

Volume 17, Nomor 1, April 2012

ISSN: 1412-3991

JURNAL PENELITIAN

Saintek

- Eksplorasi Bakteri Termofilik Pasca Erupsi Merapi Sebagai Penghasil Enzim Ekstraseluler
- Pengaruh Geometri Ruang Tersirkulasi Terhadap Distribusi Tekanan Gas: Kasus pada Sumber Ion Siklotron
- Aktivitas Antiplasmodial Ekstrak Metanol Beberapa Tumbuhan Obat Herbal Secara *In Vivo*
- Pemanfaatan Natrium Karbonat Untuk Meningkatkan Kualitas Arang Bakau pada Proses Karburising Padat
- Pengembangan Model Pengomposan Sampah Daun Sistem Tumpukan "Model Windrow" dengan Penambahan Abu Vulkanik Erupsi Merapi
- Modifikasi Sistem Pengapian Konvensional Menjadi Pengapian Elektronik
- Pengembangan Metode Analisis Renik Spesi Cr(VI) Menggunakan Teknik Prakonsentrasi Berbasis Analisis Injeksi Alir

LPPM
UNIVERSITAS NEGERI YOGYAKARTA

SAINTEK

Volume
17

Nomor
1

Halaman
1 - 80

YOGYAKARTA

ISSN: 1412-3991

PENGEMBANGAN METODE ANALISIS RENIK SPESI Cr(VI) MENGUNAKAN TEKNIK PRAKONSENTRASI BERBASIS ANALISIS INJEKSI ALIR

Sulistiyani

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Yogyakarta
Jalan Colombo No. 1 Yogyakarta, 55281
Email: sulistiyani_uny@yahoo.co.id

Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui kinerja metode prakonsentrasi spesi renik Cr(VI) secara non-kromatografi berbasis analisis injeksi alir (FIA) dengan teknik deteksi spektrofotometri fasa padat. Analisis sampel menggunakan kolom XAD-4 dengan aqua DM sebagai pembawa dan aseton sebagai eluen. Pengukuran spektrofotometri pada panjang gelombang 540 nm. Kondisi optimum pH kompleks Cr(VI)-DPC maupun pH retensi XAD terhadap Cr(VI)-DPC adalah 1. Kapasitas retensi XAD-4 pada penelitian ini adalah 0,12 mg Cr/ g XAD. Kajian parameter analitik menunjukkan bahwa kinerja metode ini cukup baik. Nilai presisi yang dinyatakan sebagai koefisien variasi kurang dari 5% pada konsentrasi renik (ppb). Kepekaan dari metode ini mencapai konsentrasi 0,77 ppb dan limit deteksi mencapai 4,5 ppb. Daerah linier dari konsentrasi diperoleh antara 40 ppb sampai 80 ppb dengan koefisien relasi 0,997. Nilai pemekatan (EF) dari prakonsentrasi dengan metode ini mencapai 14 kali. Dari hasil aplikasi metode, diperoleh konsentrasi spesi Cr(VI) yang terdapat dalam sampel air dari lingkungan industri pertambangan adalah masing-masing 2,67 ppm dan 1,38 ppm.

Kata kunci: prakonsentrasi, Cr(VI), XAD, DPC, FIA.

Abstract

This research aims to determine the performance of the method for on-line non-chromatographic preconcentration for species of chromium(VI) traces based on flow injection analysis (FIA) by detection technique solid phase spectrophotometric. Analysis of the sample was performed using a XAD-4 column with aqua DM as carrier and acetone as eluent. The spectrophotometric measurement was realized at wave length 540 nm. The optimum pH of a complex Cr(VI)-DPC and the optimum pH of a retention Cr(VI)-DPC on XAD-4 was 1. The retention capacity of XAD-4 in this experiment was 0.12 mg Cr/g XAD. The study of analytical parameters showed that this method work was reliable. The precision has been expressed as coefficient of variation below 5% for concentration order $\mu\text{g/L}$. Sensitivity of the method found a level concentration of 0.77 ppb and limit detection reached 4.5 ppb. The linear range of Cr(VI) concentration attained between 40 ppb to 80 ppb with correlation of coefficient was 0.997. The enrichment factor of preconcentration of this method reached 14 times. From the results of application of the method, obtained species concentration of Cr(VI) found in water samples from the mining industry are respectively 2.67 ppm and 1.38 ppm.

Keywords: preconcentration, Cr(VI), XAD, DPC, flow injection analysis.

PENDAHULUAN

Pencemaran lingkungan oleh logam-logam toksik semakin meningkat dari waktu

ke waktu, salah satunya kromium. Tingkat toksisitas logam-logam berkaitan dengan konsentrasi dan bentuk spesinya. Kro-

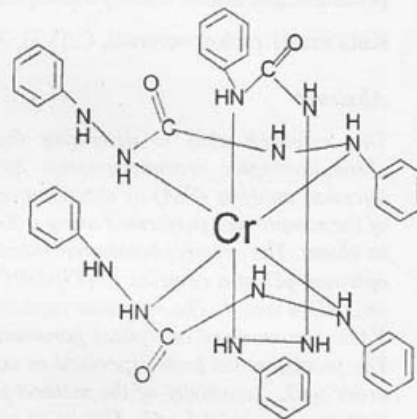
mium termasuk salah satu logam yang bersifat toksis pada nilai yang melebihi batas standar dan relatif pada bentuk spesinya.

