

PENENTUAN RUNUTAN Cu, Cr, Mn dan Fe DALAM Matriks AIR LAUT DENGAN SPEKTROFOTOMETRI SERAPAN ATOM DAN EKSTRAKSI PELARUT

Ardeniswan dan Sumardi

Puslitbang Kimia Terapan - LIPI
Jalan Cisu - Sangkuriang, Bandung 40135

INTISARI

Telah dilakukan studi metoda analisis unsur-unsur logam runutan seperti tembaga, krom, mangan, besi dalam contoh matriks air laut tiruan, dengan menggunakan cara spektrofotometri serapan atom (SSA). Ekstraksi dilakukan dengan pemekatan menggunakan metil isobutil keton (MIBK) setelah logam-logam tersebut dikomplekskan dengan zat pengkompleks dan diekstraksi kembali dengan menggunakan asam nitrat 4 N. Zat pengkompleks yang digunakan dalam penelitian ini adalah zat pengkompleks tunggal ammonium pirolidin dietilditiokarbamat (APDC) dan natrium dietilditiokarbamat (Na-DDC), serta gabungan kedua zat pengkompleks tersebut. Dari penelitian yang telah dilakukan ternyata penggunaan zat pengkompleks tunggal APDC, memberikan perolehan kembali berturut-turut untuk logam Cu, Cr, Mn, Fe adalah 104,4; 25,4; 0; 83,0 % pada pH 5,0, sedangkan zat pengkompleks tunggal Na-DDC memberikan 83,5; 89,0; 79,4; 81,3 % pada pH 5,0. Pengkompleks terbaik adalah pengkompleks ganda (APDC + Na-DDC), yang ternyata dapat meningkatkan perolehan kembali logam-logam Cu, Cr, Mn, Fe masing-masing menjadi 104,6; 103,9; 102,1; dan 101,2 % menggunakan pH 5,0.

ABSTRACT

A method has been studied for the analysis of trace metals such as Cu, Cr, Mn, Fe in artificial seawater matrix samples using atomic absorption spectrophotometric (AAS). Concentration of these metals was carried out by extraction using methyl isobutyl ketone (MIBK) after being reacted with complexing agents, and transferred into aqueous solution by back-extraction using 4 N nitric acid. The metal complexing agents used were ammonium pyrrolidinedithiocarbamate (APDC), sodium diethyldithiocarbamate (Na-DDC), mixture of equal ratio of APDC and Na-DDC. From these study it was found that use of APDC gave recovery for Cu, Cr, Mn and Fe 104.4; 25.4; 0; 83.0 % respectively at pH 5, while use of Na-DDC gave 83.5; 89.0; 79.4 and 81.3 % , respectively at the same pH. A mixture of equal ratio of APDC and Na-DDC was found to gave recovery for Cu, Cr, Mn and Fe of 104.6; 103.9; 102.1 and 101.2 % , respectively at pH 5.

PENDAHULUAN

Umumnya air laut mengandung garam 3,5 % dengan NaCl merupakan konsentrasi terbesar, sedangkan unsur-unsur logam seperti Cu, Cr, Mn, dan Fe, biasanya terdapat dalam jumlah runutan (1). Dengan tingginya kadar NaCl dalam air laut maka pengukuran konsentrasi logam-logam Cu, Cr, Mn, dan Fe dengan metode spektrofotometri serapan atom (SSA) dengan nyala, mudah terganggu.

Biasanya analisis logam berat dalam air laut dengan metode SSA tidak dilakukan secara langsung, melainkan dengan melalui cara-cara pemekatan, misalnya cara ekstraksi dengan pelarut. Zat pengkompleks yang biasa digunakan antara lain ammonium pirolidinedithiocarbamate (APDC), sodium diethyl dithiocar-

bamate (Na-DDC), 8-hidroxyquinoline (Oxin), diphenylthiocarbazon (Dithizone) dan diethylammonium diethyldithiocarbamate (DDDC), sedang pelarut organik yang banyak dipakai adalah MIBK (1,2,3,4).

