

## UJI LINIERITAS, SELEKTIVITAS, DAN VALIDITAS METODE ANALISIS MERKURI(II) SECARA SPEKTROFOTOMETRI BERDASARKAN PENURUNAN ABSORBANSI KOMPLEKS BESI(III) TIOSIANAT

Hikmanita Lisan Nashukha, Hermin Sulistyarti (\*), Akhmad Sabarudin

*Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya*

*Jl. Veteran Malang 65145*

\*Alamat korespondensi, Tel: +62-341-575838, Fax : +62-341-55835

Email: hermin@ub.ac.id

### ABSTRAK

Pada penelitian ini, telah dikembangkan analisis kandungan merkuri dengan metode spektrofotometri berdasarkan penurunan absorbansi kompleks  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ . Merkuri(II) yang direaksikan dengan tiosianat ( $\text{SCN}^-$ ) berlebih akan membentuk kompleks  $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$  yang tidak berwarna. Sisa  $\text{SCN}^-$  direaksikan dengan ion besi (Fe(III)) dan menghasilkan kompleks merah  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  yang diukur dengan spektrofotometer pada panjang gelombang 460 nm. Parameter-parameter yang dilakukan dalam penelitian ini adalah linieritas, selektivitas dan validitas dari metode analisis merkuri berdasarkan penurunan absorbansi kompleks  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ . Hasil penelitian menunjukkan bahwa kisaran konsentrasi yang dapat terdeteksi adalah 1-30 ppm dengan limit deteksi 0,96 ppm. Metode ini tidak diganggu oleh ion  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  pada konsentrasi hingga 50 ppm dan ion  $\text{Ag}^+$  mengganggu pada konsentrasi 50 ppm. Validitas metode telah dilakukan pada sampel sintetis dan alami, dimana baik sampel sintetis maupun sampel alami menghasilkan *recovery* yang tinggi yaitu 102,48 % dan 105,26 %.

**Kata kunci:** merkuri(II), spektrofotometri, tiosianat, linieritas, selektivitas, validitas

### ABSTRACT

In this experiment, analysis of mercury was developed by spectrophotometric method based on the decrease of absorbance of  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  complex. Mercury is reacted with an excess of thiocyanate ( $\text{SCN}^-$ ) forming a colorless complex of  $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ . The remaining of thiocyanate is reacted with iron(III) ion to form a red complex of  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  that is detected by spectrophotometer at a wavelength of 460 nm. The chemical parameters conducted in this experiment are linearity, selectivity and validity of the method based on the decrease of absorbance of  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  complex. The results showed that linear concentration of mercury that can be measured was 0-30 ppm with limit of detection of 0,96 ppm. This method was not interfered by  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  up to 50 ppm, but  $\text{Ag}^+$  interfered at 50 ppm. This method was validated by applying the method to synthetic and natural samples, where both of synthetic and natural samples showed high recovery of mercury(II) with respective values of 102,48 % and 105,26 %.

**Keywords:** mercury(II), spectrophotometry, thiocyanate, linearity, selectivity, validity

### PENDAHULUAN

Penambangan emas skala kecil di Indonesia atau yang biasa disebut sebagai *Gold Small Scale Mining* (GSM) banyak jumlahnya. Dalam prosesnya, emas dari hasil penambangan ditambahkan logam merkuri untuk mendapatkan emas yang lebih murni. Hal ini menyebabkan limbah merkuri bertambah setiap saat. Merkuri merupakan logam berat yang bersifat racun tinggi dibandingkan dengan logam berat lain. Metal merkuri lebih mudah masuk ke dalam tubuh dan terbawa aliran darah menuju otak sehingga tubuh mengalami gangguan fisik dan mental [1]. Kadar merkuri yang terukur pada penambangan emas murni di Sumbawa dan Lombok pada tahun 2011 tercatat sebesar  $995 \text{ mg kg}^{-1}$  dan  $88,6 \text{ mg kg}^{-1}$  [2].

Sedangkan kadar merkuri maksimum yang diperbolehkan oleh pemerintah Indonesia berdasarkan Peraturan Pemerintah No. 82 Tahun 2001 adalah  $0,001 \text{ mg/dm}^3$  [3]. *Monitoring* terhadap penggunaan merkuri yang melebihi batas aman sangat perlu dilakukan untuk mencegah terjadinya resiko keracunan merkuri dan pencemaran lingkungan.

