

PROSIDING



ISBN : 978-602-14548-0-0

SEMINAR NASIONAL KIMIA

Tanggal 16 November 2013, Ruang Seminar FMIPA
Universitas Negeri Yogyakarta



TEMA :

Peran Kimia dan Pendidikan Kimia dalam Rangka
Mencapai Kemandirian Bangsa

Jurusan Pendidikan Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Negeri Yogyakarta
2013

APLIKASI TEKNIK ANALISIS BERBASIS INJEKSI ALIR DALAM PEMISAHAN DAN PRAKONSENTRASI LOGAM-LOGAM RENIK

Sulistiyani

Jurusan Pendidikan Kimia FMIPA Universitas Negeri Yogyakarta

Email: sulistiyani@uny.ac.id



ABSTRAK

Makalah ini bertujuan untuk mengkaji aplikasi FIA (*flow injection analysis*), yaitu teknik analisis berbasis injeksi alir khususnya dalam pemisahan dan prakonsentrasi logam-logam renik. Konsep dasar analisis injeksi alir yaitu memanipulasi sampel dan reagen secara kontinyu sesuai waktu dan analisis kuantitas dari konsentrasi analit pada kondisi tidak setimbang secara termodinamik. Faktor-faktor yang mempengaruhi dispersi antara lain volume sampel, laju alir *carrier*, rasio laju alir antara *carrier* dan reagen, manifold komponen, viskositas cairan serta temperatur. Pada kondisi normal, pengaruh viskositas dan temperatur dapat diabaikan. Teknik FIA telah banyak digunakan dalam berbagai keperluan, di antaranya untuk pemisahan dan prakonsentrasi logam-logam renik. Luasnya pengembangan analisis berbasis FIA tersebut karena instrumennya relatif sederhana, ekonomis, jumlah sampel dan reagen yang diperlukan sedikit, proses cepat, sangat baik digunakan untuk reagen yang bersifat volatil, serta mampu menghasilkan nilai pemekatan yang tinggi. Dalam aplikasi untuk tujuan prakonsentrasi, umumnya FIA ditandem dengan mikrokolom yang dihubungkan dengan detektor yang memiliki sensitivitas tinggi seperti spektrometer UV-vis dan spektroskopi serapan atom.

Kata kunci: FIA, injeksi alir, pemisahan, prakonsentrasi, logam renik

Pendahuluan

Pencemaran lingkungan perairan oleh logam-logam renik terus mengalami peningkatan hampir terjadi di seluruh dunia. Keberadaan logam-logam renik di alam dapat terjadi secara alami, namun sebagian besar dihasilkan oleh aktivitas manusia seperti pembuangan limbah industri ke lingkungan tanpa pengolahan standar terlebih dahulu (Zvinowanda *et al.*, 2009). Bahkan berdasarkan penelitian Mohiuddin *et al.*, (2009), pencemaran perairan di Jepang oleh logam-logam renik seperti seng, tembaga, kadmium, timbal, kromium, vanadium meningkat lebih dari 100 kali kondisi mula-mula hingga melebihi tingkat pencemaran rata-rata di dunia. Tingginya konsentrasi logam-logam renik di perairan menjadi masalah serius karena berdampak pada kelangsungan hidup hewan, tumbuhan bahkan manusia.