Disini diteliti cara analisis logam-logam berat Cu, Cr, Mn, Fe dalam air laut, menggunakan contoh air laut buatan, dengan metode SSA setelah logam-logam tersebut diekstraksi sebagai kompleks dengan APDC, Na-DDC dan gabungan dari kedua zat pengkompleks tersebut dalam pelarut methyl isobutyl ketone (MIBK) pada pH tertentu.

Karena fasa organik dapat menurunkan suhu nyala pengatoman maka tidak dilakukan pengukuran langsung. Logam dalam fasa organik diekstraksi (stripping) dengan larutan asam untuk kemudian diukur dengan SSA (5).

Tujuan dari penelitian yang dilakukan ini adalah untuk mencari kondisi optimum ekstraksi logam-logam runut yang ada di dalam air laut seperti logam Cu, Fe, Cr dan Mn serta membandingkan efektifitas penggunaan zat pengkompleks tunggal APDC, Na-DDC ataupun gabungan dari kedua larutan pengekstrak tersebut.

BAHAN DAN METODA

Bahan Kimia

Semua bahan kimia yang digunakan adalah murni (p.a.), yang terdiri dari methyl isobutyl keton (MIBK), ammonium pyrrolidinedithiocarbamate (APDC), natrium diethyldithiocarbamate (Na-DDC), kalium dikromat ($K_2Cr_2O_7$), $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, serbuk logam besi (Fe), $MnSO_4$, HNO_3 , bufer asetat, NaCl, dan bahan kimia lainnya buatan MERCK.

Alat-alat yang digunakan

AAS Varian Techtron AA-6, dengan nyala udara-asetilen, pH meter Metrohm type E588, alat pengocok merek Kottermann, pemanas merek Corning, corong pisah dari Nalgen, dan alat-alat gelas lainnya.

Pembuatan pereaksi

Larutan APDC 2 % dibuat dengan melarutkan 2 gram APDC dalam 100 ml air bebas mineral, lalu diekstraksi dengan 20 ml MIBK sebanyak 3 kali.

Larutan Na-DDC 2% dibuat dengan melarutkan 2 gram Na-DDC dalam 100 ml air bebas mineral.

Larutan bufer asetat pH 4 dan pH 5,8 dibuat dengan mencampurkan larutan asam asetat 0,5 M dengan larutan natrium asetat 0,5 M. Larutan bufer ini dipakai untuk mengatur pH akhir

larutan contoh (bufer pH 4 untuk pH 3-4; bufer pH 5,8 untuk pH 5-6) dimana pH akhir diatur dengan menambahkan HCl pekat atau NH_4OH pekat hingga pH yang dikehendaki (diukur dengan pH meter).

Larutan contoh air laut buatan dengan komposisi dan kadar unsurnya hampir menyamai air laut, dibuat dengan melarutkan garam-garam seperti tercantum dalam Tabel 1.

Tabel 1. Komposisi Air Laut Buatan (1).

No. Unsur	Konsentrasi (mg/L)		
1. Natrium (Na)	(sebagai garam klorida)	10.500	
2. Klorida (Cl)	(sebagai garam natrium)	14.952,86	
3. Magnesium (Mg)	(sebagai garam nitrat)	1.350	
4. Kalsium (Ca)	(sebagai garam karbonat)	400,02	
5. Kalium (K)	(sebagai garam klorida)	380	
6. Fosfor (P)	(sebagai fosfat)	0,08	
7. Sulfur (S)	(sebagai sulfat)	884,99	
8. Iodium (I)	(sebagai iodide)	0,05	
9. Bromium (Br)	(sebagai bromida)	65,30	
10. Molibdenum (Mo)	(sebagai molibdat)	0,02	
11. Seng (II) (Zn)	(sebagai garam sulfat)	0,02	
12. Besi (III) (Fe)	(sebagai garam klorida)	0,1	
13. Mangan (II) (Mn)	(sebagai garam sulfat)	0,1	
14. Tembaga (II) (Cu)	(sebagai garam sulfat)	0,1	
15. Krom (VI) (Cr)	(sebagai kromat)	0,1	

Pembuatan larutan standar

Larutan standar Cu, Cr, Mn dan Fe masing-masing dibuat dalam konsentrasi 1000 ppm, dengan cara menimbang dan melarutkan zat standar masing-masing, yaitu 0,39283 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ untuk Cu; 0,1000 g serbuk logam Fe untuk Fe; 0,50419 g $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ untuk Mn; 0,56578 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ untuk Cr dalam air bebas mineral yang mengandung 1 ml HNO_3 pekat dalam labu ukur 100 ml. Larutan ini kemudian dipindahkan ke botol polietilen untuk disimpan.