Analisis merkuri banyak dilakukan dengan metode spektrofotometri. Salah satu metode yang digunakan adalah *Cold Vapor Atomic Absorption Spectrophotometry* (CV-AAS). Metode ini dapat mendeteksi sampel hingga  $10 \text{ } \mu\text{g/mL}$ . Salah satu kekurangan metode ini adalah mahal dan penggunaannya yang membutuhkan keahlian khusus dalam analisis dan pengoperasian instrumentasi. Oleh karena itu, dikembangkan metode spektrofotometri sederhana dalam penentuan merkuri(II) melalui pembentukan kompleks dengan reagen tertentu. Merkuri dapat membentuk kompleks beberapa reagen, diantaranya adalah *diphenylcarbazone*, *diphenyltiocarbazone* atau ditizon, dan EDTA [4]. Baik ditizon maupun *diphenylcabazone* membentuk kompleks berwarna dengan merkuri(II) yang dilakukan ekstraksi terlebih dahulu dengan kloroform. Oleh karena itu metode yang lebih sederhana untuk melakukan analisis terhadap kandungan merkuri perlu dikembangkan.

Tiosianat ( $\text{SCN}^-$ ) merupakan ligan yang mampu membentuk kompleks dengan merkuri(II) dan membentuk merkuri(II) tiosianat  $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2+}$  [5]. Sementara itu, tiosianat juga membentuk kompleks berwarna merah  $[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]$  dengan besi(III) pada pH di bawah 2 yang mengabsorpsi kedua reaksi tersebut digunakan sebagai dasar penentuan merkuri(II) dimana merkuri(II) direaksikan dengan tiosianat berlebih untuk membentuk kompleks tak berwarna  $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2+}$ , kemudian sisa tiosianat direaksikan dengan besi(III) membentuk kompleks  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ . Penurunan absorbansi dari kompleks besi(III) tiosianat oleh adanya merkuri(II) dijadikan sebagai dasar dalam penentuan kandungan merkuri(II) secara spektrofotometri.

Adanya logam lain dalam proses penambangan emas dimungkinkan mengganggu pengukuran dengan metode yang dikembangkan.  $\text{SCN}^-$  membentuk kompleks stabil dengan logam lain seperti Ag, Au, Cu, Co, Pb, Ni, dan Cd [5,6]. Pengujian terhadap ion logam lain perlu dilakukan untuk mengetahui selektivitas metode yang dikembangkan. Selain itu, pengaplikasian metode sampel penambangan emas juga dilakukan untuk mengetahui ketepatan metode yang dikembangkan sehingga dapat diterima sebagai metode alternatif.

## **METODE PENELITIAN**

### **Bahan dan Alat**

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah seperangkat alat gelas yang biasa digunakan di laboratorium, dan *Spectronic-20*.

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah  $\text{HgCl}_2$  (*Merck*),  $\text{KSCN}$  (*Merck*), besi(III) (*Merck*), asam nitrat ( $\text{HNO}_3$ ) (*Merck*), akuadem,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (*Merck*), dan  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (*Merck*),  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (*Merck*),  $\text{Ag}(\text{NO}_3)$  (*Merck*), sampel tanah penambangan emas.

### **Prosedur**

#### **Uji Linieritas Konsentrasi Merkuri(II)**

Larutan merkuri(II) divariasikan konsentrasi dimasukkan ke dalam labu takar 10 mL ditambahkan larutan  $\text{HNO}_3$  hingga pH 1, kemudian ditambahkan 0,12 mL larutan  $\text{KSCN}$  1000 ppm. Larutan dikocok serta didiamkan selama 5 menit. Selanjutnya ditambahkan 0,6 mL larutan besi(III) 58 ppm dan ditambahkan akuadem hingga tanda batas. Absorbansi diukur dengan menggunakan *Spectronic-20* pada  $\lambda_{m \times}$  460-470 nm. Data yang diperoleh dibuat grafik hubungan antara konsentrasi merkuri(II) dengan absorbansi.

#### **Uji Selektivitas Ion Asing $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , dan $\text{Ag}^+$**

Uji selektivitas ion  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , dan  $\text{Ag}^+$  terhadap analisis merkuri(II) secara spektrofotometri. Sebelum penambahan 0,12 mL larutan  $\text{KSCN}$  1000 ppm, ditambahkan larutan  $\text{Cu}^{2+}$  dengan variasi konsentrasi 0 ppm, 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm dan 50 ppm. Larutan diukur absorbansinya dengan menggunakan *Spectronic-20* pada  $\lambda_{max}$  460-470 nm. Data yang diperoleh kemudian dihitung absorbansi standarnya sehingga dapat dihitung % *recovery* dari masing-masing konsentrasi. Uji selektivitas ion  $\text{Cu}^{2+}$  juga dilakukan untuk ion  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , dan  $\text{Ag}^+$ .

