

VERIFIKASI METODE ANALISIS LOGAM Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Co, Fe, Mn DAN Ba PADA AIR MENGGUNAKAN INDUCTIVELY COUPLED PLASMA-OPTICAL EMISSION SPECTROMETER(ICP-OES)

¹Purna Pirdaus, ¹Miftahur Rahman, ^{1,2}Rinawati, ^{1,2}Ni Luh Gede Ratna Juliasih, ²Dian Pratama, Agung Abadi Kiswandono

¹UPT. Laboratorium Terpadu Universitas Lampung, Bandar Lampung-Lampung

²Jurusan Kimia, Universitas Lampung

rinawati@fmipa.unila.ac.id

Artikel Info

Diterima
tanggal
20.01.2018

Disetujui
publikasi
tanggal
30.04.2018

Kata kunci :
ICP-OES,
Logam berat,
Verifikasi
metode analisis

ABSTRAK

Verifikasi metode analisis merupakan salah satu cara untuk memastikan bahwa suatu metode memberikan hasil yang valid dan sesuai dengan tujuan. Verifikasi metode analisis US.EPA 200.7 untuk pengujian logam berat di air telah dilakukan dengan parameter verifikasi meliputi linieritas, presisi, akurasi, batas deteksi dan batas kuantifikasi. Hasil uji menunjukkan bahwa metode mempunyai linieritas yang baik dengan nilai koefisien korelasi $>0,995$. Nilai presisi yang diperoleh lebih kecil dari nilai Horwitz menunjukkan keberterimaan metode dengan rentang RSD dari 1,21 sampai 10,82%. Teknik *spiked sample* telah dilakukan untuk akurasi metode uji dengan hasil persen perolehan kembali (% recovery) telah memenuhi syarat 80-100%. Batas deteksi untuk logam Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Co, Fe, Mn dan Ba secara berturut-turut adalah 0,037, 0,003, 0,009, 0,005, 0,007, 0,004, 0,011, 0,007 dan 0,010 mg/L. Untuk batas kuantifikasi diperoleh secara berturut-turut yaitu 0,122, 0,009, 0,031, 0,018, 0,025, 0,012, 0,111, 0,023 dan 0,034 mg/L.

ABSTRACT

Verification of analytical methods is one way to ensure that a method used give the valid and objective results. Verification of US.EPA 200.7 method of analysis for testing of heavy metals in water has been performed with verification parameters such as linearity, precision, accuracy, detection limits and quantification limits. The results show a good of linearity with correlation coefficient > 0.995 . The precision method expressed less than Horwitz indicating comply of acceptable requirement with %RSD ranging from 1.21 to 10.82%. The spiked sample technique has been done for the accuracy test obtaining percent recovery (% recovery) has been eligible 80-100%. The detection limits for metals Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Co, Fe, Mn and Ba are 0.037, 0.003, 0.009, 0.005, 0.007, 0.004, 0.011, 0.007 and 0.010 mg / L, respectively, and for quantification limits are 0.122, 0.009, 0.031, 0.018, 0.025, 0.012, 0.111, 0.023 and 0.034 mg/L, respectively.

PENDAHULUAN

Pencemaran logam berat di lingkungan perairan sejak lama telah menjadi perhatian serius karena dampak negatif yang ditimbulkannya. Logam berat banyak ditemukan di perairan, bersifat persisten, bioakumulasi, dan toksik pada lingkungan (Islam *et al*, 2015,

Wilson and Pyatt, 2007). Peningkatan pencemaran logam berat telah menimbulkan pengaruh yang nyata terhadap kehidupan hewan invertebrata, ikan dan manusia (Yi *et al*, 2011). Kelimpahan logam berat pada lingkungan perairan berasal dari sumber alami maupun akibat aktivitas manusia. Namun demikian, seiring dengan semakin berkembangnya kegiatan manusia, sumber logam berat lebih banyak berasal dari hasil aktivitas manusia baik dari domestik maupun industri. Karena itu sangat diperlukan suatu tindakan untuk mengontrol dan mengetahui jumlah kandungan logam dalam lingkungan perairan.

