

## PENGEMBANGAN DAN VALIDASI METODE SPEKTROMETRI SERAPAN ATOM UNTUK PENENTUAN LOGAM BERAT MERKURI (Hg) DAN ION KROMATOGRAFI UNTUK PENENTUAN KROM HEKSVALEN ( $\text{Cr}^{6+}$ ) DALAM BARANG BUKTI DI DUGA LIMBAH B3 DARI BEBERAPA KEGIATAN INDUSTRI

**Helmiady**

Pemeriksa Toksikologi dan Lingkungan Hidup Forensik, Puslabfor Bareskrim Polri  
Email: helmiady@sci.ui.ac.id

### Abstrak

Teknik Bejana Uap Dingin Spektrometri Serapan Atom untuk penentuan merkuri (Hg) dan Ion kromatografi untuk kuantifikasi Krom heksavalen ( $\text{Cr}^{6+}$ ) dalam barang bukti diduga Limbah Bahan Berbahaya dan Beracun (Limbah B3) dikembangkan dan divalidasi. Metode ini divalidasi untuk linearitas, presisi, akurasi, batas deteksi (LOD) dan batas kuantifikasi (LOQ). Kurva standar linier pada konsentrasi 1 – 11  $\mu\text{g/L}$  (Hg) dan 0,5 – 5  $\text{mg/L}$  ( $\text{Cr}^{6+}$ ) dengan koefisien korelasi ( $r$ ) > 0,995. Batas deteksi yang diperoleh adalah 0,0028  $\mu\text{g/kg}$  barang bukti (Hg) dan 0,234  $\text{mg/kg}$  barang bukti ( $\text{Cr}^{6+}$ ). Nilai batas kuantifikasi yang diperoleh adalah 0,0067  $\mu\text{g/kg}$  barang bukti (Hg) dan 0,709  $\text{mg/kg}$  barang bukti ( $\text{Cr}^{6+}$ ). Nilai standar deviasi relatif (RSD) 0,4917 % untuk presisi (Hg) dan 0,0556% untuk presisi ( $\text{Cr}^{6+}$ ). Nilai RSD ini lebih rendah dari yang disyaratkan menurut RSD Horwitz. Nilai *recovery* rata-rata adalah 103,056 % (Hg) dan 101,543 % ( $\text{Cr}^{6+}$ ). Metode yang divalidasi ini berhasil digunakan untuk penentuan Hg dan  $\text{Cr}^{6+}$  dalam limbah diduga Limbah B3 dari beberapa kegiatan industri di Indonesia. Hasil penentuan logam berat Hg dan  $\text{Cr}^{6+}$  dari 10 barang bukti yang diperiksa tidak melebihi baku mutu yang dipersyaratkan dalam PP RI Nomor 22 Tahun 2021 Lampiran XI.

**Kata Kunci:** validasi, merkuri, krom heksavalen, CV-AAS, ion kromatografi, limbah.

### Abstract

*Cold Steam Vessel Engineering Atomic Absorption Spectrometry for the determination of mercury (Hg) and Chromatographic ions for quantification of hexavalent Chrome ( $\text{Cr}^{6+}$ ) in evidence of suspected Hazardous and Toxic Waste (B3 Waste) was developed and validated. This method is validated for linearity, precision, accuracy, detection limit (LOD) and quantification limit (LOQ). Standard linear curve at concentrations of 1 – 11  $\mu\text{g/L}$  (Hg) and 0.5 – 5  $\text{mg/L}$  ( $\text{Cr}^{6+}$ ) with a correlation coefficient ( $r$ ) > 0.995. The detection limit obtained was 0.0028  $\mu\text{g/kg}$  of evidence (Hg) and 0.234  $\text{mg/kg}$  of evidence*

<b>How to cite:</b>	Helmiady (2022) Pengembangan Dan Validasi Metode Spektrometri Serapan Atom Untuk Penentuan Logam Berat Merkuri (Hg) Dan Ion Kromatografi Untuk Penentuan Krom Heksavalen ( $\text{Cr}^{6+}$ ) Dalam Barang Bukti Di Duga Limbah B3 Dari Beberapa Kegiatan Industri, Syntax Literate: Jurnal Ilmiah Indonesia, (7) 10,
<b>E-ISSN:</b>	2548-1398
<b>Published by:</b>	Ridwan Institute

Pengembangan Dan Validasi Metode Spektrometri Serapan Atom Untuk Penentuan Logam Berat Merkuri (Hg) Dan Ion Kromatografi Untuk Penentuan Krom Heksavalen ( $\text{Cr}^{6+}$ ) Dalam Barang Bukti Di Duga Limbah B3 Dari Beberapa Kegiatan Industri

*(Cr<sup>6+</sup>). The quantification limit values obtained were 0.0067 µg/kg of evidence (Hg) and 0.709 mg/kg of evidence (Cr<sup>6+</sup>). The relative standard deviation value (RSD) is 0.4917% for precision (Hg) and 0.0556% for precision (Cr<sup>6+</sup>). This RSD value is lower than required according to Horwitz RSD. The average recovery value was 103.056 % (Hg) and 101.543 % (Cr<sup>6+</sup>). This validated method was successfully used for the determination of Hg and Cr<sup>6+</sup> in suspected B3 waste from several industrial activities in Indonesia. The results of determining heavy metals Hg and Cr<sup>6+</sup> from 10 evidence examined did not exceed the quality standards required in PP RI Number 22 of 2021 Appendix XI.*