Bentuk spesi kromium yang dominan adalah Cr(VI) dan Cr(III). Kedua spesies memiliki sifat yang berbeda. Spesi Cr(III) esensial untuk menjaga metabolisme glukosa, lemak, dan protein. Sebaliknya spesi Cr(VI) dikenal toksik dan bersifat karsinogenik. Spesi Cr(VI) merupakan oksidator kuat dan mampu menembus membran sel sehingga dinyatakan bersifat karsinogen. Oleh karena itu, penentuan kedua spesi kromium tersebut harusnya dilakukan secara terpisah (Domínguez, 2002).

Kandungan kromium di alam sebenarnya relatif rendah (1 sampai beberapa $\mu\text{g/L}$). Beberapa limbah industri diidentifikasi sebagai sumber pencemaran kromium di lingkungan. Spesi kromium yang ada dalam perairan dapat heksavalen dan trivalen, meskipun bentuk trivalen jarang terdapat pada air minum. Sebagian besar negara menerapkan ambang batas kromium dalam air minum adalah 50 ppm. Air limbah dari industri cat, penyamakan kulit, keramik, tekstil, logam dan alloy, serta plating mempunyai konsentrasi spesi Cr(VI) yang tinggi. Akibatnya, pembuangan air limbah tanpa proses penetralan standar menyebabkan pencemaran lingkungan terutama air tanah (Soomro, *et al.*, 2011).

Perbedaan toksisitas dan konsentrasi spesi Cr(III) dan Cr(VI) dalam sistem biologi menyebabkan penentuan kandungan kromium total kurang memberikan informasi terhadap bahaya kesehatan. Oleh karena itu, spesiasi menjadi penting karena setiap spesi kromium mempunyai sifat-sifat yang berbeda secara biologi, kesehatan, dan toksikologi.

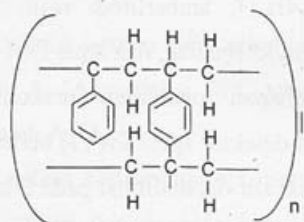
Spesi Cr(VI) mempunyai kemampuan besar membentuk senyawa kompleks dengan ligan-ligan termasuk 1,5 *diphenyl carbazide* (DPC). Melalui model molekuler dapat digambarkan bahwa ion Cr(VI) membentuk kompleks oktahedral dengan DPC (Gambar 1) (Krull, 1991 dan Soomro, *et al.*, 2011).



Gambar 1.
Struktur Kompleks Cr(VI)-DPC
Berdasarkan Teori Model Atom

Kolom mikro berbasis polimer organik diharapkan dapat memisahkan dan atau mengkonsentrasi spesi kromium. Istilah polimer digunakan untuk menggambarkan

bahan yang mempunyai berat molekul besar yang tersusun dari puluhan, ratusan, ribuan, hingga jutaan monomer. Polimer rendah mempunyai berat molekul antara 10.000 sampai 20.000, sedangkan polimer tinggi mempunyai berat molekul antara 20.000 sampai jutaan (O dian, 2004). Salah satu polimer adalah Amberlite® resin XAD-4. Polimer XAD-4 tersusun dari struktur *polystyrene divinylbenzene* (Gambar 2) sehingga bersifat nonpolar. Polimer tersebut merupakan resin makroretikuler yang menyerap serta melepaskan spesi ionik melalui interaksi hidrofobik dan kepolaran. Polimer XAD-4 sangat berguna untuk tujuan analitik di antaranya deteksi dan identifikasi narkotik serta kontaminan-kontaminan organik lingkungan (Li, A., *et al.*, 2001).



Gambar 2.
Struktur Amberlite® Resin XAD-4

Seringkali metode spektrofotometri menjadi pilihan karena cukup sensitif, selektif, dan cepat (Qiufen Hu, *et al.*, 2004). Analisis dengan menggunakan metode tersebut juga relatif sederhana dan memerlukan biaya operasional yang rendah. Namun, metode spektrofotometri biasanya kurang

sensitif untuk menentukan konsentrasi rendah ion-ion dalam sampel lingkungan (Yang, *et al.*, 2006). Salah satu metode untuk mengatasi kesulitan dalam spesiasi kromium pada konsentrasi rendah adalah teknik tandem. Prinsip teknik tandem tersebut meliputi proses pemisahan spesi hingga mencapai konsentrasi yang cukup untuk analisis dan proses deteksi. Sistem pemisahan terdiri dari beberapa perangkat, yaitu sistem pemasok pelarut dengan bagan utamanya pompa bertekanan tinggi yang mengalirkan pelarut dan sampel yang diinjeksikan melalui injektor ke dalam kolom mikro. Sistem deteksi terdiri dari detektor yang dihubungkan pada ujung akhir kolom mikro (Skoog, West, and Holler, 1996).

Konsep dasar analisis injeksi alir merupakan manipulasi sampel dan zona *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, dua faktor terakhir pengaruhnya sangat kecil dan dapat diabaikan (Michael, *et al.*, 2007).

