai LOD yang diperoleh yaitu sebesar 0,01098 ppb artinya batas konsentrasi terendah tersebut masuk dalam konsentrasi merkuri yang dianalisis. Tetapi nilai tersebut bukan angka kuantitatif yang tepat dikarenakan LOD belum dikuantifikasi secara presisi dan akurasi. Sedangkan batas kuantisasi (LOQ) adalah jumlah terkecil dari analit yang terkandung dalam sampel yang dapat dikuantifikasi secara presisi dan akurasi (Harmita, 2004). Nilai LOQ sebesar 0,03268 ppb artinya konsentrasi dari analit yang terkandung dalam sampel yang dianalisis masuk ke dalam rentang konsentrasi merkuri yang dianalisis. Nilai LOQ ini merupakan nilai kuantitatif yang tepat karena LOQ itu sendiri sudah terkuantifikasi secara presisi dan akurasi. Nilai dari LOD yang dihasilkan selalu kurang dari nilai LOQ, dimana nilai LOQ memberikan hasil tiga kali lipat dari nilai LOD.

SIMPULAN

Berdasarkan Uji t metoda adisi standar dapat dikatakan lebih baik daripada metoda kalibrasi standar dan menurut persamaan Horwitz presisi dari metoda kalibrasi standar dan metoda adisi standar keduanya dapat dikatakan baik dalam menentukan kadar merkuri dalam air yang memiliki kandungan senyawa organik tinggi.

Kadar merkuri dalam air yang memiliki kandungan senyawa organik tinggi dihitung dengan menggunakan metode kalibrasi standar adalah $0,4600 \pm 0,0745$ ppb, sedangkan dengan menggunakan adisi standar adalah $0,7558 \pm 0,2584$ ppb.

Parameter analitik yang diperoleh yaitu untuk presisi pada metoda kalibrasi standar memiliki % KV sebesar 6,52 % dan metoda adisi standar % KV sebesar 13,81 % serta nilai LOD pada metoda kalibrasi standar sebesar 0,01098 ppb sedangkan nilai LOQ pada metoda kalibrasi standar sebesar 0,03268 pbb.

DAFTAR PUSTAKA

Aiken, G. R.; M.ckinght. D.M.; Wershaw, R.L and Mac Carty., 1985, Humic Substances in Soil, Sediment, and Water Geochemistry, Isolation, and Characterization, John Welley and Sons, New york.

- Chen, Y.; Magen, H.; and Clapp, C.E., 2001, Plant Growth Stimulation by Humic Substance and Their Complexes With Iron, Paper Presented to The International Fertilizer Society, Lisbon.
- Day, R. A dan Underwood, A., 2002, Analisis Kimia Kuantitatif, Edisi Ke-6, Erlangga , Jakarta.
- Famurianty, E., 2005, Konsentrasi Merkuri Pada Beberapa Biota di Perairan.
- Gui-fen.Y.; Hong-Tao.W.; Wen-Xiang and Chang-le,Q., 2006, Relationship Between Humic Substance Bound Mercury Content and Soil Property in Subtropical Zone, J.of Environmental Sciences, 18:5. 951-957.
- Harmita., 2004, Petunjuk Pelaksanaan Validasi Metoda dan Cara Perhitungannya, Majalah Ilmu Kefarmasian, Vol I, No 3.
- Miller, J. N dan Miller, J. C., 2000, Statistics and Chemometrics For Analytical Chemistry, Fourth Edition, England.
- Rohman. A., 2007, Kimia Farmasi Analisis, Yogyakarta : Pustaka Pelajar.
- Sarwani dan Noor., 2004, Pengolahan Lahan Gambut Untuk Pertanian Berkelanjutan, Agrosientiae, 11.1-8.
- SNI 6989.78:2011, Air dan Air Limbah, Bagian 78 : Cara Uji Raksa (Hg) Secara Spektrofotometri Serapan Atom (SSA) Uap Dingin Atau Mercury Analyzer.
- Syahputra, R., 2004, Modul Pelatihan Instrumentasi AAS, Laboratorium Instrumental Terpadu UII, Yogyakarta.
- Thurman, E. M., 1985, Organic Geochemistry Of Natural Water, Matrinus Nijoll. Junk Publishers, The Netherland.
- Tipping. E., 2004, Cation Binding by Humic Substances, Cambridge Environmental Chemistry Series 11, Cambridge.