Selama ini pengukuran kadar logam dalam lingkungan perairan dapat dilakukan dengan berbagai metode. Ali (2017) telah menggunakan spektroskopi absorpsi atom (AAS) untuk menentukan kadar logam berat di Sungai Meghna Bangladesh, Guo (2017) menggunakan spektroskopi UV-Vis untuk menentukan logam Cu, Ni dan Co, dan Santoyo (2000) menggunakan kromatografi ion untuk menentukan logam berat pada air permukaan. Sayangnya teknik AAS belum dapat digunakan untuk analisis secara simultan meski pun memiliki limit deteksi yang rendah, sedangkan teknik kromatografi dan spektrofotometri UV Vis dapat memberikan analisis simultan namun ke dua teknik ini sering memerlukan prakonsentrasi contoh terlebih dahulu, penambahan agen pengkompleks, atau derivatisasi sehingga teknik tersebut relatif menjadi lebih rumit.

Kemajuan pada teknik spektroskopi atom dengan ditemukannya sumber eksitasi baru berupa plasma memunculkan teknik analisis alternatif untuk menentukan kadar logam berat menggunakan *Inductively Coupled Plasma* (ICP). Sumber eksitasi pada ICP berupa plasma yang dihasilkan dari gelombang elektromagnetik pembangkit frekuensi radio melalui kumparan induksi. Sumber eksitasi ini menghasilkan nyala api dengan suhu tinggi, yang lebih tinggi dibandingkan AAS, sehingga meminimalkan kemungkinan adanya gangguan kimia serta meningkatkan sensitivitas metode. Teknik ini memiliki kemampuan pengukuran analit secara simultan, sensitivitas yang tinggi, dengan batas deteksi analit rendah sampai satuan ppb dan dapat dilakukan secara mudah dan cepat. Teknik ini banyak digunakan untuk analisis logam berat yang mempunyai nilai ekonomis tinggi seperti penentuan lantanida atau aktinida (Archer *et al*, 2003). Namun, teknik ini juga mulai digunakan untuk analisis logam berat yang umumnya ada di lingkungan perairan seperti yang dilakukan oleh Botes and Staden (2004) dan Rinawati (2008).

Mengingat keunggulan teknik analisis ini maka UPT Laboratorium Terpadu dan Sentra Inovasi Teknologi (LTSIT) Universitas Lampung telah menggunakan metode ICP untuk pengukuran logam berat pada lingkungan perairan. Untuk menjamin hasil yang valid

maka laboratorium perlu melakukan verifikasi sebelum metode tersebut menjadi analisis logam rutin. Verifikasi metode merupakan konformasi metode dengan menyediakan bukti obyektif melalui proses pengujian yang menunjukkan metode sudah sesuai dengan ruang lingkup dan tujuannya. Verifikasi metode sangat diperlukan suatu laboratorium uji untuk mengevaluasi kinerja metode analisis terhadap metode baku seperti yang diterbitkan oleh EPA yang digunakan oleh laboratorium UPT LTSIT. Berdasarkan hal tersebut maka dalam penelitian ini dilakukan verifikasi metode ICP-OES untuk penentuan kadar logam di air. Parameter verifikasi yang diuji meliputi linearitas, limit deteksi, limit kuantifikasi, akurasi dan presisi.

METODE

Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang digunakan yaitu asam nitrat (HNO_3) 65 % *for analysis EMSURE® ACS, ISO* (1 L = 1,39 Kg), asam klorida (HCl) 37 % *for analysis EMSURE® ACS, ISO, Reag. PhEur* (1 L = 1,19 Kg), multi-element standard solution IV 1000 mg/L (23 element dalam asam nitrat), kertas saring whatman No. 41 dan ultrapure water. Alat-alat yang digunakan yaitu ICP-OES Varian 715-ES, Heavy Metal merk Behr, botol HDPE dan alat-alat gelas.