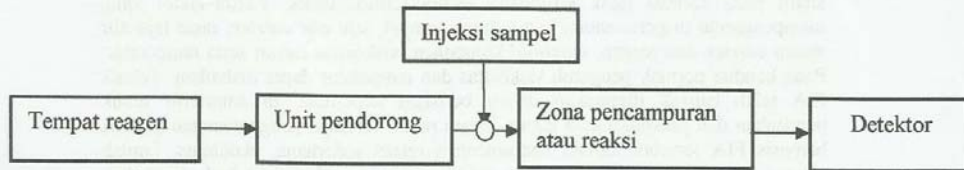
Perlu disadari bahwa konsentrasi kecil logam-logam dalam perairan sudah dapat berakibat fatal bagi makhluk hidup. Umumnya, logam-logam berat memiliki ambang batas toleransi pada level sangat rendah, yaitu $\mu\text{g/ppb}$. Padahal, sebagian besar instrumen analisis kimia bekerja pada kisaran konsentrasi ppm (Nicolau *et al.*, 2006). Oleh karena itu, sangat dibutuhkan metode analisis yang memungkinkan dideteksinya unsur-unsur logam yang bersifat toksik pada skala konsentrasi renik. Teknik yang telah banyak dikembangkan untuk keperluan analisis logam-logam renik adalah teknik analisis berbasis injeksi alir (FIA) melalui sistem prakonsentrasi dan detektor. Makalah ini bertujuan untuk mengkaji aplikasi FIA (*flow injection analysis*), yaitu teknik analisis berbasis injeksi alir khususnya dalam pemisahan dan prakonsentrasi logam-logam renik.

Pembahasan

Flow injection analysis (FIA) merupakan teknik analisis yang didasarkan pada injeksi sampel atau penyisipan sejumlah tertentu sampel ke dalam aliran larutan pembawa (*carrier*) menuju detektor. Konsep dasar FIA yaitu memanipulasi sampel dan zona reagen secara kontinyu sesuai waktu dan analisis kuantitas dari konsentrasi analit pada kondisi tidak

setimbang secara termodinamik. *Readout* dari metode dapat berupa data absorban, potensial elektroda, atau parameter fisik lain.

Analisis sistem injeksi biasanya terdiri dari pompa peristaltik bersaluran ganda, katub injeksi, *reactor coil*, dan detektor. Pompa digunakan untuk mendorong suatu aliran melalui pipa kapiler menuju ke pipa pencampuran (*reactor coil*) secara kontinyu. Katub injeksi digunakan untuk memasukkan sampel dengan volume yang sangat sedikit (μL). Reagen ditambahkan secara kontinyu ke dalam aliran pembawa yang berada dekat zona injeksi sehingga memungkinkan reagen/sampel bercampur. Reaksi menghasilkan produk yang membentuk gradien konsentrasi analit di sepanjang zona sampel. Sampel bersama-sama aliran pembawa dan reagen akan melalui *manifold*, kemudian mengalami reaksi kimia membentuk suatu spesi yang dideteksi oleh detektor. Skema diagram sistem injeksi alir sederhana dapat diamati pada Gambar 1. (David Harvey, 2000)



Gambar 1. Skema diagram sistem injeksi alir sederhana.

Sistem injeksi alir seringkali digunakan untuk mendukung proses pemisahan dan prakonsentrasi logam-logam renik. Beberapa aspek dasar pemisahan dan prakonsentrasi berbasis injeksi alir yang perlu diperhatikan antara lain sebagai berikut. (Skoog-West, 1996)

a. Faktor Pengayaan (*Enrichment Factor, EF*)

Faktor pengayaan merupakan rasio antara konsentrasi analit dalam konsentrat (C_e) dan konsentrasi analit dalam sampel original (C_s), yaitu:

$$EF = \frac{C_e}{C_s}$$

Pendekatan nilai EF diartikan sebagai rasio slope dari bagian linier pada kurva kalibrasi sebelum dan sesudah prakonsentrasi. Hal tersebut dilakukan berdasarkan respon detektor terhadap C_s . Nilai EF diperkirakan mendekati nilai sesungguhnya jika kondisi analit yang melibatkan respon detektor tidak mengalami perubahan pada dua kalibrasi.