**Keywords:** validation, mercury, hexavalent chrome, CV-AAS, ion chromatography, waste.

## Pendahuluan

Tanah adalah sumber alami yang penting dan merupakan bagian dari lingkungan. Tanah juga merupakan bagian dari siklus logam berat pembuangan limbah, apabila tanah melebihi kemampuan dalam mengurai limbah maka akan mengakibatkan pencemaran tanah. Beberapa faktor dapat mempengaruhi kontaminasi tanah salah satunya adalah logam berat. Efek fisiologis logam berat pada makhluk hidup dalam konsentrasi rendah merupakan aspek yang sangat penting. Berdasarkan sifat toksisitas, stabilitas, dan bioagregasinya, logam berat adalah kontaminan lingkungan yang serius dan berbahaya (Kakha *et al.* 2017). Logam berat memiliki potensi untuk mencemari tanah dan air dan dapat tersebar dan dikumpulkan pada tanaman dan hewan (Wcislo *et al.* 2002). Selain itu, logam berat juga dapat meningkatkan toksisitas kronis dan intensif dari rantai makanan dengan bioagregasi (Ahmad *et al.* 2011). Metode ekstraksi sekuensial adalah salah satu metode untuk memahami nilai logam berat di tanah dan sedimen (Kakha *et al.* 2017).

Merkuri dan Krom heksavalen merupakan salah satu logam berat yang berbahaya bagi lingkungan dikarenakan memiliki daya toksisitas yang tinggi. Merkuri mengalami transformasi yang sangat spesifik dalam ekosistem yang berbeda. Sangat penting untuk mengamati kandungan berbagai bentuk logam tersebut dalam tanah. Hal ini berkorelasi dengan berbagai struktur dan komposisi dan dinamika sistem tanah yang menghasilkan genesis tanah yang berbeda, serta variabilitas kondisi lingkungan dan aktivitas manusia, baik secara spasial dan temporal (Rózański *et al.* 2016). Merkuri adalah elemen yang ada dalam berbagai bentuk di lingkungan, termasuk unsur ( $\text{Hg}^0$ ), *mercurous* ( $\text{Hg}_2^{2+}$ ), *mercuric* ( $\text{Hg}^{2+}$ ), dan senyawa merkuri teralkilasi (metil merkuri,  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) (Grigal 2002). Penentuan Hg penting untuk memahami mobilitas, ketersediaan hayati dalam tanah, sedimen dan biota dan potensi toksisitas pada kesehatan manusia dan lingkungan.  $\text{Hg}^{2+}$  adalah bentuk dominan di tanah dan perairan.  $\text{Hg}^0$  adalah spesies utama di atmosfer, sementara  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  ada pada sebagian besar biota dan rantai makanan. Bentuk merkuri ini juga melarang kelarutan dan toksisitas yang berbeda. Elemental Hg dan *mercurous chloride* ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) masing-masing

memiliki kelarutan air  $5,6 \times 10^{-5} \text{ gL}^{-1}$  dan  $2,0 \times 10^{-3} \text{ gL}^{-1}$  pada  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Senyawa merkuri, yaitu HgO dan HgCl<sub>2</sub>, lebih larut dalam air yang kelarutannya  $0,051 \text{ gL}^{-1}$  pada  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  dan  $69 \text{ gL}^{-1}$  pada  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sebaliknya, metil merkuri klorida (CH<sub>3</sub>HgCl) dianggap larut dalam lemak karena lebih rendah kelarutannya dalam air ( $0,10 \text{ g L}^{-1}$  pada  $21 \text{ }^\circ\text{C}$ ) (Toxicol. Eff. Methylmercury 2000) dan (He et al. 2015). Merkuri yang masuk ke dalam tubuh bersifat akumulatif (utamanya pada ginjal) dan menyebabkan penyakit degeneratif pada kesehatan manusia (Barr et al., 1973; Berlin, 1979; Bourgeois et al., 1986).

Krom jada dapat di hasilkan dari proses isolasi dilabolatorium, karena krom begitu mudah tersedia secara komersial. Seperti telah disebutkan sebelumnya, bahwa sumber yang paling berguna dari komersial krom adalah bijih kromit, FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Oksidasi bijih ini melalui udara dalam cairan alkali memberikan natrium kromat, Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> di mana krom dalam oksidasi 6 negara. Ini dikonversi menjadi Cr (III) oksida, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dengan ekstraksi ke dalam air, curah hujan, dan reduksi dengan karbon. Oksida kemudian dikurangi lagi dengan aluminium atau silikon untuk membentuk logam krom. Isolasi jenis lain yang dapat digunakan untuk menghasilkan krom adalah dengan proses elektroplating. Ini melibatkan penguraian Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dalam asam sulfat untuk memberikan suatu elektrolit yang digunakan untuk elektroplating krom.