Prosedur

Preparasi sampel :

Sebanyak 10 mL sampel air dimasukan ke labu destruksi, ditambahkan 0,2 mL HNO_3 (1+1) dan 0,1 mL HCl (1+1). Kemudian dilakukan destruksi dengan *heavy metal digester* selama 15 menit dengan suhu 95°C . Sampel dibiarkan sampai menjadi dingin. Sampel yang telah dingin kemudian disaring dengan kertas saring Whatman No.41 dan volume sampel ditepatkan menjadi 10,0 mL dengan *ultrapure water*.

Preparasi Larutan Kerja Standar :

Larutan kerja standar dibuat dengan tehnik pengenceran bertingkat dari multi-element *standard solution* IV 1000 mg/L yang diencerkan dengan HNO_3 1%. Konsentrasi larutan kerja standar yang digunakan adalah 0,01; 0,05; 0,10; 0,50; 1,00; 2,50 dan 5,00 mg/L.

Verifikasi Metode Analisis :

Parameter linieritas ditentukan dengan mengukur larutan kerja standar dengan rentang konsentrasi 0,01 – 5,00 mg/L. Kemudian membuat kurva kalibrasi dengan memplot intensitas terhadap konsentrasi standar sehingga diperoleh koefisien regresi dari kurva kalibrasi. Parameter presisi dihitung menggunakan teknik *repeatability*. Satu larutan sampel diukur sebanyak 8 kali. Teknik spiking sampel digunakan untuk menentukan parameter akurasi. Sebanyak 5 mL larutan standar 25 mg/L dipipet ke labu 100 mL, ditambahkan sampel sampai batas miniskus dan dihomogenkan. Larutan spiking ini dilakukan destruksi seperti sampel sebanyak 8 kali. Batas deteksi (LoD) dan batas kuantifikasi (LoQ) ditentukan dengan menggunakan sampel dengan konsentrasi kecil yang diukur sebanyak 6 kali.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Optimasi Alat ICP-OES

Sebelum dilakukan pengukuran telah dilakukan optimasi alat ICP-OES seperti terlihat dalam Tabel 1. Kondisi optimum alat ini digunakan juga untuk menentukan panjang gelombang optimum yaitu panjang gelombang yang memberikan intensitas emisi optimum dan tidak terganggu intensitas unsur lainnya.

Tabel 1. Kondisi pengoperasian ICP-OES

Bagian alat	Kondisi optimum
<i>Power (kW)</i>	1.20
<i>Flasma flow (L/menit)</i>	15.0
<i>Auxialary Flow</i>	1.50
<i>Nebulizer Pressure (kPa)</i>	200
<i>Viewing Height (mm)</i>	8
<i>Replicate Read Time (s)</i>	5
<i>Sample Uptake delay (s)</i>	25
<i>Instr. Stabilization delay (s)</i>	15
<i>Pump rate (rpm)</i>	12
<i>Rinse Time (s)</i>	30
<i>View</i>	<i>Radial View</i>
<i>Detector</i>	<i>Solid State Detector (CCD Camera)</i>
<i>Nebulizer</i>	<i>V-groove Nebulizer</i>
<i>Spray Chamber</i>	<i>Sturman-Master Spraychamber</i>
<i>Torch</i>	<i>Quartz Torch ICP-OES Radial</i>

Hasil pemilihan panjang gelombang dapat dilihat pada Tabel 2. Berdasarkan Tabel 2 dapat dilihat bahwa panjang gelombang untuk setiap logam berbeda-beda. Panjang gelombang maksimum menunjukkan intensitas emisi optimum dari setiap logam yang berasal dari proses emisi elektron unsur logam yang tereksitasi ke tingkat energi yang lebih tinggi dan kembali ke tingkat dasar dengan memancarkan emisi yang karakteristik untuk setiap unsur logam. Hal ini menyebabkan ICP memiliki selektifitas yang tinggi dan tidak banyak mengalami gangguan spektral seperti AAS. Botes dan Staden (2004) menyatakan bahwa instrumen ICP dapat membedakan panjang gelombang setiap unsur sampai 0,1 nm.