Dari larutan standar di atas dibuat larutan standar campuran Cu, Cr, Mn dan Fe yang konsentrasinya 100 ppm untuk masing-masing logam, dalam keasaman sama. Larutan ini juga disimpan dalam botol polietilen. Selanjutnya dari larutan standar 100 ppm di atas dibuat larutan standar campuran yang konsentrasinya 10 ppm untuk masing-masing logam, dalam keasaman sama. Larutan ini juga disimpan dalam botol polietilen.

Pembuatan kurva kalibrasi

Pipet berturut-turut campuran larutan standar Cu, Cr, Mn, Fe 10 ppm, masing-masing sebanyak 10 ; 20 ; 30 ; 40 ; 50 ml ke dalam labu ukur 100 ml. Tambahkan 1 ml HNO_3 1N dan diencerkan dengan air bebas mineral sampai tanda batas. Kemudian nilai serapannya diukur dan kurva kalibrasinya dibuat (lihat Tabel 2).

Cara ekstraksi dan pengukuran

Larutan contoh air laut buatan (dengan komposisi seperti pada Tabel 1) dibuat dengan masing-masing dalam 6 buah labu ukur 1 L, kemudian larutan contoh buatan ini dimasukkan ke dalam 6 buah botol plastik ukuran 1 L. Dari setiap botol diambil masing-masing 250 mL dan dimasukkan ke dalam 6 buah gelas piala dan pH-nya diatur menjadi 6-7. Lalu pH larutan diatur menggunakan larutan bufer asetat yang terdekat pH-nya, dengan

cara seperti di atas (kecuali untuk pH = 2). Pada masing-masing gelas piala yang berisi larutan contoh ditambahkan 8 mL larutan APDC 2%. Larutan-larutan tersebut kemudian dipanaskan pada suhu $\pm 85^\circ\text{C}$, didinginkan dan dipindahkan secara kuantitatif ke dalam corong pisah 600 mL. Tambahkan MIBK sebanyak 10 mL, kocok selama 25 menit, kemudian fasa airnya dibuang. Pipet masing-masing 10 mL HNO_3 4N ke dalam corong tersebut. Kocok larutan dalam corong ekstraksi tersebut selama 10 menit. Kemudian diaman beberapa lama sampai fasa asam dan fasa organik benar-benar terpisah. Fasa asamnya ditampung pada tabung yang bersih dan kering serta masing-masing serapannya diukur dengan spektrofotometer serapan atom. Larutan blanko dibuat dan dilakukan prosedur yang sama seperti di atas.

Prosedur yang sama juga dilakukan bila menggunakan larutan pengkompleks 8 ml larutan Na-DDC 2 % ataupun gabungan kedua larutan pengkompleks (8 ml APDC 2 % + 8 ml Na-DDC 2 %). Demikian pula halnya dengan prosedur mencari perolehan kembali, hanya disini ditambahkan lagi larutan standar gabungan masing-masing unsur yang berkonsentrasi 2,5 ug/ml sebanyak 10 ml terhadap larutan contoh air tersebut.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini pengukuran dilakukan dengan menggunakan metode SSA dengan sistem nyala udara-asetilen.

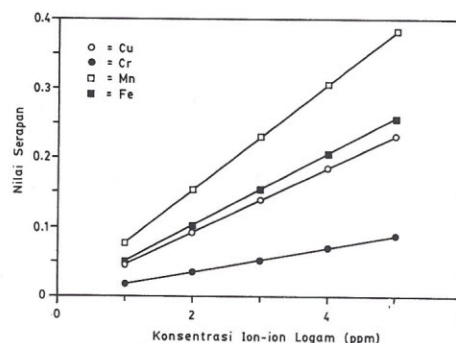
Kondisi Optimum Analisis Logam Runutan

Untuk dapat digunakannya metode ini perlu dicari beberapa kondisi optimum operasi peralatan SSA dan ekstraksi pelarut seperti yang terlihat pada Tabel 2 dan 3.