Absorpsiometri fasa padat (*solid phase absorptiometry*) merupakan integrasi dari pemisahan dan deteksi komponen-komponen dalam sistem alir dengan

adsorben yang terdapat dalam *flow-cell*. Pada metode tersebut spesi-spesi saat teretensi pada fasa padat dikarakterisasi langsung oleh detektor. Oleh karena itu, teknik ini mempunyai sensitivitas sangat tinggi karena tidak memerlukan pelarutan spesi oleh eluen.

Desain fasa padat pada sistem adsorpsiometri fasa padat secara alir dapat menggunakan kolom mikro (*cell-flow*) yang dimodifikasi. Syarat utama dari kolom mikro yang digunakan pada metode tersebut, yaitu kolom mikro harus transparan. Material fasa padat yang gelap akan mengurangi intensitas sinar secara berlebihan (Richter, Toral, and Castro, 2012).

Berdasarkan uraian di atas, penelitian ini termasuk ruang lingkup penelitian lingkungan dan kesehatan dengan rumusan masalah adalah bagaimana kinerja metode prakonsentrasi spesi renk Cr(VI) secara non-kromatografi berbasis analisis injeksi alir (FIA) dengan deteksi spektrofotometri fasa padat. Selanjutnya, dari penelitian ini diharapkan akan diperoleh suatu metode alternatif untuk spesiasi senyawa kromium(VI) terutama dalam lingkungan air.

METODE PENELITIAN

Metode yang dikembangkan dalam penelitian ini adalah spesiasi kromium melalui prakonsentrasi spesi yang diikuti dengan kuantisasi secara langsung. Prakon-

sentrisi spesi kromium menggunakan kolom mikro yang dilakukan dengan teknik analisis injeksi alir (FIA). Kelebihan penggunaan analisis injeksi alir adalah meningkatkan prakonsentrasi selektif spesi pada kolom mikro yang dilalui, waktu analisis yang cepat, dan jumlah sampel yang diperlukan sedikit.

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini antara lain: pompa peristaltik (Ismatec®), pipa tygon berdiameter dalam antara 0,07-0,10 cm, spektrofotometer serapan atom (GBC 902), spektrofotometer sinar tampak (Shimadzu 4852 A), pH meter, kolom mikro, dan alat-alat gelas.

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini memiliki tingkat kemurnian pro analisis (p.a). Bahan-bahan tersebut antara lain: aseton, HNO_3 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, amberlite® resin XAD-4, 1,5 diphenylcarbazine, dan aqua DM.

Tahapan penelitian prakonsentrasi-kompleks-detektor spesi Cr(VI) berbasis analisis injeksi alir dapat dilihat pada Diagram 1.

Penentuan pH optimum larutan DPC dilakukan secara *batch*. Dibuat larutan DPC 0,1% dengan variasi pH dari 1 sampai 4. Setiap larutan tersebut dipipet 10 mL kemudian dimasukkan ke dalam 4 gelas kimia yang masing-masing berisi 0,5000 g polimer XAD-4. Setelah diaduk perlahan selama 5 menit, filtrat diukur absorbansinya pada daerah sinar tampak (360 nm) sebagai

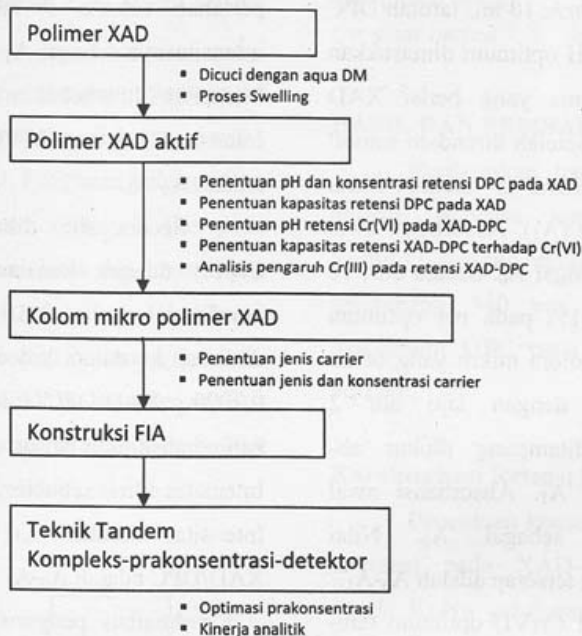


Diagram 1.
Diagram Alir Penelitian Prakonsentrasi-Kompleks-Detektor Spesi Cr(VI)
Berdasarkan FIA

A_1 . Absorbansi larutan awal sebelum adsorpsi sebagai A_0 . Absorbansi DPC yang terikat XAD adalah $A_0 - A_1$.

Analisis konsentrasi optimum larutan DPC dilakukan dengan cara *batch*. Dipipet 10 mL setiap larutan DPC 0,05%, 0,1%, dan 0,15% pada kondisi pH optimum, kemudian ditambahkan ke dalam 3 buah gelas kimia yang masing-masing berisi XAD 0,5000 g. Setelah diaduk perlahan selama 5 menit, filtrat diukur absorbansinya sebagai A_1 (360 nm). Absorbansi larutan sebelum adsorpsi sebagai A_0 . Absorbansi DPC yang terikat XAD adalah $A_0 - A_1$.

Analisis waktu minimal DPC teretensi secara optimum pada polimer XAD dilakukan dengan metode alir. Polimer XAD sebanyak 0,2000 gram dimasukkan dalam kuvet sampel dari spektroskopi sinar tampak. Selanjutnya larutan DPC 0,1% dialirkan melalui kuvet dan diukur nilai absorbansinya mulai 0 menit (A_0) sampai 30 menit (A_1). Absorbansi DPC yang terikat XAD adalah $A_0 - A_1$.