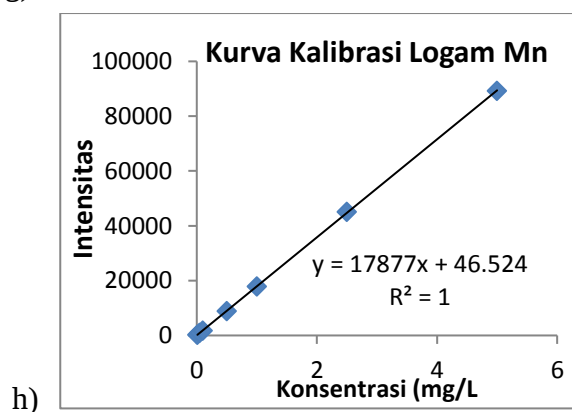
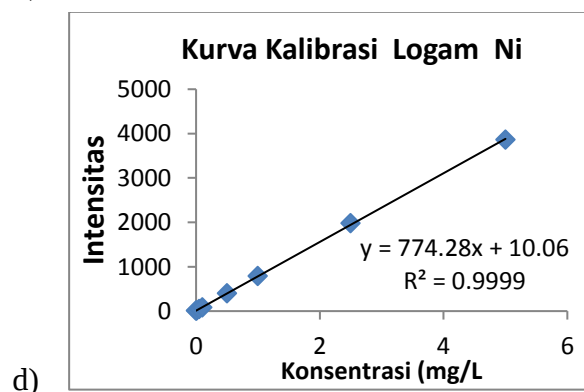
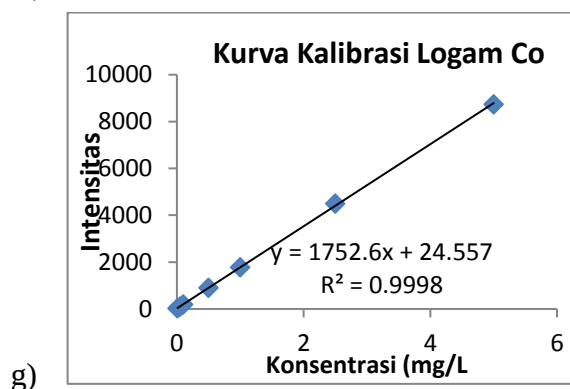
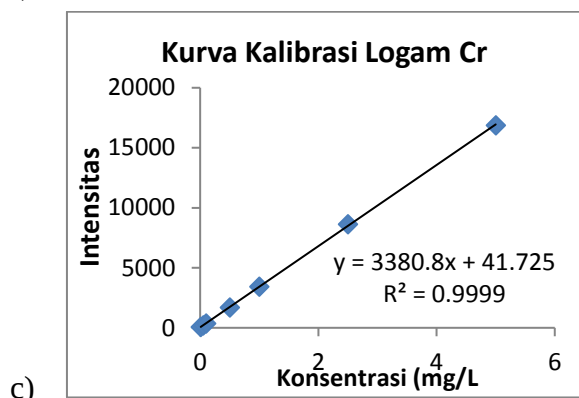
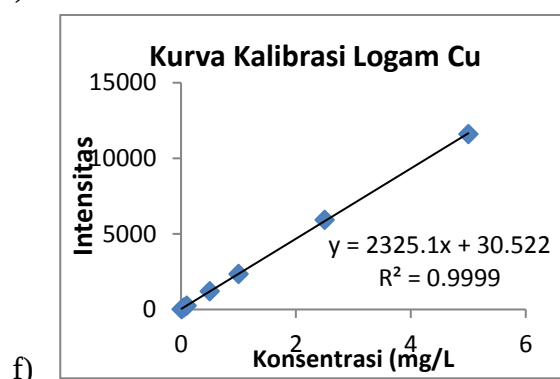
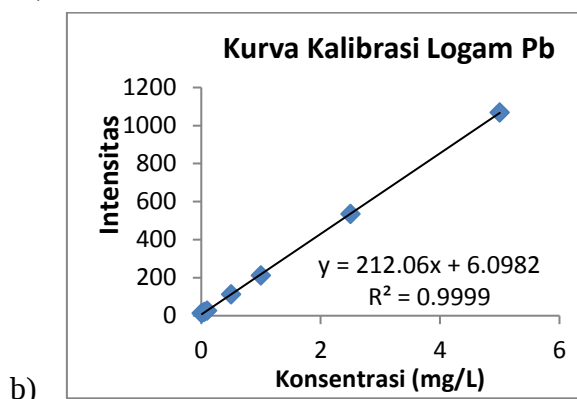
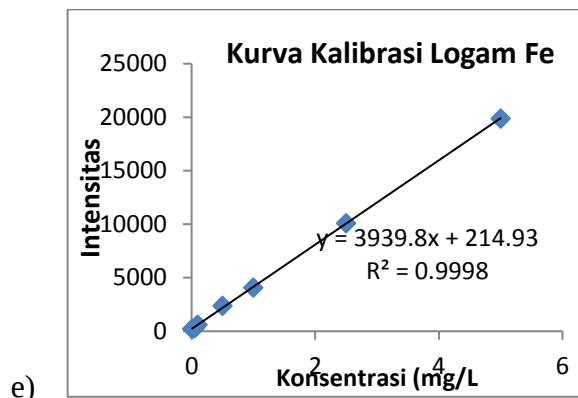
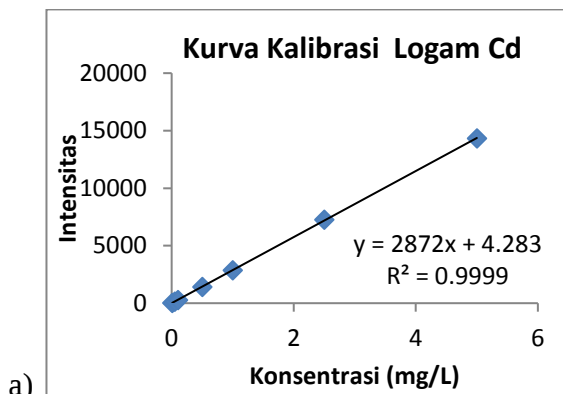
Tabel 2. Pemilihan Panjang Gelombang