Faktor pengayaan juga dapat dihitung dari perbandingan tinggi puncak sebelum dan sesudah prakonsentrasi. Kelemahan dari perbandingan langsung ini adalah biasanya sinyal analit sebelum prakonsentrasi sangat rendah. Selain itu, bentuk puncak yang menggambarkan distribusi analit dalam konsentrat dipengaruhi oleh desain geometrik dan dimensi komponen sistem prakonsentrasi injeksi alir, kinetik proses kimia, dan atau fisika yang terlibat dalam transfer fasa, serta laju rata-rata pembentukan konsentrat. Oleh karena itu, prediksi EF melalui bentuk puncak sering menimbulkan kesulitan.

b. Faktor Penambahan (*Enhancement Factor, N*)

Sinyal analit dalam sistem prakonsentrasi injeksi alir seringkali meningkat selama perjalanan konsentrat menuju detektor melalui suatu mekanisme selain karena peningkatan konsentrasi analit. Faktor penambahan dapat terjadi akibat penggunaan sejumlah pelarut organik sebagai media konsentrat yang mempengaruhi sinyal detektor. Sinyal analit lebih dipengaruhi oleh sinyal detektor dari sistem prakonsentrasi injeksi alir dibanding dari sistem tanpa prakonsentrasi. Pengaruh tersebut seharusnya dibedakan dari efek pengayaan agar diperoleh evaluasi yang tepat pada prakonsentrasi. Jika hal tersebut terjadi, maka perlu penentuan secara terpisah faktor penambahan pada kondisi operasional yang sama namun tanpa prakonsentrasi. Ketika sensitivitas faktor penambahan lebih besar dibandingkan

peningkatan konsentrasi analit dalam larutan, efek penambahan akan dikalikan dengan EF . Faktor penambahan total (N_t) akan menghasilkan faktor penambahan yaitu:

$$N_t = N_1 \cdot N_2 \dots N_n \cdot E_f$$

c. Efisiensi Konsentrasi (*Concentration Efficiency, CE*)

Salah satu alasan utama penggunaan sistem prakonsentrasi injeksi alir adalah efisiensi yang lebih tinggi dibandingkan sistem *batch*. Walaupun EF sering digunakan pada evaluasi sistem prakonsentrasi, namun EF tidak memberikan informasi yang cukup efisien. Alternatif lain dapat digunakan efisiensi konsentrasi (CE) untuk evaluasi dan perbandingan efisien berbagai sistem. CE diartikan sebagai hasil dari faktor pengayaan EF dan frekuensi sampling dalam sejumlah sampel yang dianalisis tiap menit. Jika f adalah frekuensi sampling yang dinyatakan dalam sampel yang dianalisis tiap jam, maka CE dinyatakan sebagai nilai faktor pengayaan analit yang dicapai oleh sistem dalam satu menit, yaitu:

$$CE = EF \cdot \left(\frac{f}{60}\right)$$

Oleh karena itu, nilai CE dapat digunakan untuk perbandingan efisiensi dari prosedur prakonsentrasi berdasarkan perbedaan prinsip pemisahan.

d. Indeks Konsumtif (*Consumptive Index, CI*)

Indeks konsumtif (CI) menyatakan efisiensi penggunaan sampel pada sistem prakonsentrasi secara alir. Konsep ini diartikan sebagai volume sampel dalam milliliter, yang diperlukan untuk mencapai suatu unit EF , dan dinyatakan dengan persamaan:

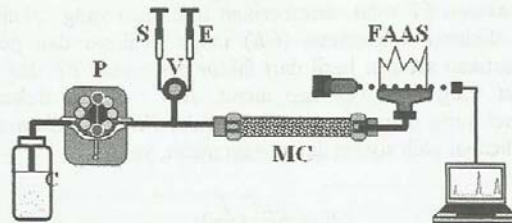
$$CI = \frac{V_s}{EF}$$

Dimana V_s adalah volume sampel yang diperlukan untuk mencapai nilai EF . Efisiensi menjadi sangat penting ketika jumlah sampel terbatas atau ketika sejumlah besar sampel harus diperoleh dan dikirim ke laboratorium yang jauh.