Penentuan jumlah DPC yang terikat pada XAD dilakukan dengan membandingkan jumlah DPC yang diretensikan secara *batch* dengan jumlah DPC yang diretensikan

secara alir. Secara *batch*, 10 mL larutan DPC 0,1% pada kondisi pH optimum dimasukkan ke dalam gelas kimia yang berisi XAD sebanyak 0,5000 g. Setelah direndam sambil diaduk perlahan selama 5 menit, filtrat diukur absorbansinya (A_1). Absorbansi awal sebelum adsorpsi sebagai A_0 . Secara alir, 10 mL larutan DPC 0,1% pada pH optimum dialirkan ke dalam kolom mikro yang berisi 0,2000 g XAD-4 dengan laju alir 2 mL/menit. Filtrat ditampung diukur absorbansinya sebagai A_1 . Absorbansi awal sebelum adsorpsi sebagai A_0 . Nilai absorbansi DPC yang terserap adalah A_0-A_1 .

Penentuan pH Cr(VI) optimum terestensi pada XAD-DPC dilakukan secara alir. Larutan standar Cr(VI) divariasikan nilai pHnya (1 sampai 4). Selanjutnya, larutan Cr(VI) dilewatkan kolom yang berisi XAD-DPC sebanyak 0,5000 g. Setelah filtrat ditampung, filtrat diukur nilai absorbansi spesi Cr(VI) menggunakan SSA. Absorbansi filtrat awal sebagai A_0 . Absorbansi Cr(VI) yang diserap XAD-DPC adalah A_0-A_1 .

Penentuan kapasitas retensi XAD-DPC terhadap Cr(VI) dilakukan dengan cara *batch* dan cara alir. Secara *batch*, dibuat larutan standar Cr(VI) dengan variasi konsentrasi 1 ppm sampai 7 ppm pada kondisi pH optimum. Setiap larutan Cr(VI) dipipet 10 mL kemudian dimasukkan ke dalam gelas kimia yang berisi 0,5000 g XAD-DPC. Setelah direndam dan diaduk

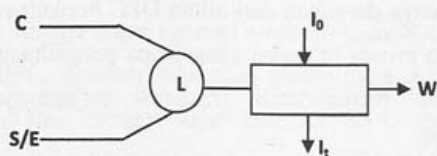
perlahan selama 5 menit, filtrat diukur intensitasnya sebagai A_1 menggunakan SSA. Intensitas filtrat sebelum adsorpsi sebagai A_0 . Intensitas larutan Cr(VI) pada XAD-DPC adalah A_0-A_1 .

Secara alir, dibuat larutan standar Cr(VI) dengan konsentrasi 3 ppm pada kondisi pH optimum. 10 mL larutan tersebut dialirkan ke dalam kolom mikro yang berisi 0,2000 g XAD-DPC. Filtrat yang ditampung kemudian diukur absorbansinya sebagai A_1 . Intensitas filtrat sebelum adsorpsi sebagai A_0 . Intensitas larutan Cr(VI) yang diserap XAD/DPC adalah A_0-A_1 .

Analisis pengaruh spesi Cr(III) terhadap retensi Cr(VI) pada XAD-DPC dilakukan secara alir. Pompa-kolom mikro-SSA dirangkai secara langsung sehingga larutan yang keluar kolom mikro langsung menuju detektor. Profil I, 10 mL larutan Cr(III) 1 ppm (pH ~1) ditambah dengan 0,5 mL DPC 0,1%. Selanjutnya, larutan tersebut dilewatkan kolom mikro yang berisi 0,2000 g XAD-DPC. Profil II, 10 mL larutan Cr(VI) 1 ppm (pH ~1) ditambah dengan 0,5 mL DPC 0,1%. Selanjutnya, larutan dilewatkan kolom mikro yang berisi 0,2000 g XAD-DPC. Profil III, 10 mL larutan Cr(VI)-Cr(III) dengan perbandingan 1 : 1 (pH ~1) ditambah dengan 0,5 mL DPC 0,1%. Selanjutnya larutan dilewatkan kolom mikro yang berisi 0,2000 g XAD-DPC. Ketiga profil sinyal yang dihasilkan kemudian diamati dan dibandingkan.

Laju alir yang digunakan 2 mL/menit selama 5 detik.

Kolom yang digunakan mempunyai panjang 4,8 cm diameter 0,4 cm dengan berisi 0,3450 g XAD. Pengisian kolom mikro dilakukan dengan cara kering. Kajian pada penelitian ini meliputi jenis dan konsentrasi eluen, jumlah analit, dan kurva kalibrasi. Setelah diperoleh kondisi optimum, kemudian dikaji kinerja analitik metode analisis penelitian. Berikut ini skema sistem FIA penelitian yang digunakan.