Krom (Cr) di alam berada pada valensi 3 (Cr<sup>3+</sup>) dan valensi 6 (Cr<sup>6+</sup>). Cr<sup>6+</sup> lebih toksik dibandingkan dengan Cr<sup>3+</sup>, karena sifatnya yang berdaya larut dan mobilitas tinggi di lingkungan. Melalui rantai makanan krom dapat terdeposit pada bagian tubuh makhluk hidup yang pada suatu ukuran tertentu dapat menyebabkan racun. Apabila masuk ke dalam sel, dapat menyebabkan kerusakan struktur DNA hingga terjadi mutasi.

Krom heksavalen (Cr<sup>6+</sup>) yang masuk ke dalam makhluk hidup (ikan) dapat melalui insang dapat mudah menembus membran sel karena insang langsung bersentuhan dengan air, hal ini terkait dengan sifat dari senyawa Cr<sup>6+</sup> yang mudah menembus membran sel melalui sistem transportasi anion dan memiliki kemampuan meminjam atau mengurangi elektron pada Cr<sup>3+</sup>. Cr<sup>6+</sup> lebih aktif 1000 kali dibanding dengan Cr<sup>3+</sup> dalam menembus membran sel, sehingga sel tersebut akan rusak (Dhal *et al.* 2013).

Logam Cr<sup>6+</sup> akan menembus membran sel epitel insang, masuk ke dalam kapiler darah, kemudian dibawah oleh cairan darah menuju organ tertentu (seperti hati dan ginjal). Pada daerah yang berdekatan dengan organ tertentu (seperti hati dan ginjal) tersebut, logam Cr<sup>6+</sup> akan menembus endothelium darah sehingga logam Cr<sup>6+</sup> akan masuk ke dalam organ tersebut. Pada organ tertentu (seperti hati dan ginjal) logam Cr<sup>6+</sup> akan difiksasi oleh protein yang berperan sebagai enzim, sehingga akan menghambat kerja enzim tersebut, dan pada akhirnya akan mengganggu metabolisme sel.

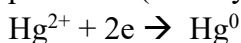
Boss & Fredeen (1993) memaparkan prinsip pengukuran AAS berdasarkan pada jumlah sinar pada panjang gelombang resonansi yang diserap ketika dilewatkan pada unsur. Ketika jumlah unsur meningkat, maka jumlah sinar yang diserap juga akan meningkat. Berdasarkan pada pengukuran sinar yang diserap, maka penentuan kuantitatif jumlah elemen

Pengembangan Dan Validasi Metode Spektrometri Serapan Atom Untuk Penentuan Logam Berat Merkuri (Hg) Dan Ion Kromatografi Untuk Penentuan Krom Heksavalen (Cr<sup>6+</sup>) Dalam Barang Bukti Di Duga Limbah B3 Dari Beberapa Kegiatan Industri

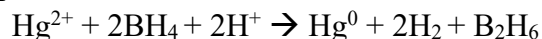
analit juga dapat dianalisis.

Karena uap atom bebas untuk sebagian besar logam tidak dapat ada pada suhu kamar, kalor harus diterapkan pada sampel untuk dapat memutuskan ikatan molekul dan untuk mendapatkan atom dalam bentuk uap yang diperlukan untuk pengukuran AAS. Pengecualian penting untuk fakta umum ini di alam adalah merkuri: Atom merkuri bebas yang menguap dapat ada pada suhu kamar dan, karenanya, merkuri dapat diukur dengan AAS tanpa perlu *absorbance cell* yang dipanaskan (López-García and Hernández-Córdoba 2015).

*Cold Vapor* (CV) untuk penentuan merkuri pertama kali dijelaskan pada 1960-an, setelah itu menjadi metode utama untuk penentuan merkuri. Pertama, zat pereduksi ditambahkan untuk mendapatkan bentuk unsur unsur dan kemudian atom ditransfer oleh gas pembawa (biasanya argon) ke *atomizer*:



Zat pereduksi dapat berupa timah (II) klorida atau natrium tetrahidroborat. Reaksi dengan agen terakhir lebih cepat meskipun gas atom yang dihasilkan dicampur dengan hidrogen. Meskipun tidak ada *spectral interference* dalam penentuan ini, beberapa gangguan kimia karena matriks kimia dapat muncul:

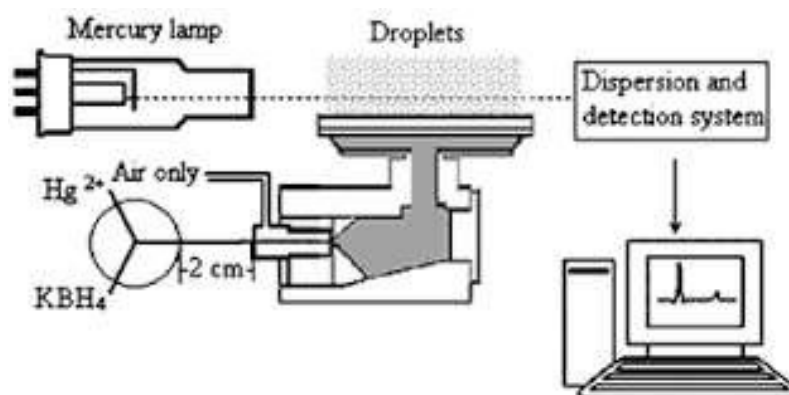


Meskipun tidak ada *interference* spektral dalam penentuan ini, beberapa *interference* karena matriks kimia dapat muncul. Jadi, beberapa spesies dapat bereaksi dengan larutan pereduksi, mengurangi konsentrasinya, sementara yang lain dapat bergabung dengan merkuri, menghambat transportasi oleh gas pembawa. Dalam kasus apa pun, interferensi tidak banyak dan, dengan pengecualian yang diajukan oleh perak, dapat diatasi dengan mengganti satu agen pereduksi dengan yang lainnya. Masalah paling parah yang muncul adalah sensitivitas teknik yang tinggi. Tindakan pencegahan ekstrim dianjurkan untuk menghindari kontaminasi oleh reagen dan peralatan gelas yang digunakan serta oleh atmosfer laboratorium kimia.

Analit mencapai *absorbance cell* yang sudah dalam bentuk atomik, sehingga tidak diperlukan langkah atomisasi tambahan. Namun, biasanya disarankan untuk memanaskan *cell*, untuk menghindari serapan pada *background* dari uap air yang diangkut oleh gas pembawa, yang pada suhu kamar dapat mengembun sebagai tetesan kecil dalam sel penyerapan. Baik timah klorida atau natrium tetrahidroborat digunakan sebagai reduktor merkuri. Keuntungan yang dihasilkan oleh penggunaan timah klorida adalah hidrogen tidak berevolusi (Sanz-Medel and Pereiro 2014) .

*Cold Vapor* Merkuri didasarkan pada reduksi ion merkuri dengan reduktor untuk menghasilkan merkuri unsur. Karena tekanan uap merkuri unsur cukup tinggi, Hg<sup>0</sup> dapat dengan mudah dipisahkan dari matriks berair dengan gas pembawa (mis. Argon) dan kemudian diangkut dan dimasukkan ke dalam sel absorbansi. Seperti yang ditunjukkan di

atas, analit mencapai sel absorpsi yang sudah dalam bentuk atomik, sehingga tidak diperlukan langkah atomisasi tambahan. Namun, biasanya disarankan untuk memanaskan sel, untuk menghindari penyerapan latar belakang dari uap air yang diangkut oleh gas pembawa, yang pada suhu kamar dapat mengembun sebagai tetesan kecil dalam sel penyerapan. Baik timah klorida atau natrium tetrahidroborat digunakan sebagai reduktor merkuri. Keuntungan yang dihasilkan oleh penggunaan timah klorida adalah hidrogen tidak berevolusi (de la Guardia and Garrigues 2015).

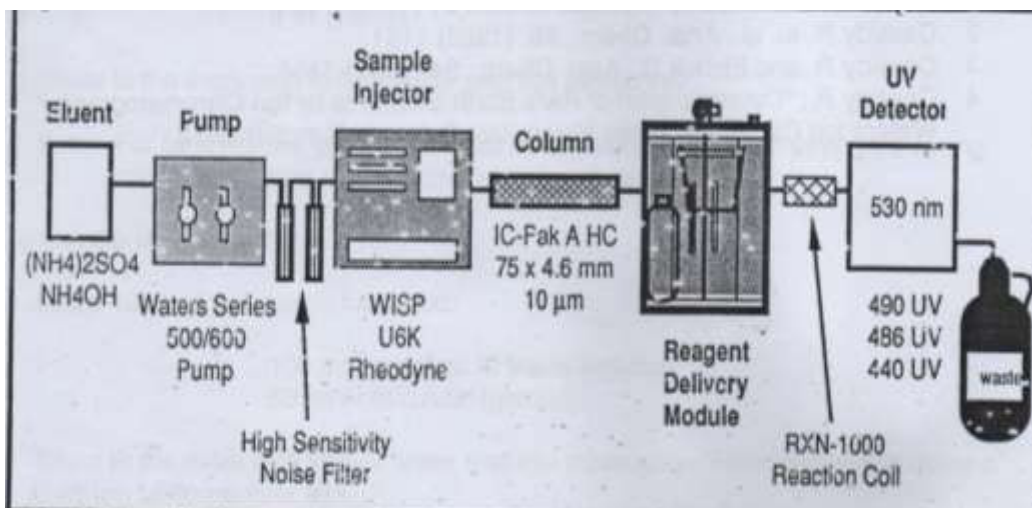


**Gambar 1. Skema Bejana Uap Dingin Spektroskopi Serapan Atom**

Kromatografi adalah teknik pemisahan fisik suatu campuran zat-zat kimia (analit) yang berdasarkan pada perbedaan migrasi/ distribusi masing-masing komponen campuran yang terpisah pada fase diam (*stationary phase*) dibawah pengaruh fase gerak (*mobile phase*), fase gerak dapat berupa gas atau zat cair dan fasa diam dapat berupa zat cair atau zat padat. Kromatografi cair pertama kali diperkenalkan oleh Tswett pada tahun 1903 yang menggunakan kolom kapur untuk memisahkan pigmen dari daun-daun hijau. Pita-pita warna yang dihasilkan pada adsorben menginspirasi istilah kromatografi untuk menggambarkan proses pemisahan yang berasal dari kata Jerman *Chromos* berarti warna dan *grafe* berarti menulis.