Tabel 2. Kondisi optimum peralatan S S A untuk Analisis logam-logam runut.

Paramater	Unsur-unsur logam			
	Cu	Cr	Mn	Fe
Panjang Gelombang (nm)	324,65	357,9	279,4	248,3
Kuat arus lampu (mA)	3	5	5	6
Celah/Slit (nm)	0,5	0,2	0,2	0,2
Tinggi nyala (mm)	10	11	10	10
Udara (L/menit)	4,0	2,5	2,5	4,0
Asetilen (L/menit)	3,5	3,5	3,5	3,5

Kurva kalibrasi dapat dilihat dalam Gambar 1. Kurva kalibrasi untuk masing-masing logam Cu, Cr, Mn, Fe yang diperoleh mempunyai koefisien korelasi (r) sebesar 0,9957; 0,9984; 0,9993; 0,9997 dan garis potong sumbu Y mendekati nol, menunjukkan bahwa kurva kalibrasi memenuhi hukum Lambert-Beer untuk analisis kuantitatif.



Gambar 1. Kurva kalibrasi logam-logam Cu, Cr, Mn dan Fe.

Apabila dilakukan variasi terhadap volum dan konsentrasi larutan pengkompleks, volum pelarut MIBK, serta konsentrasi HNO₃ dalam larutan pengekstraksi kembali, diperoleh kondisi-kondisi dimana logam-logam akan diperoleh secara maksimum (Tabel 3).

Tabel 3. Kondisi optimum ekstraksi dengan parameter pengamatan untuk masing-masing logam dari contoh air laut buatan.

Parameter Pengamatan	Kondisi Ekstraksi			
	Cu (II)	Cr (VI)	Mn (II)	Fe (III)
pH ekstraksi dengan pengkompleks APDC 2%	2-5	4-6	tr	5-6
pH ekstraksi dengan pengkompleks Na-DDC 2%	2-5	4-5	4-5	4-5
Konsentrasi (%) APDC yang digunakan	2-5	2-4	tr	1-5
Konsentrasi (%) Na-DDC yang digunakan	2-4	1-5	2-5	2-5
Volume (ml) APDC 2 % yang digunakan	4-10	4-10	tr	4-10
Volume (ml) Na-DDC 2% yang digunakan	4-10	4-10	4-10	4-8
Volume (ml) MIBK yang digunakan	10-25	10-25	10-25	10-25
Konsentrasi (N) HNO ₃ yang digunakan	2-5	4-5	4-5	4-5

Keterangan :

tr = tidak memberikan respon (tidak terekstraksi).

Tanpa pemanasan larutan sampai 85°C (setelah penambahan zat pengkompleks) logam-logam tak terekstraksi. Demikian pula apabila waktu pengocokan dipersingkat menjadi 2 menit saja. Faktor matriks contoh nampaknya amat berpengaruh di sini.

Pengamatan Hasil Perolehan Kembali

Dengan telah didapatkannya kondisi optimum ekstraksi untuk masing-masing logam runutan di dalam contoh air laut buatan seperti yang terlihat pada Tabel 3, maka perlu dilakukan pengujian metode dengan cara mengamati hasil perolehan kembali baik dengan menggunakan larutan pengkompleks tunggal maupun larutan pengkompleks ganda seperti di bawah ini :

Perolehan Kembali menggunakan pengkompleks tunggal APDC

Pada percobaan ini digunakan metode ekstraksi pada pH=5 dengan larutan pengkompleks 8 ml APDC 2 % dan pelarut MIBK 10 ml serta larutan diekstraksi kembali dengan 10 ml HNO₃ 4 N. Hasil yang diperoleh dapat di lihat pada Tabel 4.

Tabel 4. Hasil perolehan kembali logam-logam dengan larutan pengkompleks tunggal APDC.

Unsur	Standar yang ditambahkan (µg/ml)	Yang didapatkan (µg/ml) ^{*)}	Perolehan kembali (%)
Cu	2,5000	2,6108 ± 0,0747	104,4
Cr	2,5000	0,6358 ± 0,1268	25,4
Mn	2,5000	0,0 ± 0,0	0,0
Fe	2,5000	2,0748 ± 0,0721	83,0

^{*)} dari 6 pengulangan dengan @ 250 ml contoh.