Gambar 4.
Skema Sistem FIA Penelitian

Keterangan:

C = carrier, E = eluen,
 L = stream-selektor S = injektor sampel

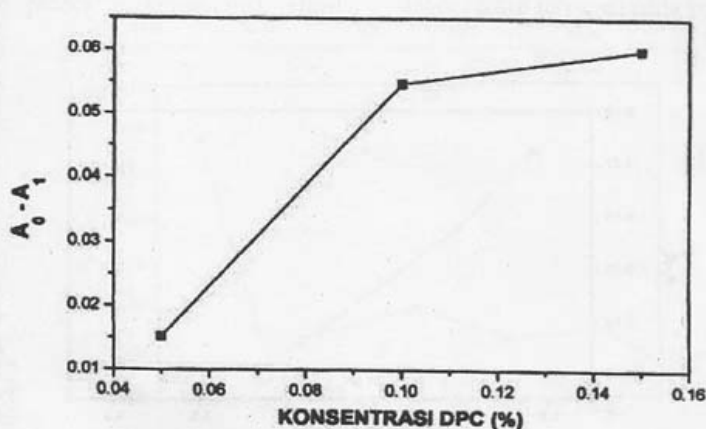
M = kolom mikro I_0 = sinar input
 I_t = sinar output W = pembuangan

HASIL DAN PEMBAHASAN

Berdasarkan hasil penelitian pendahuluan, senyawa kompleks Cr(VI)-DPC memiliki serapan maksimum pada panjang gelombang 540 nm, sedangkan serapan maksimum DPC pada panjang gelombang 360 nm.

Karakterisasi Retensi DPC pada XAD

Penentuan konsentrasi optimum DPC teretensi pada XAD-4 dilakukan secara *batch*. Kurva yang menunjukkan hubungan antara absorbansi yang diserap dengan konsentrasi DPC dapat dilihat pada Gambar 5. Dari Gambar 5 dapat diamati bahwa pada konsentrasi DPC 0,1% serapan XAD-4 relatif konstan. Hal ini mengindikasikan bahwa XAD-4 sudah jenuh menyerap DPC. Oleh



Gambar 5.
Profil Adsorpsi XAD terhadap DPC secara *Batch*

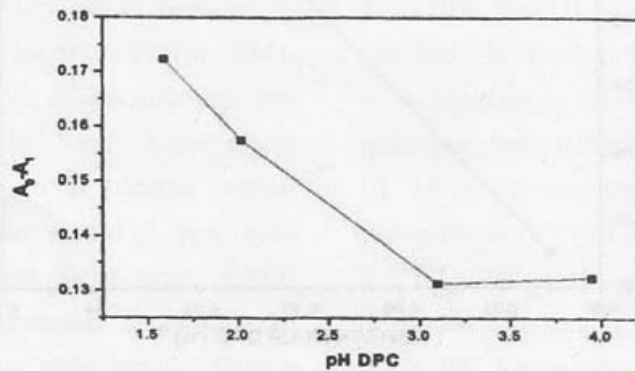
karena itu, konsentrasi yang digunakan untuk analisis adalah 0,1%.

Analisis pH retensi DPC pada XAD-4 menunjukkan bahwa pH optimum DPC teretensi pada XAD adalah ~1 dengan waktu yang diperlukan kurang dari 5 menit. Hasil analisis tersebut mengindikasikan bahwa DPC mempunyai kemampuan yang cukup baik pada XAD-4 terutama dalam kondisi asam. Peningkatan jumlah ion H^+ mempengaruhi kesetimbangan disosiasi DPC yang bersifat asam lemah untuk mengarah pada pembentukan molekul. Semakin banyak jumlah DPC membentuk molekul, semakin banyak juga spesi DPC yang teretensi pada XAD-4. Hal ini terjadi karena DPC dalam bentuk molekul relatif bersifat nonpolar sehingga pengaruh gaya van der Waals XAD-DPC lebih dominan. Oleh karena itu, pada kondisi asam jumlah DPC yang teretensi pada XAD-4 lebih banyak dan lebih cepat.

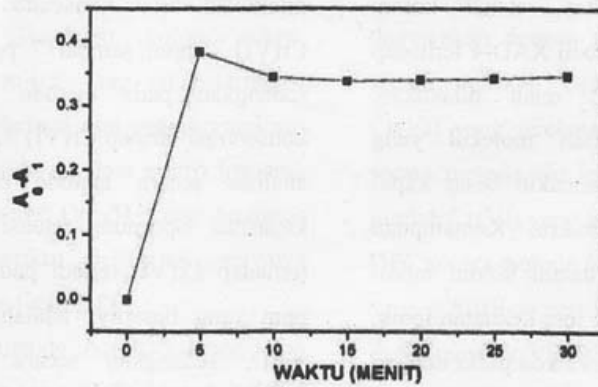
Kemampuan retensi DPC pada XAD-4 sangat mempengaruhi efektifitas dari proses prakonsentrasi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa jumlah DPC yang terikat pada XAD-4 secara metode alir lebih banyak (13,86 mg DPC/g XAD) dibanding secara *batch* (8,93 mg DPC/g XAD). Hal ini dimungkinkan karena pada sistem alir DPC secara kontinyu berinteraksi dengan permukaan XAD-4 secara konstan dan tanpa pengadukan. Sistem alir yang kontinyu akan mendesak XAD-4 meretensi DPC karena adanya dorongan dari aliran DPC berikutnya dan proses interaksi yang tanpa pengadukan akan memperkecil frekuensi terlepasnya DPC.