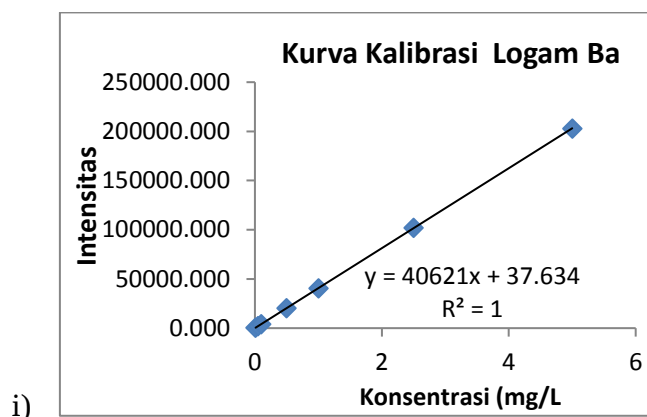
No.	Unsur	Panjang Gelombang (nm)
1.	Ni	231,604
2.	Pb	220,353
3.	Cu	327,395
4.	Mn	257,610
5.	Fe	238,204
6.	Cd	214,439
7.	Co	238,892
8.	Cr	267,716
9.	Ba	455,403

Verifikasi Metode

Linieritas

Linearitas menggambarkan kemampuan metode analisis memberikan respon proporsional terhadap konsentrasi analit dalam sampel. Linieritas ditentukan dari nilai koefisien korelasi pada kurva regresi hasil pengukuran larutan standar. Linieritas yang baik akan memberikan nilai koefisien korelasi mendekati angka 1. Nilai koefisien korelasi untuk verifikasi metode analisis ini dapat dilihat pada kurva kalibrasi masing-masing logam sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 1. Metode US.EPA 200.7 mensyaratkan nilai keberterimaan metode yaitu nilai R^2 lebih besar dari 0,995.