Dari hasil percobaan menggunakan pengkompleks APDC (Tabel 4) terlihat bahwa perolehan kembali untuk logam Cu, Fe, dan Cr yang didapat masing-masing sebesar 104,4 ; 83 dan

25,4%. Percobaan yang serupa juga telah dilakukan oleh Tsu dan Young (4). Dari hasil percobaannya itu ternyata menghasilkan perolehan kembali untuk Cu, Fe, Cr adalah masing-masing sebesar 103 % ; 76 % dan 80 % . Sedangkan di dalam percobaan ini perolehan kembali logam Cr dengan menggunakan pengkompleks APDC dan pelarut MIBK dengan ekstraksi kembali hanya mencapai 25,4 %. Perolehan kembali yang kecil ini dapat disebabkan oleh karena tidak sempurnanya ekstraksi Cr dari contoh air laut buatan. Kemungkinan logam Mn tidak dapat membentuk senyawa kompleks dengan APDC pada kondisi percobaan mengakibatkan tidak diperoleh kembali. Pendapat Ashton dan Chan (6) menyatakan bahwa mangan membentuk kompleks yang tidak stabil dengan APDC dan jika disimpan dalam fasa organik selama 1 jam sudah kehilangan 60 % dari jumlah yang sebenarnya.

Penelitian yang dilakukan oleh Price (7) terhadap logam Mn juga menyatakan bahwa untuk membentuk kompleks mangan yang stabil dengan APDC maka terhadap larutan contoh perlu diatur pH larutannya pada pH 12 dan dibiarkan selama 2 menit, setelah itu pH larutannya diatur kembali pada pH 5. Kinrade dan Van Loon (8) mengatakan bahwa mangan dapat terekstraksi pada pH yang lebih besar daripada 7 dan itupun hanya dapat terkomplekskan dengan beberapa pengkompleks antara lain diethylammonium diethyldithiocarbamate (DDDC), Oxine, dan Na-DDC.

Perolehan Kembali menggunakan pengkompleks tunggal Na-DDC

Pada percobaan ini digunakan metode ekstraksi pada pH=5 dengan larutan pengkompleks 8 ml Na-DDC 2% dan pelarut MIBK 10 ml serta larutan ekstraksi kembali 10 ml HNO₃ 4 N. Hasil yang diperoleh dapat dilihat pada Tabel 5.

Tabel 5. Hasil % perolehan kembali logam-logam dengan larutan pengkompleks tunggal Na-DDC.

Unsur	Standar yang ditambahkan (µg/ml)	Yang didapatkan (µg/ml) ^{*)}	Perolehan kembali (%)
Cu	2,5	2,0880 ± 0,0553	83,5
Cr	2,5	2,2253 ± 0,2479	89,0
Mn	2,5	1,9858 ± 0,2119	79,4
Fe	2,5	2,0333 ± 0,2056	81,3

^{*)} dari 6 pengulangan dengan @ 250 ml contoh.

Apabila dipakai pH=4 untuk ekstraksi maka Fe tidak akan terekstraksi.

Dari hasil percobaan menggunakan pengkompleks tunggal Na-DDC (Tabel 5) terlihat bahwa perolehan kembali untuk logam Cu adalah sebesar 83,5 %. Menurut Van Loon (2) kompleks logam Cu yang terbentuk dengan pengkompleks Na-DDC dengan pelarut kloroform dapat mencapai perolehan kembali lebih dari 50 %. Pengkompleks Na-DDC merupakan reagen yang biasa digunakan untuk penentuan Cu dan Zn (2). Dari percobaan yang dilakukan Bruland dan Franks (9) dengan menggunakan pengkompleks DDDC saja dan diekstraksi kembali dengan asam nitrat didapatkan perolehan kembali sebesar 97,5 %.

Hasil perolehan kembali logam Cr (89,0 %) lebih tinggi daripada bila digunakan APDC. Price (7) menjelaskan bahwa ion

Cr⁶⁺ dapat membentuk kompleks yang stabil dengan Na-DDC. Menurut Van Loon (2), ternyata perolehan kembali ion Cr⁶⁺ dapat mencapai lebih dari 50 %, bila menggunakan pengkompleks Na-DDC. Begitu juga dengan logam Mn (II) ternyata dengan menggunakan pengkompleks Na-DDC dapat memberikan hasil perolehan kembali sebesar 79,4 %.