Karakterisasi Retensi Cr(VI) pada XAD-DPC

Penentuan pH spesi Cr(VI) bertujuan untuk mengetahui kondisi pH Cr(VI)



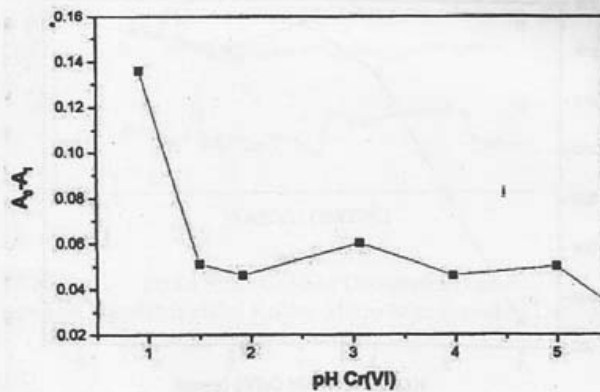
Gambar 6.
Profil Serapan DPC yang Teretensi pada XAD-4



Gambar 7.
 Profil Waktu Optimum Serapan XAD-4 terhadap DPC secara Alir

sehingga dapat optimal teretensi pada XAD-DPC. Analisis dilakukan secara metode alir *off-line* menggunakan detektor SSA. Pada analisis pH tersebut, larutan standar Cr(VI) dilewatkan pada kolom mikro yang berisi XAD-DPC. Selanjutnya, nilai absorbansi spesi Cr(VI) yang teretensi oleh XAD-DPC dihitung dari nilai absorbansi filtrat sebelum dan sesudah proses prakonsentrasi. Hasil

analisis menunjukkan bahwa spesi Cr(VI) optimum teretensi pada XAD-DPC pada pH ~1. Hal ini terjadi karena pada pH asam kompleks Cr(VI)-DPC yang terbentuk lebih kuat dan DPC yang tidak membentuk kompleks juga lebih bersifat molekuler. Oleh karena itu, kolom mikro lebih bersifat non-polar sehingga spesi Cr(VI) pada pH rendah lebih efektif teretensi pada kolom mikro.



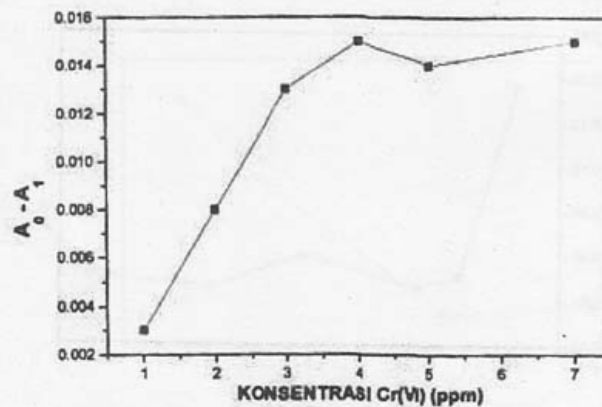
Gambar 8.
 Profil Serapan DPC yang Teretensi pada XAD-4

Analisis kapasitas retensi kolom mikro yang berisi adsorben XAD-4 terhadap kompleks Cr(VI)-DPC telah dilakukan. Semakin banyak jumlah molekul yang diserap menunjukkan semakin besar kapasitas retensi kolom mikro. Kemampuan adsorpsi spesi Cr(VI) dalam kolom mikro dipengaruhi oleh ukuran ion, kekuatan ionik, dan pembentukan senyawa kompleks dengan DPC. Cr(VI) mempunyai ukuran ion yang lebih kecil dibandingkan dengan ion Cr(III) sehingga memungkinkan lebih banyak senyawa Cr(VI)-DPC yang teradsorpsi ke dalam pori XAD-4. Kekuatan ionik Cr(VI) yang besar menyebabkan ikatan kompleks Cr(VI)-DPC juga kuat sehingga mudah teretensi pada XAD-4 karena pengaruh gaya van der Waals yang lebih kuat.

Analisis kapasitas retensi XAD-DPC terhadap Cr(VI) dilakukan secara metode *batch* dan metode alir. Pada metode *batch*

dilakukan variasi konsentrasi larutan standar Cr(VI) 1 ppm sampai 7 ppm (Gambar 9), sedangkan pada metode alir digunakan konsentrasi larutan Cr(VI) 3 ppm. Dari hasil analisis secara metode *batch* diperoleh kapasitas optimum retensi kolom mikro terhadap Cr(VI) terjadi pada konsentrasi 3 ppm yang besarnya adalah 0,08 mg Cr/g XAD, sedangkan secara alir kapasitas optimum retensi kolom mikro terhadap Cr(VI) adalah 0,12 mg Cr/g XAD. Dengan demikian penggunaan metode alir lebih meningkatkan efektivitas retensi analit pada kolom mikro.