Berbagai prinsip pemisahan pada kromatografi cair kinerja tinggi (HPLC) memungkinkan pemanfaatan metoda ini dalam berbagai analisis. Bahan-bahan dengan bobot molekul lebih dari 10.000 biasanya dipisahkan dengan kromatografi eksklusi, sedangkan untuk senyawa ionik dengan bobot molekul rendah kromatografi penukar ion lebih sering digunakan. Sejak diperkenalkan pada tahun 1975 oleh, kromatografi ion telah muncul sebagai metode analitik yang penuh kemampuan untuk menentukan kadar sejumlah ion (kation dan anion) di berbagai tipe sampel, terutama sampel cair. Kromatografi ion menawarkan sejumlah keunggulan dibandingkan dengan metode determinasi lainnya, dalam hal kecepatan analisis, sensitivitas, selektivitas, serta stabilitas dalam analisisnya (Weiss, 1995; Amin et al., 2008).

Pengembangan Dan Validasi Metode Spektrometri Serapan Atom Untuk Penentuan Logam Berat Merkuri (Hg) Dan Ion Kromatografi Untuk Penentuan Krom Heksavalen ( $\text{Cr}^{6+}$ ) Dalam Barang Bukti Di Duga Limbah B3 Dari Beberapa Kegiatan Industri



Gambar 2. Skema Ion Kromatografi dalam Pemeriksaan Krom heksavalen

Validasi metode merupakan aspek penting dalam analisis kuantitatif. Menurut ISO/IEC 17025: 2017, validasi metode dimaksudkan untuk menjamin bahwa metode tersebut memenuhi kriteria yang dapat diterima. Tujuan dari karya tulis ilmiah ini adalah untuk pengembangan metode validasi Spektroskopi Serapan Atom – Teknik Bejana Uap Dingin untuk penentuan merkuri (Hg) dan Ion Kromatografi untuk analisis  $\text{Cr}^{6+}$  dalam barang bukti diduga Limbah B3 yang berasal dari beberapa kegiatan industri di Indonesia.

## Metode Penelitian

### Bahan

Sampel tanah / limbah sebanyak 5 gram yang telah dilakukan proses TCLP (Penentuan  $\text{Cr}^{6+}$ ), Sampel tanah / limbah sebanyak 0,5 gram (Penentuan Hg), air suling *ultrapure*, 250 mM Ammonium sulfat  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; 10 mM Ammonium hidroksida  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; 0,25 gram 1,5-diphenylcarbazine, 50 ml methanol, 14 ml asam sulfat terkonsentrasi, *aqua regia* 50 ml, larutan  $\text{KMnO}_4$  0,1 N, larutan hydroxylamine, kertas saring 0,22  $\mu\text{m}$ , kertas saring 0,45  $\mu\text{m}$ , Larutan standar  $\text{Cr}^{6+}$  dibuat dari padatan  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  dengan variasi konsentrasi 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 mg/L dan Larutan standar /CRM merkuri dengan variasi konsentrasi 1,0; 3,0; 5,0; 7,0; 9,0; 11,0; 13,0  $\mu\text{g/l}$ .

### Prosedur Digestion

#### a. Penentuan Merkuri (Hg)

Sebanyak 0,5 gram sampel tanah, dilarutkan aquades dan *aqua regia*, kemudian dilakukan *digestion*. Setelah itu ditambahkan  $\text{KMnO}_4$  dan larutan hydroxylamine (US EPA Method 7471B).

#### b. Penentuan Krom heksavalen ( $\text{Cr}^{6+}$ )

Sebanyak 5 gram sampel ditentukan pH, kemudian ditambahkan buffer asetat lalu di kocok hingga 18 jam dan disaring. (SNI 8808:2019).

### Penentuan Merkuri

Penentuan merkuri menggunakan instrumen Spektroskopi Serapan Atom teknik Bejana Uap Dingin (*Cold Vapor* – AAS) VGA 77 AA 200 Series AA (Agilent Technologies, USA) dioperasikan dengan method Hg (vapor). Reduktan: SnCl<sub>2</sub> 10% dan HCl 10 %. Tekanan keluaran Argon dioperasikan pada 50 Psi, Background Correction: ON; wavelength: 253,7 nm; slit width: 0.5R nm, Lamp current: 4.0 mA dan burner height: 16.0mm.