Berikut ini beberapa penelitian mengenai pemisahan dan prakonsentrasi logam-logam renik baik secara kromatografi maupun non kromatografi berbasis injeksi alir. Aristidis *et al.* (2002) mengembangkan metode prakonsentrasi tembaga, timbal, dan kromium berbasis injeksi alir yang dihubungkan dengan *flame atomic absorption spectrometry* (FAAS) sebagai detektor. Prakonsentrasi menggunakan mikro kolom yang diisi poliurethan (PUF) guna mengikat senyawa kompleks logam-PDC (pyrrolidine dithiocarbamate). Senyawa kompleks kemudian dielusi dengan menggunakan isobutylmethylketone dan dideteksi menggunakan FAAS. Analisis dilakukan pada kondisi pH dan laju alir optimum. Waktu prakonsentrasi yang dibutuhkan sekali deteksi adalah 1 menit dengan nilai *enhancement factor* masing-masing logam Cu(II), Pb(II), dan Cr(VI) adalah 170, 131, 28 dengan limit deteksi 0,2; 1,8; 2,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Data tersebut menunjukkan bahwa sistem prakonsentrasi berbasis injeksi alir yang digunakan cukup sensitif, cepat, dan fleksibel. *Recovery* sampel yang dicapai 95-101% menunjukkan bahwa teknik analisis yang dikembangkan sesuai untuk analisis sampel. Sementara standar deviasi secara berturut-turut adalah 2,8% (10 mg.L^{-1}), 3,4% (50 mg.L^{-1}), 3,6% (50 mg.L^{-1}) menunjukkan adanya presisi metode analisis yang sangat baik.

Ensafi *et al.* (2008) melaporkan hasil penelitiannya dalam mengembangkan metode prakonsentrasi selektif ion berbasis injeksi guna analisis ion Cd(II) dalam sampel limbah lumpur dan air laut. Mereka memanfaatkan kompleks Cd-Xylenol yang teretensi pada karbon aktif sebagai fasa padat dalam mikrokolom. Setelah dielusi dengan menggunakan 0,5 mol.L^{-1} larutan HNO_3 , ion Cd(II) diukur dengan menggunakan FAAS. Analisis tersebut dilakukan pada kondisi karbon aktif, pH, dan laju alir optimum yang menghasilkan nilai pengayaan 200. Limit deteksi yang dicapai 0,3 ng.mL^{-1} , sedangkan standar deviasi 4% untuk 20,0 ng mL Cd(II) . Analisis ion Cd(II) berbasis injeksi alir juga dikembangkan oleh Amran *et al.* (2009) dengan

mengembangkan sistem prakonsentrasi berupa kompleks resin polystyrene divinylbenzene dengan 1-(2-pyridylazo) 2-naphtol (PSDVB-PAN) dalam mikrokolom. Eluen yang digunakan adalah HNO_3 1 mol.L^{-1} . Ion Cd(II) yang terelusi kemudian dialirkan menuju detektor FAAS pada kondisi pH dan laju alir optimum. Daerah linier konsentrasi yang diperoleh adalah $10\text{--}150 \mu\text{g.L}^{-1}$ untuk 1 mL volume injeksi. Sistem yang dikembangkan tersebut memiliki kecepatan analisis 15 kali per jam dengan limit deteksi $1,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ dan standar deviasi $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ sebesar $1,8\%$. Data tersebut menunjukkan metode memiliki sensitivitas dan presisi yang sangat baik.



(Sumber: Amran, et.al., 2009)

Gambar 2. Diagram sistem prakonsentrasi on-line untuk prakonsentrasi dan analisis cadmium.
S: sampel; E: eluen; P: pompa peristaltik; MC: mini-kolom PSDVB-PAN; V: katup 8 jalur; FAAS: spektrometer serapan atom.