Roberts (10) menyatakan dari hasil percobaannya bahwa Na-DDC tidak hanya mampu membentuk kompleks dengan Cu tetapi juga dengan Mn (II). Hal ini dibuktikan dengan mendapatkan hasil perolehan kembali sebesar lebih dari 50 %. Hanya saja menurutnya ada beberapa kemungkinan yang menyebabkan kecilnya perolehan kembali hasil analisis ini yaitu terbentuknya MnO₂ yang mungkin saja terjadi pada pemanasan.

Yanagisawa, Susuki dan Takeuchi (11) menyatakan bahwa secara umum yang dapat terekstraksi adalah kompleks mangan(III) dithiocarbamate.

Perolehan kembali logam Fe (III) dengan pengkompleks ini ternyata sebesar 81,3 %. Dari hasil percobaan Cantle (1) didapatkan hasil perolehan kembali sebesar 103 %, sedangkan Van Loon (2) menyatakan bahwa perolehan kembali untuk Fe dengan pengkompleks DDDC menghasilkan hasil lebih dari 50 %. Jadi sebenarnya dengan pengkompleks Na-DDC Fe dapat membentuk kompleks yang stabil dan dapat terekstraksi dengan baik.

Perolehan Kembali menggunakan pengkompleks gabungan APDC dan Na-DDC

Pada percobaan ini digunakan metode ekstraksi pada PH=5 dengan pengkompleks gabungan (8 ml larutan APDC 2 % + 8 ml Na-DDC 2 %) dan pelarut MIBK 10 ml serta larutan ekstraksi kembali 10 ml HNO₃ 4 N pada pH 5,0. Hasil yang diperoleh dapat dilihat pada Tabel 6.

Tabel 6. Hasil perolehan kembali logam-logam dengan pengkompleks gabungan APDC 2 % dan Na-DDC 2 %

Unsur	Standar yang ditambahkan (µg/ml)	Yang didapatkan (µg/ml)*	Perolehan kembali (%)
Cu	2,5000	2,6155 ± 0,2807	104,6
Cr	2,5000	2,5977 ± 0,1339	103,9
Mn	2,5000	2,5518 ± 0,1322	102,1
Fe	2,5000	2,5288 ± 0,2416	101,2

*) dari 6 pengulangan dengan @ 250 ml contoh.

Dari Tabel 6 terlihat bahwa penggunaan pengkompleks ganda ini ternyata memberikan perolehan kembali untuk logam Cu sebesar 104,6 %. Perolehan kembali untuk logam Cr sebesar 103,9 %. Sedangkan untuk logam Mn sebesar 102,07 %. Dan untuk logam Fe didapat sebesar 101,2 %. Dengan menggunakan cara tersebut diatas ternyata bahwa kombinasi pengkompleks APDC + Na-DDC dapat meningkatkan hasil perolehan kembali karena ada saling menunjang antara pengkompleks yang satu dengan yang lainnya.

Penentuan logam-logam runtu dengan menggunakan pengkompleks ganda pernah dilakukan juga oleh Danielsson (5). Dia menggunakan pengkompleks APDC dan DDDC dengan pelarut freon TF (1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane). Hal yang sama juga dilakukan Rasmussen (12) dan ternyata juga memberikan hasil perolehan kembali yang baik, sebesar 100% untuk Cu dan Pb.