#### **Uji Validitas analisis merkuri(II)**

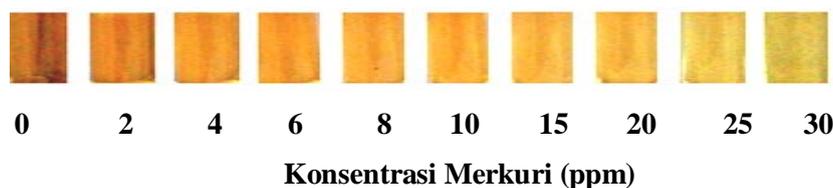
Validasi dilakukan pada sampel sintetis dan alami. Sampel sintetis dibuat 3 variasi konsentrasi dan ditentukan konsentrasinya seperti pada uji linieritas. Sampel alami diambil dari penambangan emas berupa sampel tanah dan diproses untuk diuji dengan metode yang diusulkan melalui perhitungan *recovery* dari metode adisi standar. Sebagai standar tanpa adisi, sampel tanah hasil destruksi dipipet 0,1 mL dan ditambahkan 0,1 mL larutan  $\text{KSCN}$  1000 ppm dan 0,5 mL  $\text{HNO}_3$  2M. Larutan dikocok dan ditambahkan 0,6 mL larutan besi(III) 58 ppm. Larutan ditambahkan akuadem hingga volume 10 mL dan diukur absorbansinya pada

$\lambda_{max}$  460-470 nm. Dengan cara yang sama, 3 larutan sampel alami ditambahkan larutan standar merkuri(II) sehingga konsentrasi merkuri(II) yang ditambahkan sebesar 1 ppm, 2 ppm, dan 3 ppm, dan dibaca absorbansinya pada  $\lambda_{max}$  460-470 nm. Kemudian dihitung % *recovery* dari masing-masing larutan.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

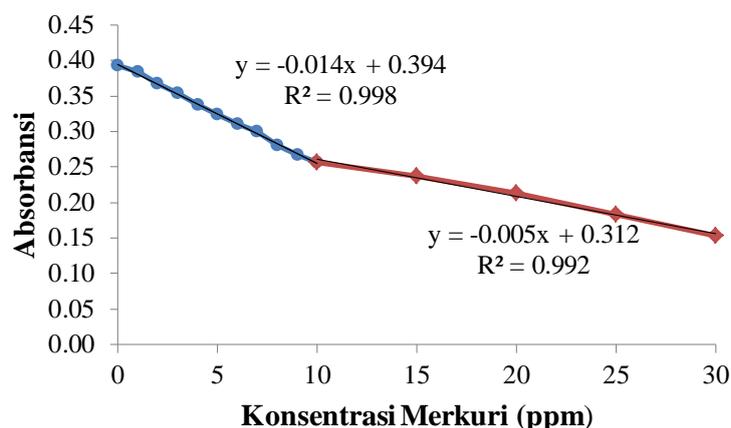
### Uji linieritas konsentrasi merkuri(II)

Konsentrasi merkuri(II) yang ditentukan didasarkan pada penurunan absorbansi kompleks besi(III) yang berwarna merah dengan spektrofotometri. Variasi konsentrasi merkuri(II) dilakukan pada 0-30 ppm. Semakin tinggi konsentrasi merkuri(II) yang ditentukan maka absorbansi dari kompleks besi(III) tiosianat akan semakin kecil dan intensitas warna dari masing-masing kompleks akan semakin pudar yang ditunjukkan melalui Gambar 1.



Ket: Kondisi optimum: Hg(II) 1 ppm, SCN<sup>-</sup> 10 ppm, pH larutan 1, Fe<sup>3+</sup> 58 ppm, dan  $\lambda_{maks}$  460 nm

**Gambar 1:** Perubahan intensitas warna kompleks besi(III) tiosianat



Ket: Kondisi optimum: SCN<sup>-</sup> 10 ppm, pH larutan=1, 0,6 mL Fe<sup>3+</sup> 58 ppm, dan  $\lambda_{maks}$  460 nm