Panggabean, dkk. (2009) telah mengembangkan reaktor separator gas-cair terintegrasi untuk penentuan Sn(II) pada level renik dalam larutan secara injeksi alir. Reaktor separator gas-cair yang dimodifikasi dengan berbagai ukuran dan terintegrasi ke dalam sistem HG-QFAAS, dilaporkan dapat meningkatkan sensitivitas penentuan ion Sn(II) dalam larutan. Kinerja analitik yang diperoleh sangat baik, ditunjukkan dengan nilai presisi $1,12\%$, limit deteksi $3,74 \mu\text{g.L}^{-1}$ untuk volume injeksi sampel $100 \mu\text{L}$, sensitivitas untuk penentuan Sn(II) dengan metode ini 1200 kali lebih baik dari metode penentuan Sn(II) secara langsung dengan FAAS. Akurasi pengukuran sangat baik, ditunjukkan dengan % *recovery* penentuan Sn(II) dalam sampel air $> 95\%$, menunjukkan teknik ini layak digunakan untuk analisis ion Sn hingga orde pikogram.

Metode penentuan paladium renik melalui kromatografi pertukaran anion berbasis injeksi alir dengan menggunakan detektor spektrofotometer UV-vis. Pemisahan palladium dilakukan dengan menggunakan kolom kromatografi yang berisi IonPac AS4 dalam bentuk anion PdCl_4^{2-} , yang dielusi dengan menggunakan campuran HCl-HClO_4 . Setelah keluar kolom, anion kemudian direaksikan dengan KI dan dideteksi dengan spektrofotometer pada panjang gelombang 407 nm . Metode yang berhasil dikembangkan tersebut memiliki limit deteksi hingga 300 ng/L (Bruzzoniti *et.al.*, 2003).

Nano partikel TiO_2 yang dimodifikasi dengan 2-mercaptobenzothiazole (MBT) telah berhasil dikembangkan sebagai adsorbent untuk prakonsentrasi Cd(II) , Cu(II) dan Pb(II) . Ion-ion logam yang teradsorpsi ke dalam nano- TiO_2 -MBT dielusi dengan asam nitrat dan ditentukan dengan FAAS. Daerah linier pada kurva kalibrasi yang dihasilkan Cd , Cu , dan Pb secara berturut-turut adalah $0,2\text{--}25,0$; $0,2\text{--}20,0$, dan $3,0\text{--}70,0 \text{ ng.mL}^{-1}$, dengan limit deteksi $0,12$, $0,15$, dan $1,38 \text{ ng.mL}^{-1}$. Metode ini berhasil diaplikasikan untuk analisis sampel air dan endapan (Pourreza, *et.al.*, 2013).

Berdasarkan penelitian-penelitian yang telah dikembangkan selama ini, teknik pemisahan dan prakonsentrasi berbasis injeksi alir umumnya memanfaatkan kolom mini untuk pemisahan dan atau prakonsentrasi yang dihubungkan dengan pompa dan detektor seperti spektrofotometer dan spektroskopi serapan atom. Pada proses pemisahan dan prakonsentrasi, polimer dapat digunakan sebagai fasa diam yang bersifat nonpolar sehingga mampu meretensi senyawa-senyawa nonpolar akibat gaya elektrostatik. Pemisahan spesi tergantung pada polaritas dari analit terhadap fasa diam. Karakteristik polimer yang mempunyai ukuran pori relatif homogen memungkinkan polimer untuk digunakan sebagai adsorben yang baik.

Faktor-faktor yang mempengaruhi dispersi antara lain volume sampel, laju alir *carrier*, rasio laju alir antara *carrier* dan reagen, *manifold* komponen, viskositas cairan, serta temperatur. Pada kondisi normal, dua faktor terakhir pengaruhnya sangat kecil dan dapat diabaikan. Volume sampel terkecil yang dapat ditentukan dengan konstruksi injektor adalah 10-30 μL , sedangkan volume terbesarnya adalah 100-200 μL . Namun proses dispersi lebih ditentukan oleh *manifold* komponen, yaitu pengaruh rasio aliran (C/R) pada dispersi.