Magnusson dan Westerlund (13) melakukan penentuan logam runtu dengan menggunakan pengkompleks ganda APDC dan DDDC dengan pelarut MIBK dan ekstraksi kembali dengan asam nitrat dan memberikan perolehan kembali antara 90 % - 100 %. Dari pendapat Van Loon (2) dikatakan bahwa penggunaan pengkompleks ganda mampu mengatasi kekurangan pengkompleks tunggal. Kinrade dan Van Loon (8) menyatakan bahwa APDC tidak cukup baik membentuk kompleks dengan mangan dan besi. Tetapi kombinasi APDC + DDDC mampu menanggulangi kekurangan tersebut sehingga memberikan hasil ekstraksi yang kuantitatif untuk Fe dengan pelarut MIBK. Untuk Mn disarankan ekstraksi pada pH=7 atau lebih dengan DDDC atau NaDDC.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan terhadap metoda analisis unsur-unsur logam runtu Cu, Cr, Mn, dan Fe yang terdapat dalam matriks contoh air laut yang menggunakan SSA dan ekstraksi pelarut dapat ditarik beberapa kesimpulan yaitu :

1. Telah ditemukan kondisi optimum analisis logam-logam runtu Cu (II), Cr (VI), Mn (II) dan Fe (III) dalam contoh air laut buatan yang dipakai dalam ekstraksi pelarut menggunakan zat pengkompleks APDC, Na-DDC dan gabungan kedua zat pengkompleks tersebut pada pH 5, sebelum dilakukan pengukuran dengan SSA.
2. Kombinasi zat pengkompleks APDC dan Na-DDC ternyata dapat memberikan perolehan kembali yang kuantitatif, yaitu 104,6; 103,9; 102,1; 101,2 %, masing-masing untuk Cu, Cr, Mn dan Fe.

PUSTAKA

1. John Edward Cantle, *Atomic Absorption Spectrometry*, Vol. 5, Elsevier Scientific Publishing Company, New York, (1982), pp. 15-109,
2. Jon C. Van Loon, *Selected Methods of Trace Metal Analysis*, Vol. 80. A Wiley Interscience Publication John Wiley & Sons, Toronto, (1984), pp. 104-107,
3. K. Kremling, H. Petersen, APDC MIBK Extraction System for The Determination of Copper and Iron in 1 cm³ of Sea Water by Flameless Atomic Absorption Spectrometry, *Anal. Chim. Acta.* 70: 35-39 (1974)
4. Tsu Kai Jan, David R. Young, Determination of Microgram Amounts of Some Transition Metals in Seawater by Methyl Isobutyl Ketone - Nitric Acid Successive Extraction and Flameless Atomic Absorption Spectrophotometric. *Anal. Chem.* 50: 1250-1253 (1978)
5. L.G. Danielsson, B. Magnusson, dan S. Westerlund, An Improved Metal Extraction Procedure for The Determination of Trace Metals in Sea Water by Atomic Absorption Spectrometry With Electrothermal Atomization. *Anal. Chim. Acta.* 98:47-57 (1978)
6. A. Ashton, R. Chan, Monitoring of Microgram per Litre Concentrations of Trace Metals in Sea Water : the Choice of Methodology for Sampling and Analysis. *Analyst.* 112: 841-843 (1987).
7. W.J. Price, *Analytical Atomic Absorption Spectrometry*, Vol 2, Pye Unicam Ltd., Cambridge, (1974), pp. 97-99.

8. John D. Kinrade dan Jon C. Van Loon, Solvent Extraction for Use with Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Anal. Chem.* 46: 1894-1898 (1974).
9. Kenneth W. Bruland, Robert P. Franks, Sampling and Analytical Methods for The Determination of Copper, Cadmium, Zinc, and Nickel at The Nanogram Per Liter Level in Sea Water. *Anal. Chim. Acta*, 105: 233-245 (1979).
10. Raymon F. Roberts. Stabilizing the Manganese Tetramethylene-dithiocarbamate/Methyl Isobuthyl Ketone Extract *Anal. Chem.* 49: 1862-1863 (1977).
11. Masaaki Yanagisawa, Masami Suzuki, Tsugio Takeuchi, Extraction of Manganese Dithiocarbamate Complexes for Atomic Absorption Spectrophotometry. *Anal. Chim. Acta.* 43: 500-502 (1968).
12. Leif Rasmussen, Determination of Trace Metals in Sea Water by Chelex-100 or Solvent Extraction Techniques and Atomic Absorption Spectrometry. *Anal. Chim. Acta.* 125: 117- 130 (1981).
13. B. Magnusson, S. Westerlund, Solvent Extraction Procedures Combined with Back Extraction for Trace Metal Determination by Atomic Absorption Spectrometry. *Anal. Chim. Acta.* 131: 63-72 (1981).