### Penentuan Krom heksavalen

Penentuan krom heksavalen menggunakan instrumen Ion Kromatografi (Waters, USA), Kolom HPLC IC-PAK Anion HC 4,6 x 150 mm (Waters, USA) eluen: 25 mM (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ 10 mM NH<sub>4</sub>OH; Pump: ACTION Analyzer; Data: 860 Data System; Flow rate: 1,5 ml/min; Injection: 100 µl of standard; Detection: Post-column Derivatization; Detector: 490 UV/Vis at 530 nm; Post-column Reagent: 2 mM Diphenylcarbazide/ 10 % Methanol/ 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; RDM Flow: 0,5 ml/min; Reaction Coil: RXN-1000; Back Press: 1150 psi (US EPA Method 281.6)

### Validasi Metode

Validasi metode dilakukan dengan menilai beberapa figur analitis merit menurut *International Conference on Harmonization* (ICH, 1994), yaitu linearitas dan jangkauan, presisi, batas deteksi (LOD) dan batas kuantifikasi (LOQ) dan akurasi.

### Hasil Dan Pembahasan

Dalam metode validasi penentuan kuantitatif logam berat Hg dan Cr<sup>6+</sup> dalam sampel tanah/sludge diduga limbah B3, yaitu rentang linieritas, nilai R<sup>2</sup>, standar deviasi, batas deteksi minimum (LOD), batas minimum kuantitasi (LOQ), akurasi, dan presisi. Kajian linieritas ditunjukkan dengan menganalisis enam konsentrasi merkuri (1,0; 3,0; 5,0; 7,0; 9,0; 11,0 dan 15,0 µg/L) dan enam konsentrasi krom heksavalen yang berbeda (0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 mg/L). Persamaan kurva regresi linier bersesuaian yang diperoleh memiliki koefisien korelasi sebesar 0,9979 (Hg) dan 0,9978 (Cr<sup>6+</sup>). Kedua persamaan regresi pada rentang konsentrasi bersifat linier karena nilai koefisien korelasi yang diperoleh lebih besar dari 0,995 (Eurachem, 1998). Parameter linieritas dan range untuk Hg dan Cr<sup>6+</sup> disusun pada Tabel 1.

**Tabel 1. Data Regresi linier untuk kurva kalibrasi Hg dan Cr<sup>6+</sup>**

Parameter	Hg	Cr <sup>6+</sup>
Rentang linieritas	1 – 11 µg/L	0,5 – 5 mg/L
Koefisien korelasi (R <sup>2</sup> )	0,9979	0,9978
Standar Deviasi	0,005	1,744

Pengembangan Dan Validasi Metode Spektrometri Serapan Atom Untuk Penentuan Logam Berat Merkuri (Hg) Dan Ion Kromatografi Untuk Penentuan Krom Heksavalen ( $\text{Cr}^{6+}$ ) Dalam Barang Bukti Di Duga Limbah B3 Dari Beberapa Kegiatan Industri

Batas deteksi minimum (LOD)	0,0028 $\mu\text{g}/\text{kg}$	0,234 $\text{mg}/\text{kg}$
Batas minimum kuantitasi (LOQ)	0,0067 $\mu\text{g}/\text{kg}$	0,709 $\text{mg}/\text{kg}$

Sensitivitas CV-AAS dan Ion Kromatografi dinilai dengan menentukan batas deteksi minimum (LOD) dan batas minimum kuantitasi (LOQ). Nilai LOD merupakan konsentrasi terendah dari analit dalam sampel yang dapat terdeteksi, akan tetapi tidak perlu terkuantisasi, dibawah kondisi pengujian yang disepakati. Sedangkan nilai LOQ didefinisikan konsentrasi terendah dari analit dalam contoh yang dapat ditentukan dengan tingkat presisi dan akurasi yang dapat diterima, di bawah kondisi pengujian yang disepakati. Nilai LOD dan LOQ ditentukan dari sepuluh sampel kosong yang telah diukur, LOD dihitung sebagai 3 kali standar deviasi dibagi *slope* (kemiringan kurva kalibrasi) dan LOQ masing-masing dihitung sebagai 10 kali standar deviasi dibagi *slope*. Hasil perhitungan diperoleh nilai LOD dan LOQ masing-masing diperoleh 0,0028  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dan 0,0067  $\mu\text{g}/\text{kg}$  pada penentuan kadar Merkuri dengan Spektrofotometri Serapan Atom – Bejana Uap Dingin, serta masing-masing 0,234  $\text{mg}/\text{kg}$  dan 0,709  $\text{mg}/\text{kg}$  (untuk Krom heksavalen dengan Ion Kromatografi).

Presisi biasanya diukur sebagai standar deviasi relatif (RSD) dari sekumpulan data (konsentrasi dalam penelitian ini). Ketepatan Hg dan  $\text{Cr}^{6+}$  dianalisis untuk menunjukkan apakah adanya respons pada instrumen pengukuran (CV-AAS dan Ion Kromatografi) terhadap larutan standar selalu dapat direproduksi (sama pada parameter yang berbeda). Parameter ini hanya memperhitungkan kesalahan yang berasal dari sistem operasi dan bukan kesalahan yang disebabkan oleh penanganan dan persiapan sampel (Ertasa dan Tezel, 2004). Dari %RSD yang didapat adalah masing- masing 0,4917 untuk Hg dan 0,0556 untuk  $\text{Cr}^{6+}$ , dimana %RSD yang didapatkan <2%. Jadi, Presisi yang didapat dari data di atas menunjukkan bahwa metode ini memiliki tingkat presisi yang baik, sehingga metode ini valid dan dapat digunakan dalam analisis Hg dan  $\text{Cr}^{6+}$  di laboratorium.