Penutup

Teknik analisis berbasis injeksi alir terbukti cukup efisien dan memungkinkan untuk digabungkan dengan sistem lain secara *on-line*. Teknik analisis menggunakan mikrokolom prakonsentrasi berbasis injeksi alir terbukti mampu meningkatkan sensitifitas atau kepekaan spektrometer sehingga memungkinkan analisis konsentrasi analit dalam sampel hingga level ng/mL. Kemampuan ini merupakan terobosan penting guna menganalisis logam-logam berat yang mana pada konsentrasi sangat rendah sudah bersifat berbahaya jika terakumulasi dalam tubuh. Keuntungan lain dari sistem alir adalah pada sistem alir otomatisasi terjadi penuh, analisis cepat, memiliki reproduktibilitas tinggi, dan jumlah sampel serta reagen yang diperlukan relatif sedikit. Selain itu, teknik analisis injeksi alir dalam pemisahan dan prakonsentrasi merupakan sistem tertutup dan berlangsung cepat sehingga sangat mendukung ketika analisis melibatkan bahan-bahan kimia yang bersifat volatil.

Daftar Pustaka

- Amran, M. B., Panggabean, A. S., Sulaeman, A., and Rusnadi, M., 2011. *Preparation of a Chelating Resin and its Application as a Preconcentration System for Determination of Cadmium in River Water by Flow Injection Analysis*. *Int. J. Environ. Res.*, 5(2), 531-536.
- Aristidis N. Anthemidis, George A. Zachariadis, John A. Stratis. 2002. *On-line Preconcentration and Determination of Copper, Lead and Chromium(VI) Using Unloaded Polyurethane Foam Packed Column by Flame Atomic Absorption Spectrometry in Natural Waters and Biological Samples*. *Talanta* 58, 831-840.
- Bruzzoniti M.C., Mucchino C., Tarasco E., Sarzanini C., 2003. *On-line Preconcentration, Ion Chromatographic Separation and Spectrophotometric Determination of Palladium at Trace Level*. *J Chromatogr A*, 1007(1-2), 93-100.
- David Harvey. 2000. *Modern Analytical Chemistry*. 1st ed. USA: The McGraw-Hill Companies, Inc. p. 649-658.
- Ensafi, A.A. and Shiraz, A.Z. 2008. *Combination of Solid Phase Extraction and Flame Atomic Absorption Spectrometry for Trace Analysis of Cadmium*. *J. Braz. Chem. Soc.*, 19(1), 11-17.
- Mohiuddin, K. M., Zakir, H. M., Otomo, K., Sharmin, S., Shikazono, N. 2010. *Geochemical Distribution of Trace Metal Pollutants in Water and Sediments of Downstream of An Urban River*. *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 7 (1), 17-28.
- N. Pourreza, S. Rastegarzadeh, A. Larki. 2013. *Simultaneous Preconcentration of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) on Nano-TiO₂ modified with 2-Mercaptobenzothiazole Prior to Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination*. *Journal of Industrial and Engineering*. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X13005352> diakses tanggal 2 November 2013.
- Nicolau, R., Galera-Cunha, A., Lucas, Y., 2006. *Transfer of Nutrients and Labile Metals from the Continent to The Sea by a Small Mediterranean River*. *Chemosphere*, 63(3), 469-476.

Panggabean, A.S., Amran, M.B., Buchari, and Pasaribu, S.B., 2010. *Integrated Gas-Liquid Separator-Reactor for Determination Sn(II) at Trace Levels in Solution*. Indo. J. Chem., 10 (1), 51-57.

Skoog, D. A., West, D. M. and Holler, F. J., (1996). *Fundamental of Analytical Chemistry*. 7th ed., New York: Saunders College publishing.

Zvinowanda, C. M., Okonkwo, J. O., Shabalala, P. N., Agyei, N.M., 2009. *A novel Adsorbent for Heavy Metal Remediation in Aqueous Environments*. Int. J. Environ. Sci. Tech., 6(3), 425-434.