Kemampuan Cr(VI) teretensi pada XAD-DPC sangat dipengaruhi oleh kesetimbangan yang terbentuk pada bidang antarmuka antara fasa diam dan fasa gerak serta kelarutan relatif zat terlarut pada fasa geraknya. Kompetisi terjadi antarmolekul-molekul zat terlarut yang secara kontinyu



Gambar 9.
Profil Serapan XAD-DPC terhadap Cr(VI) secara *Batch*

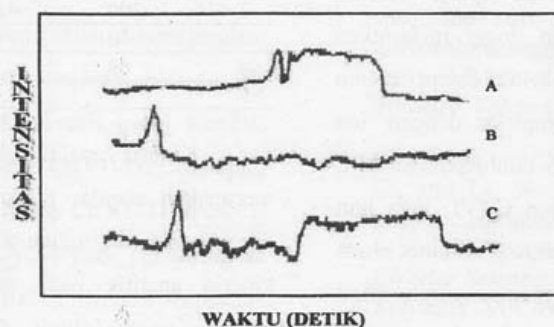
mengadakan kontak dengan permukaan fasa diam (XAD-DPC) dalam kolom mikro. Molekul atau ion-ion yang tidak teretensi akan tertahan beberapa saat pada permukaan kemudian keluar dari kolom mikro bersama fasa gerak. Ion-ion Cr(VI) yang teretensi dalam kolom mikro berbentuk senyawa kompleks dengan ligan DPC.

Secara metode *batch*, kontak yang terjadi antara ion-ion Cr(VI) dengan XAD-4 relatif sempurna. Namun, dengan adanya pengadukan memudahkan ion-ion yang telah teretensi lepas kembali. Pada sistem alir ada kemungkinan kontak antara ion-ion dalam fasa gerak tidak sempurna. Namun, dengan laju yang relatif lambat terlepasnya kembali ion-ion dapat diminimalkan sehingga retensi ion-ion yang telah teradsorpsi dalam XAD-4 lebih kuat. Selain itu, kontak yang optimal

antara fasa diam dan fasa gerak dapat diupayakan dengan mengatur kolom mikro secara vertikal. Oleh karena itu, jumlah Cr(VI) yang teretensi ke dalam XAD-DPC secara metode alir lebih besar dibandingkan jumlah Cr(VI) yang teretensi ke dalam XAD-DPC secara metode *batch*.

Analisis serapan spesi Cr(III) terhadap retensi Cr(VI)-DPC menunjukkan bahwa spesi Cr(III) tidak teretensi dalam kolom mikro XAD-4 yang dapat diamati jelas menggunakan SSA (Gambar 10).

Analisis dilakukan secara alir dengan membandingkan sinyal yang dihasilkan setelah spesi Cr(VI) melalui kolom mikro, sinyal yang dihasilkan setelah spesi Cr(III) melalui kolom mikro, dan sinyal yang dihasilkan setelah campuran spesi Cr(VI) dan Cr(III) melalui kolom mikro.



Gambar 10.
Profil Sinar Cr yang Dikomplekskan
dengan DPC setelah melalui Kolom Mikro Menggunakan Detektor SSA

Keterangan:

- (A) Sinyal Spesi Cr(III),
- (B) Sinyal Spesi Cr(VI),
- (C) Sinyal Spesi Cr(VI)-Cr(III)

Profil sinyal A menunjukkan tidak adanya tinggi sinyal yang signifikan. Profil sinyal B menunjukkan tinggi sinyal signifikan yang seolah-olah kolom mikro langsung jenuh setelah spesi Cr(III) melalui kolom mikro. Profil sinyal C hampir sama dengan profil sinyal B yang menghasilkan sinyal signifikan pada awal waktu retensi setelah campuran spesi Cr(VI) dan Cr(III) melalui kolom mikro. Fenomena ini berarti bahwa hanya spesi Cr(VI) yang teretensi dalam kolom mikro sedangkan spesi Cr(III) tidak teretensi dalam kolom mikro dan langsung menuju detektor. Dengan demikian, keberadaan spesi Cr(III) tidak mengganggu retensi Cr(VI)-DPC pada XAD-4.

FIA Prakonsentrasi

Eluen yang digunakan dalam penelitian ini adalah aseton (*p.a*). Aseton mempunyai kemampuan tinggi melarutkan DPC. Sementara itu, DPC dalam kolom mikro membentuk kompleks dengan ion Cr(VI) sehingga dengan dilarutkannya DPC secara tidak langsung ion Cr(VI) juga ikut terelusi dari kolom mikro. Volume eluen yang digunakan tidak mempengaruhi hasil analisis secara langsung. Semakin banyak volume eluen, proses elusi komponen-komponen yang teretensi dalam kolom mikro relatif semakin sempurna. XAD-4 yang telah teretensi senyawa kompleks berwarna ungu. Namun jika sudah dielusi maka akan

berwarna putih kembali. Berdasarkan hasil analisis, volume minimal eluen yang diperlukan untuk melulusi sempurna komponen-komponen yang teretensi dalam kolom mikro yang berisi 0,345 g polimer XAD-4 adalah 5 mL.

Jumlah analit berpengaruh pada tinggi sinyal yang dihasilkan. Tinggi sinyal analit pada metode prakonsentrasi dengan deteksi spektrometri fasa padat merupakan perubahan nilai absorbansi dari 0 detik sampai t detik. Dari hasil penelitian, variasi konsentrasi dan volume analit pada jumlah analit sama menghasilkan tinggi sinyal yang sama (Tabel 1).