Gambar 1. Kurva kalibrasi logam yang dipelajari

Berdasarkan Gambar 1 tersebut dapat dilihat bahwa semua logam yang diuji memenuhi syarat keberterimaan Metode US.EPA 200.7, yaitu $R^2 > 0,995$.

Presisi

Presisi menunjukkan kedekatan hasil pengukuran dari beberapa pengulangan pada sampel yang homogen. Salah satu teknik yang digunakan untuk menentukan nilai presisi adalah dengan teknik *repeatabilty*. Teknik ini dilakukan dengan melakukan beberapa pengulangan pengukuran satu sampel pada hari, analis dan kondisi yang sama. Syarat keberterimaan presisi metode tehnik *repeatability* dinyatakan dengan persen standar deviasi relatif (%RSD) harus lebih kecil dari persen standar deviasi Horwitz *repeatabilty* (%RSD_r Horwitz). Presisi hasil verifikasi metode ini dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Persen Standar Deviasi Relatif (%RSD)

Logam	%RSD	%RSD _r Horwitz
Ni	1,21	10,42
Pb	3,97	10,42
Cu	1,77	10,38
Mn	2,40	15,22
Fe	10,82	17,92
Cd	1,73	10,44
Co	1,43	10,50
Cr	1,81	10,53
Ba	2,85	14,76

Berdasarkan Tabel 3 tersebut dapat dilihat bahwa %RSD semua logam di bawah %RSD Horwitz, yang menunjukkan bahwa metode ini memenuhi syarat keberterimaan untuk presisi.

Akurasi

Akurasi merupakan salah satu parameter verifikasi metode analisis yang menggambarkan kedekatan hasil pengukuran dengan nilai yang sebenarnya. Salah satu metode untuk menentukan parameter akurasi adalah dengan teknik *spike* atau persen perolehan kembali (% *recovery*). Teknik *spiked* bertujuan untuk mengevaluasi/ melihat pengaruh matriks sampel terhadap analit dari larutan standar. Teknik ini dilakukan dengan penambahan larutan standar dengan jumlah tertentu pada larutan sampel. Menurut AOAC (*Association of Official Analytical Chemistry*, 2012), menyatakan bahwa nilai rentang maksimum persen *recovery* untuk kadar analit 1 mg/L adalah 80-110%. Akurasi hasil verifikasi metode ini dapat dilihat pada Tabel 4. Berdasarkan Tabel 4 tersebut dapat dilihat bahwa metode ini menunjukkan persen perolehan kembali pada rentang 91,52 sampai 100,15% yang berarti persen *recovery* metode semua logam target memenuhi syarat keberterimaan.

Tabel 4. Persen Perolehan Kembali (% Recovery)

Logam	% recovery
Ni	93,31
Pb	96,87
Cu	99,25
Mn	94,92
Fe	91,52
Cd	95,58
Co	91,65
Cr	89,62
Ba	100,15

Batas Deteksi dan Batas Kuantifikasi

Batas deteksi (*limit of detection*) merupakan batas dimana konsentrasi analit terkecil dalam suatu sampel yang masih bisa terdeteksi pada metode analisis.

Tabel 5. Batas Deteksi (LoD) dan Batas Kuantifikasi (LoQ)

Logam	LoD (mg/L)	LoQ (mg/L)
Ni	0,007	0,025
Pb	0,037	0,122
Cu	0,005	0,018
Mn	0,007	0,023
Fe	0,033	0,111
Cd	0,003	0,009
Co	0,004	0,012
Cr	0,009	0,031
Ba	0,010	0,034

Batas deteksi dan batas kuantifikasi (LoQ) pada penelitian ini merupakan nilai estimasi berdasar pengukuran sampel dengan konsentrasi rendah. Batas deteksi (LoD) dan Batas kuantifikasi (LoQ) ditentukan dengan menggunakan sampel dengan konsentrasi kecil yang diukur sebanyak 6 kali. Selanjutnya, standar deviasi (SD) hasil pengukuran dihitung. Batas deteksi dihitung 3 kali SD dan batas kuantifikasi dihitung 10 kali SD. Nilai LoD dan LoQ metode dapat dilihat pada Tabel 5.