**Gambar 2:** Kurva hubungan antara konsentrasi merkuri(II) dengan absorbansi kompleks besi(III) tiosianat

Hubungan antara konsentrasi merkuri(II) dengan absorbansi ditunjukkan melalui Gambar 2. Konsentrasi merkuri(II) yang dapat dideteksi dengan metode ini adalah 0-30 ppm, melalui 2 persamaan yang berbeda yaitu  $y = -0,014x + 0,394$  dengan koefisien korelasi  $R^2 =$

0,998 untuk konsentrasi 0-10 ppm dan persamaan  $y = -0,005x + 0,312$  dengan koefisien korelasi  $R^2 = 0,992$  untuk konsentrasi 10-30 ppm. Untuk konsentrasi tinggi diperoleh “slope” yang lebih kecil dibandingkan pada konsentrasi yang rendah. Limit deteksi dari pengukuran ini adalah 0,96 ppm dari pengukuran blanko (n=10).

### Uji Selektivitas Ion Asing $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , dan $\text{Ag}^+$

Uji pengaruh ion asing dilakukan untuk mengetahui selektivitas metode. Pada pengujian ini dilakukan menggunakan ion asing  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , dan  $\text{Ag}^+$ . Pengaruh ion asing ditentukan melalui besarnya % *recovery* dari masing-masing variasi konsentrasi ion asing yang ditunjukkan melalui Tabel 1.

**Tabel 1:** Pengaruh ion asing terhadap kompleks besi(III) tiosianat

Jenis Ion	Konsentrasi Ion Asing	Absorbansi	Konsentrasi terukur(x) #	% <i>recovery</i>
*Standar $\text{Cu}^{2+}$	0 ppm	0,38	1,00	100
	1 ppm	0,38	1,00	99,13
	5 ppm	0,37	1,71	98,25
	10 ppm	0,37	1,71	99,11
	50 ppm	0,37	1,71	97,39
*Standar $\text{Co}^{2+}$	0 ppm	0,38	1,00	100
	1 ppm	0,38	1,00	99,13
	5 ppm	0,38	1,00	98,26
	10 ppm	0,38	1,00	98,26
	50 ppm	0,37	1,71	95,65
*Standar $\text{Pb}^{2+}$	0 ppm	0,38	1,00	100
	1 ppm	0,38	1,00	99,13
	5 ppm	0,38	1,00	98,26
	10 ppm	0,37	1,71	96,52
	50 ppm	0,37	1,71	95,65
*Standar $\text{Ag}^+$	0 ppm	0,38	1,00	100
	1 ppm	0,38	1,00	99,12
	5 ppm	0,37	1,71	98,25
	10 ppm	0,37	1,71	98,25
	50 ppm	0,56	11,85	146,49

Ket: \*: digunakan sebagai dasar pengukuran % *recovery*

#: diperoleh melalui 3 kali pengulangan

SD= 0,04

\*Standar= larutan Hg(II) 1 ppm tanpa penambahan ion asing

Ion  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  tidak mengganggu pengukuran hingga konsentrasi ion asing 50 ppm. Absorbansi yang terukur pada setiap variasi konsentrasi ion asing tidak menunjukkan penurunan yang signifikan. Hal ini dibuktikan dari % *recovery* yang diperoleh diantara 95-105 %. Selain itu pengaruh koefisien kestabilan kompleks ( $K_{st}$ ) dari masing-masing ion asing dengan tiosianat jauh lebih kecil dibandingkan dengan  $K_{st}$  dari merkuri(II) dan Fe(III) dengan tiosianat. Sedangkan untuk ion  $\text{Ag}^+$  mengganggu pengukuran pada konsentrasi 50 ppm yang

dibuktikan dengan % recovery sebesar 146,49 %, karena ion perak bereaksi dengan tiosianat membentuk endapan putih perak(I) tiosianat (AgSCN).  $K_{st}$  dari AgSCN lebih besar dibandingkan dengan besi(III) tiosianat.  $K_{st}$  dari masing-masing kompleks adalah  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+} = 8 \times 10^3$ ,  $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-} = 3,1 \times 10^{41}$ ,  $[\text{Co}(\text{SCN})_2] = 1 \times 10^3$ ,  $[\text{Ag}(\text{SCN})] = 7,9 \times 10^7$  [5,7].

### Uji Validitas Analisis Merkuri(II)

Uji validitas analisis merkuri(II) dilakukan dengan pengujian sampel sintetis dan alami. Sampel alami yang diperoleh berupa tanah dari kawasan penambangan emas yang telah didestruksi. Untuk sampel sintetis dibuat dengan 3 variasi konsentrasi. Pada pengujian sampel sintetis diperoleh % recovery rata-rata 102,48 % yang ditunjukkan melalui Tabel 2.