Tabel 1. Tinggi Sinyal Cr(VI) secara Spektrofotometri Fasa Padat

| No | Konsentrasi (ppb) | Volume (mL) | Tinggi Sinyal (ΔA) |
|----|-------------------|-------------|------------------------------|
| 1 | 200 | 2,1 | 0,230 |
| 2 | 100 | 4,2 | 0,227 |
| 3 | 70 | 6 | 0,241 |
| 4 | 60 | 7 | 0,239 |
| 5 | 50 | 8,4 | 0,241 |

Kinerja analitik dari suatu metode merupakan standar tidaknya suatu metode digunakan untuk tujuan analisis. Identifikasi kinerja analitik pada penelitian meliputi analisis presisi, limit deteksi, kepekaan, kelinieran, massa minimal yang dapat terdeteksi (MMD), dan kinerja analitik FIA, yaitu *Enrichment Factor* (EF) dan *Consumptive Index* (CI). Kinerja analitik dari metode prakonsentrasi dengan deteksi spektrofotometri

metri fasa padat menunjukkan hasil yang cukup baik. Dari hasil penelitian, diperoleh nilai presisi metode penelitian (%KV) sebesar 4,9% dalam konsentrasi renik (ppb), kepekaan mencapai konsentrasi 0,77 ppb dengan limit deteksi 4,5 ppb. Daerah linier yang mampu dicapai antara 40 ppb sampai 80 ppb dengan koefisien relasi 0,997. Kinerja analitik dari analisis injeksi alir memberikan nilai pemekatan konsentrasi (*EF*) yang cukup signifikan, yaitu 14 kali dengan nilai *CI* 6,7 mL. Dari hasil aplikasi metode, diperoleh konsentrasi spesi Cr(VI) yang terdapat dalam sampel air dari lingkungan industri pertambangan adalah masing-masing 2,67 ppm dan 1,38 ppm.

KESIMPULAN

Tandem kolom mikro dengan deteksi spektrofotometri fasa padat berbasis analisis injeksi alir (FIA) yang telah dikembangkan bersifat selektif untuk analisis spesi Cr(VI) pada tingkat konsentrasi renik (ppb). Kondisi optimum pH kompleks Cr(VI)-DPC maupun pH retensi XAD terhadap Cr(VI)-D adalah 1. Kapasitas retensi XAD-4 pada penelitian ini adalah 0,12 mg Cr/ g XAD. Kepekaan metode mencapai konsentrasi 0,77 ppb dan limit deteksi mencapai 4,5 ppb. Nilai presisi kurang dari 5% pada konsentrasi renik (ppb). Daerah linier dari konsentrasi diperoleh antara 40 ppb sampai 80 ppb dengan

koefisien relasi 0,997. Nilai pemekatan (*EF*) dari prakonsentrasi dengan metode ini mencapai 14 kali. Dari hasil aplikasi metode, diperoleh konsentrasi spesi Cr(VI) yang terdapat dalam sampel air dari lingkungan industri pertambangan adalah masing-masing 2,67 ppm dan 1,38 ppm. Dengan demikian, metode analisis konsentrasi spesi Cr(VI) secara prakonsentrasi dengan deteksi spektrofotometri fasa padat berbasis FIA mempunyai kepekaan yang cukup baik dan menunjukkan tingkat prakonsentrasi yang cukup signifikan.

DAFTAR PUSTAKA

- Dom'inguez, O., Arcos, M.J. (2002). Simultaneous determination of chromium(VI) and chromium(III) at trace levels by adsorptive stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*. Vol. 470. 241–252.
- Krull, I.S. (1991). Trace metals analysis and speciation using activated alumina microcolumns and sequential injection analysis-flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*. Vol. 53. 1229-1239.
- Li, A., Zhanga Q., Chena J., Fei, Z., Longa, C., and Li, W. (2001). Adsorption of phenolic compounds on amberlite XAD-4 and its acetylated derivative MX-4. *Elsevier Science: Reactive & Functional Polymers*. Vol. 49. 225–233.
- Michael, S. Decuir, Hannah M. B., Andrea D. C., and Jaromir R. (2007). Principles of micro sequential injection analysis in the lab-on-valve format and its introduction into a teaching laboratory. *J. Flow Injection Anal.*, Vol. 24, No. 2. 103–108.

Odian, G. (2004). *Principles of polymerization*. 4th ed. New York: A John Wiley & Sons, Inc. Publication. 1-9.

Hu, Q., Yang, G., Huang, Z., and Yin, J. (2004). Study on solid phase extraction and spectrophotometric determination of vanadium with 2-(2-quinolylazo)-5-diethylaminophenol. *Bull. Korean Chem. Soc.* Vol. 25, No. 2. 263.

Richter, P., Toral, M.I., Castro, H. (2012). *Solid phase spectrophotometric determination of copper in water by using immobilized zincon in a sephadex A25 Resin*. Santiago: University of Chile.

Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. (1996). *Fundamental of analytical*

chemistry. 7thed. New York: Saunders College Publishing. 12-15, 660.

Soomro R., Jamaluddin, M.A., and Memon, N. (2011). Simple and rapid spectrophotometric determination of trace level chromium using bis (salicylaldehyde) orthophenylenediamine in nonionic micellar media. *Turk J Chem.*, Vol. 35, 155 – 170.

Yang, W., Hu, Q., Huang, Z.J., Yin, J., Xie, G., and Chen, J. (2006). Solid phase extraction and spectrophotometric determination of palladium with 2-(2-quinolylazo)-5-diethylaminobenzoic acid. *J. Serb. Chem. Soc.* Vol 71, No. 7, 821–828.