KESIMPULAN

Hasil verifikasi metode analisis logam Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Co, Fe, Mn dan Ba dalam air menggunakan ICP-OES dengan acuan Method 200.7 US.EPA telah terverifikasi sesuai dengan tujuannya. Metode mempunyai linieritas yang baik dengan nilai koefisien korelasi $>0,995$. Nilai presisi yang diperoleh lebih kecil dari nilai Horwitz menunjukkan keberterimaan metode dengan rentang RSD dari 1,21 sampai 10,82% dan akurasi metode uji dengan hasil persen perolehan kembali (% recovery) telah memenuhi syarat 80-100%. Batas deteksi untuk logam Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Co, Fe, Mn dan Ba secara berturut-turut adalah 0,037, 0,003, 0,009, 0,005, 0,007, 0,004, 0,011, 0,007 dan 0,010 mg/L. Untuk batas

kuantifikasi diperoleh secara berturut-turut yaitu 0,122, 0,009, 0,031, 0,018, 0,025, 0,012, 0,111, 0,023 dan 0,034 mg/L.

DAFTAR PUSTAKA

- Ali, M. M., Lokman Ali, M., Islam, M. S., Rahman, M. Z., 2017, Heavy Metal Contamination in Surface Water and Sediment of The Meghna River, Bangladesh, *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 8, 273-279.
- Archer, M., Robert, I., Egemont, M. R. R., 2003, Analysis of Cobalt, Tantalum, Titanium, Vanadium and Chromium in Tunstencarbida by Inductively Coupled Plasma-OEC. www.rsc.org/jaas.
- Botes, P.J. and Staden, J. F., 2004. Investigation of Mobility of Trace Elements in River Sediments using ICP-OES. *University of Pretoria* ed., 1-18.
- Islam, M. S., Ahmed, M. K., Habibullah-Al-Mamun, M., Hoque, M. F., 2015, Preliminary Assessment of Heavy Metal Contamination in Surface Sediments from a River in Bangladesh, *Environ. Earth Sci.*, 73, 1837-1848.
- Guo, Y., Zhao, H., Han, Y., Liu, X., Guan, S., Zhang, Q., Bian, X., 2017, Simultaneous Spectrophotometric Determination of Trace Copper, Nickel, and Cobalt Ions in Water Samples using Solid Phase Extraction Coupled With Partial Least Squares Approaches, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.*, 173, 532-536.
- Rinawati, Supriyanto, R., Dewi, W. S., 2008, Profil Logam Berat (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb dan Zn) di Perairan Sungai Kuripan Menggunakan ICP-OES, *Prosiding Seminar Nasional Sains dan Teknologi-II Universitas Lampung*, 357-366.
- Santoyo, E., Santoyo-Gutiérrez, S., Verma, S. P., 2000, Trace Analysis of Heavy Metals in Groundwater Samples by Ion Chromatography With Post-Column Reaction and Ultraviolet-Visible Detection, *J Chromatogr A*, 884 (1-2), 229-241.
- Wilson and Pyatt, F. B., 2007, Heavy Metal Dispersion Persistence, and Bioaccumulation around An Ancient Copper Mine Situated in Anglesey, UK, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 66, 224-231.
- Yi, Y., Yang, Z., Zhang, S., 2011, Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Sediment and Human Health Risk Assessment of Heavy Metals in Fishes in The Middle and Lower Reaches of The Yangtze River Basin, *Environ. Pollut.*, 159, 2575-2585.
- US.EPA Method 200.7., *Determination of metal and trace element in water dan wastes by ICP-AES*.
- AOAC Official Methods of Analysis, 2012, Guidelines For Standard Method Performance Requirement, *Appendix F*.