**Tabel 2:** Absorbansi sampel sintetis

Konsentrasi Hg	Absorbansi	Konsentrasi terukur(x)	% recovery
1 ppm	0,38	1 ppm	100,00
5 ppm	0,32	5,27 ppm	105,41
10 ppm	0,25	10,2 ppm	102,03
% recovery rata-rata			102,48±0,06 %

Untuk sampel alami dilakukan pengenceran sebanyak 100 kali sehingga berada pada kisaran linieritas. Sampel alami yang diujikan tanpa penambahan larutan standar diperoleh absorbansi sebesar 0,34 dengan konsentrasi yang terukur berdasarkan persamaan linier sebesar 3,85 ppm. Karena dilakukan pengenceran 100 kali maka konsentrasi yang terukur menjadi 385 ppm. Sampel juga diuji menggunakan CV-AAS dan menunjukkan konsentrasi 477,5 ppm. Perbedaan ini dikarenakan merkuri yang terukur melalui CV-AAS adalah merkuri total sedangkan yang terukur pada metode ini hanya merkuri(II).

Metode adisi standar juga dilakukan untuk mengetahui ketepatan metode yang dikembangkan. Dari hasil pengukuran absorbansi sampel alami dengan metode yang diusulkan diperoleh konsentrasi merkuri 3,85 ppm; 6,23 ppm dan 6,95 ppm. Recovery yang diperoleh dari ketingganya sebesar 105,60 %, 108,00 %, dan 102,65 % yang ditunjukkan melalui Tabel 3.

**Tabel 3:** Absorbansi sampel alami dengan metode standar

Konsentrasi Hg	Absorbansi	Konsentrasi terukur(x)	Konsentrasi sebenarnya	% recovery
Sampel + 1 ppm	0,32	5,05 ppm	3,85 ppm	105,13 %
Sampel + 2 ppm	0,31	6,24 ppm	3,85 ppm	108,00 %
Sampel + 3 ppm	0,30	6,95 ppm	3,85 ppm	102,65 %
Rata-rata % recovery				105,26±0,01 %

## KESIMPULAN

Dari hasil penelitian disimpulkan bahwa konsentrasi linier merkuri(II) yang diperoleh adalah 0-30 ppm dengan persamaan regresi linier  $y = -0,014x + 0,394$  untuk konsentrasi 0 hingga 10 ppm dan  $y = -0,005x + 0,312$  untuk konsentrasi 10-30 ppm. Limit deteksi yang diperoleh adalah 0,96 ppm. Ion asing  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  hingga konsentrasi 50 ppm tidak mengganggu kinerja metode analisis merkuri(II) dengan % recovery yang berada pada kisaran 95-105%, sedangkan ion  $\text{Ag}^+$  mengganggu pada konsentrasi 50 ppm. Validasi metode pada sampel sintetis diperoleh recovery sebesar 102,48 %. Pengujian pada sampel alami dengan metode adisi standar diperoleh recovery yang cukup tinggi sebesar 105,26±0,01 %.

## DAFTAR PUSTAKA

1. WHO, 2006, Bahaya Bahan Kimia pada Kesehatan Manusia dan Lingkungan, diterjemahkan oleh: Palupi Widiastuti, S.KM, EGC, Jakarta
2. Krisnayanti, D.W, et.al, 2012, Assessment of Environmental Mercury Discharge at a four-year-old Artisanal Gold Mining Area on Lombok Indonesia, Journal of Environmental Monitoring, Vol. 14, 2598-2607
3. WHO, 2006, Bahaya Bahan Kimia pada Kesehatan Manusia dan Lingkungan, diterjemahkan oleh: Palupi Widiastuti, S.KM, EGC, Jakarta
4. Burgot, Jean-Lois, 2012, Ionic Equilibria in Analytical Chemistry, Springer, Perancis
5. Marczenko, Z and M. Balcerzak, 2000, Separation, Preconcentration and Spectrophotometry in Inorganic Analysis, Elsevier Science B. V, Amsterdam
6. Wilberg, N, 2001, Inorganic Chemistry, translator by Dr. Mary Eaglesond and Dr. William D,B, Academic Press, Berlin
7. Skoog, D., A, M., W, Donald, H., F, James, C. Stanley R, 2013, Fundamental of Analytical Chemistry 9E, Chengange Learning, Canada