**Tabel 2. Studi data akurasi dari penentuan Hg dan  $\text{Cr}^{6+}$**

Analit	Konsentasi awal Konsentrasi	Persen temu balik (% Recovery)	
		sebenarnya	
Hg	3,0 $\mu\text{g}/\text{L}$	2,691 $\mu\text{g}/\text{L}$	111,49
	5,0 $\mu\text{g}/\text{L}$	5,077 $\mu\text{g}/\text{L}$	98,47
	7,0 $\mu\text{g}/\text{L}$	7,055 $\mu\text{g}/\text{L}$	99, 21
$\text{Cr}^{6+}$	1,0 $\text{mg}/\text{L}$	1,036 $\text{mg}/\text{L}$	96,49
	2,0 $\text{mg}/\text{L}$	1,875 $\text{mg}/\text{L}$	106,66
	3,0 $\text{mg}/\text{L}$	2,956 $\text{mg}/\text{L}$	101,48



Keakuratan dalam validasi metode analisis dapat ditentukan dengan menghitung perolehan kembali Hg dan Cr<sup>6+</sup>. Dalam memberi keyakinan untuk keakuratan dalam metode analisis yang digunakan, penentuan nilai akurasi dilakukan dengan menambahkan sejumlah analit yang telah diketahui. Hal ini dilakukan untuk memeriksa dan mengkonfirmasi seberapa banyak hilangnya Hg dan Cr<sup>6+</sup> maupun adanya kontaminasi selama persiapan sampel serta gangguan matriks lain selama proses analisis yang dilakukan (Ertasa dan Tezel, 2004). Semua langkah analisis dilakukan dalam tiga ulangan dengan tiga tingkat konsentrasi yang berbeda. Nilai perolehan kembali untuk studi akurasi sampel limbah industri yang diduga limbah B3 dengan kadar Hg dan Cr<sup>6+</sup> yang berbeda ditunjukkan pada Tabel 3. Untuk tingkat analit sekitar 1 g/mL, kisaran pemulihan 80-110% dapat diterima (Taveniers et al. , 2004). Oleh karena itu, metode yang dikembangkan memiliki akurasi yang baik untuk kuantifikasi Hg dan Cr<sup>6+</sup> dalam semua barang bukti.

Pengembangan Dan Validasi Metode Spektrometri Serapan Atom Untuk Penentuan Logam Berat Merkuri (Hg) Dan Ion Kromatografi Untuk Penentuan Krom Heksavalen ( $\text{Cr}^{6+}$ ) Dalam Barang Bukti Di Duga Limbah B3 Dari Beberapa Kegiatan Industri

**Tabel 3. Hasil analisis Hg dan  $\text{Cr}^{6+}$  dari beberapa barang bukti**

Kode barang bukti	Hg ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	$\text{Cr}^{6+}$ ( $\text{mg}/\text{kg}$ )
BB 1	1,134	< LOD
BB 2	1,142	< LOD
BB 3	1,144	< LOD
BB 4	1,564	0,673
BB 5	4,152	< LOD
BB 6	1,543	< LOD
BB 7	11,217	0,758
BB 8	2,548	< LOD
BB 9	1,486	< LOD
BB 10	2,873	< LOD

Metode yang dikembangkan selanjutnya digunakan untuk penentuan Hg dan  $\text{Cr}^{6+}$  dalam barang bukti di duga limbah B3 dari beberapa jenis industri. Sampling dilakukan di perusahaan pencucian jeans Kab. Bogor, industri plastik di Kab Tangerang, industri, kawasan industri di Kab Bekasi dan industri nikel di Kab. Konawe, Sulawesi Tenggara. Kadar Hg dan  $\text{Cr}^{6+}$  yang ditentukan oleh CV-AAS dan Ion Kromatografi disusun pada Tabel 4 menurut Peraturan Pemerintah Republik Indonesia Nomor 22 tahun 2021 tentang Penyelenggaraan dan Perlindungan Lingkungan Hidup Lampiran XI. Dari Tabel 4 diketahui bahwa kadar Hg dan  $\text{Cr}^{6+}$  lebih rendah dari yang dipersyaratkan oleh regulator/ pemerintah.

### **Kesimpulan**

- a. Sistem Bejana Uap Dingin – Spektroskopi Serapan Atom (*Cold Vapor – Atomic Absorption Spectroscopy*) dalam analisa merkuri dan Ion Kromatografi dalam analisa krom heksavalen masing-masing berhasil digunakan untuk analisis kuantitatif Hg dan  $\text{Cr}^{6+}$  dalam barang bukti diduga limbah bahan berbahaya dan beracun dari beberapa jenis industri. Metode yang dikembangkan memenuhi kriteria penerimaan parameter validasi.
- b. Barang bukti yang diperiksa memiliki nilai dibawah baku mutu Merkuri (Hg) dan Krom heksavalen ( $\text{Cr}^{6+}$ ) menurut Peraturan Pemerintah Republik Indonesia Nomor 22 tahun 2021 tentang Penyelenggaraan dan Perlindungan Lingkungan Hidup Lampiran XI.

## BIBLIOGRAFI

- Amin, M., Lim, L.W., and Takeuchi, T., 2008. Determination of Common Inorganic Anions and Cations by Non-suppressed Ion Chromatography with Column Switching. *Journal of Chromatography A* 1182,169-175. doi: 10.1016/j.chroma.2008.01.007.
- Barr, R. D., B. M. Woodger, and P. H. Rees, 1973. Levels of mercury in urine correlated with the use of skin lightening creams. *Am. J. Clin. Pathol.*, 59: 36-40.
- Berlin, M., 1979. Mercury. In: Friberg, F, Nordberg, G. F. and Vouk, V.L. (Editors) *Handbook in toxicology of metals*, pp 503-530. Amsterdam: Elsevier/North-Holland.
- Boss, C. B., and K. J. Fredeen. 1997. "Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry." *North*.
- Bourgeois, M., A. Doms-Goossens, D. Knockaert, D. Sprenger, M. Vsan Boven, and T. Van tittelboom, 1986. Mercury intoxication after topical application of a metallic mercury ointment. *Dermatologica* 172 : 48-51.
- De la Guardia, Miguel de, and Salvador Garrigues. 2015. *Handbook of Mineral Elements in Food. Handbook of Mineral Elements in Food.* <https://doi.org/10.1002/9781118654316>.
- Dhal, B., Thatoi, H. N., Das, N. N., & Pandey, B. D. (2013). Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 250–251, 272–291. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.01.048>
- Ertasa, O.S and H. Tezel, 2005. A validated cold vapour-AAS method for determining cadmium in human red blood cells. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 36: 893–897.
- Eurachem, 1998. The fitness for purpose of analytical method: A laboratory guide to method validation and related topics, accessed from: [http://www.eurachem.org/guides/pdf, 18/04/2011](http://www.eurachem.org/guides/pdf,18/04/2011).
- Grigal, D. F. 2002. "Inputs and Outputs of Mercury from Terrestrial Watersheds: A Review." *Environmental Reviews*. <https://doi.org/10.1139/a01-013>.
- He, Feng, Jie Gao, Eric Pierce, P. J. Strong, Hailong Wang, and Liyuan Liang. 2015. "In Situ Remediation Technologies for Mercury-Contaminated Soil." *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4316-y>.
- Kahkha, Mohammad Reza Rezaei, Somaye Bagheri, Roghayeh Noori, Jamshid Piri, and Safoura Javan. 2017. "Examining Total Concentration and Sequential Extraction of Heavy Metals in Agricultural Soil and Wheat." *Polish Journal of Environmental*

Pengembangan Dan Validasi Metode Spektrometri Serapan Atom Untuk Penentuan Logam Berat Merkuri (Hg) Dan Ion Kromatografi Untuk Penentuan Krom Heksavalen (Cr<sup>6+</sup>) Dalam Barang Bukti Di Duga Limbah B3 Dari Beberapa Kegiatan Industri

*Studies*. <https://doi.org/10.15244/pjoes/67658>.

López-García, Ignacio, and Manuel Hernández-Córdoba. 2015. "Atomic Absorption Spectrometry." In *Handbook of Mineral Elements in Food*. <https://doi.org/10.1002/9781118654316.ch10>.

Peraturan Pemerintah Republik Indonesia Nomor 22 Tahun 2021 tentang Penyelenggaraan Perlindungan Lingkungan Hidup.

Rózański, Szymon Łucjan, Jose Matias Peñas Castejón, and Gregorio García Fernández. 2016. "Bioavailability and Mobility of Mercury in Selected Soil Profiles." *Environmental Earth Sciences*. <https://doi.org/10.1007/s12665-016-5863-3>.

Sanz-Medel, Alfredo, and Rosario Pereiro. 2014. "Atomic Absorption Spectrometry: An Introduction, 2nd Edition." In *Atomic Absorption Spectrometry: An Introduction*.

Taverniers, I., M. De Loose, and E. Van Bockstaele, 2004. Trends in quality in the analytical laboratory: Analytical method validation and quality assurance. *Trends Anal. Chem.*, 23: 535 – 552.

*Toxicological Effects of Methylmercury*. 2000. *Toxicological Effects of Methylmercury*. <https://doi.org/10.17226/9899>.

U.S. EPA. 2007. "Method 7471B Mercury in Solid or Semisolid Wastes (Manual Cold-Vapor Technique)."

U.S. EPA. 2014. "Method 218.6 Determination of Dissolved Hexavalent Chromium in Drinking Water, Groundwater and Industrial Wastewater Effluents by Ion Chromatography."

Weiss, J., 1995. *Ion Chromatography*. 2nded., VCH, Weinheim. doi: 10.1002/jhrc.1240190411.

---

**Copyright holder:**

Helmiady (2022)

**First publication right:**

Syntax Literate: Jurnal Ilmiah Indonesia

**This article is licensed under:**



