



JURNAL

TEKNOLOGI DAN MANAJEMEN PENGELOLAAN LABORATORIUM



Published by
UNIVERSITAS ANDALAS

PRE KONSENTRASI LOGAM Cd DALAM AIR MENGGUNAKAN RESIN DOWEX 50WX2 UNTUK PENGUJIAN SECARA SSA-NYALA: PENGARUH BERAT RESIN DAN KONSENTRASI ELUEN

Yuniar Yuniar^{*1}, Lusi Suwartini², Annisah³

¹FMIPA Jurusan Kimia Universitas Sriwijaya, Jalan Raya Palembang-Prabumulih Km32, Inderalaya Ogan Ilir, 30862

²UPT Terpadu Universitas Sriwijaya, Jalan Raya Palembang-Prabumulih Km32, Inderalaya Ogan Ilir, 30862

³Fakultas Teknik Jurusan Kimia Universitas Sriwijaya, Jalan Raya Palembang-Prabumulih Km32, Inderalaya Ogan Ilir, 30862

^{*}) Email: yuniarhasani@gmail.com

Abstrak

Pengujian logam Cd dalam air dalam konsentrasi yang sangat kecil sangat sulit dilakukan secara langsung mengingat keterbatasan pembacaan peralatan. Untuk itu perlu dilakukan suatu teknik preparasi untuk meningkatkan nilai absorbansi sehingga nilai absorbansi mampu dibaca oleh alat. Pada penelitian ini telah dilakukan penelitian teknik ekstraksi fase padat secara kolom untuk pre-konsentrasi Cd dalam sampel air dengan resin DOWEX 50WX2 sebagai adsorben. Hasil prekonsentrasi kemudian dianalisis secara spektrofotometri serapan atom-nyala. Ekstraksi fase padat dilakukan pada pH larutan 5, laju alir 1 ml per menit, volume larutan yang dialirkan ke kolom sebanyak 50 ml dan analit logam Cd yang teradsorpsi pada resin dilepaskan kembali menggunakan eluen HNO₃ 10 ml (faktor pengayaan 5 kali). Parameter yang dipelajari pada penelitian ini adalah pengaruh berat resin Dowex 50WX2 dan konsentrasi eluen HNO₃ terhadap hasil ekstraksi logam Cd. Hasil optimasi diperoleh berat resin optimum 0,5 gram dan konsentrasi eluen asam nitrat 1 mol/L. Validasi metode dilakukan menggunakan *Certificate Reference Material, CRM* untuk air bersih pada kondisi optimum. Hasil validasi memberikan hasil yang akurat dan presisi dengan perolehan nilai akurasi sebagai % rekovery sebesar 97% dan presisi sebagai % RSD sebesar 8% (n=10). Metode ini juga telah berhasil diaplikasikan untuk menentukan logam Cd terhadap sampel lingkungan yaitu pada air sungai.

Kata kunci: SSA-nyala, Cd, pre-konsentrasi, Dowex 50WX2, ekstraksi fase padat

Abstract

The determination of Cd metal in water in very low concentrations is very difficult to determine directly considering the limitations of instrument. Because of this reason, it is necessary to study the preparation technique to increase the absorbance value, therefore it could be read by the instrument. In this study, a solid phase extraction technique was carried out by column for pre-concentration of Cd in water samples with DOWEX 50WX₂ resin as adsorbent. The results of the preconcentration were then analyzed by atomic absorption spectrophotometry. Extraction of the solid phase was carried out at a pH of 5, a flow rate of 1 ml per minute, 50 ml of solution flowed into the column, and the Cd metal analyte adsorbed on the resin was released again using 10 ml of HNO₃ eluent (enrichment factor 5 times). The parameters studied in this study were the effect of the weight of the Dowex 50WX₂ resin and the concentration of eluent HNO₃ on the extraction yield of Cd metal. The optimization results obtained the optimum resin weight of 0.5 grams and the eluent concentration of nitric acid 1 mol/L. Validation method was carried out using Certificate Reference Material (CRM) for clean water at optimum conditions. The results showed accurate and precise results with the accuracy of recovery and precision value as much as 97% and 8% respectively (n=10). This method has also been successfully applied to determine Cd metal in environmental samples taken from South Sumatera rivers.

Keywords: Flame-SSA, Cd, pre-concentration, Dowex 50WX₂, SPE

I. Pendahuluan

Pengujian Cd banyak dilakukan menggunakan SSA-nyala. Metode ini sederhana, ekonomis namun sensitivitasnya rendah. Laboratorium Pengujian Terpadu Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam (LPT-FMIPA) Universitas Sriwijaya dalam

melakukan pengujian logam Cd dalam air menggunakan SSA-nyala merk Shimadzu Type AA-7000. Berdasarkan hasil kegiatan verifikasi metode pengujian logam Cd sesuai SNI 6989.16:2009 yang telah dilakukan di LPT-FMIPA diperoleh limit deteksi metode logam Cd sebesar 0,0077 mg/L (Yuniar & Nuraini, 2019). Hal ini mengindikasikan bahwa pengujian sampel dengan konsentrasi lebih

Received 09 September 2021; Revised 27 Desember 2021; Accepted 21 Januari 2022

kecil dari 0,0077 mg/L tidak dapat dilakukan menggunakan SSA-nyala secara langsung. Untuk itu perlu dilakukan pengembangan metode agar alat bisa dimanfaatkan untuk pengujian sampel dalam konsentrasi yang sangat kecil dan untuk meningkatkan kemampuan pelayanan di laboratorium.

Pengembangan metode dilakukan pada teknik preparasi sampel yaitu dengan ekstraksi fase padat atau *solid phase extraction (SPE)*. Teknik ini berguna untuk memisahkan logam target dari matriknya sekaligus pengayaan terhadap logam target untuk meningkatkan absorbansi pada saat pembacaan pada alat SSA-nyala. Berbagai metode ekstraksi fase padat telah diterapkan untuk pre-konsentrasi logam Cd, diantaranya menggunakan multiwalled Carbon nanotube termodifikasi (Kamaş et al., 2021), (Gouda & Zordok, 2018), nanographene termodifikasi (Moghim, 2018), (Moghim & Yari, 2018), berbagai jenis resin Amberlite XAD (Enez et al., 2020) (Baig et al., 2017), (Hoque et al., 2015), (Tunceli et al., 2019), (Arslan et al., 2017), resin Dowex (Nomngongo et al., 2013), (Dasbasi et al., 2015), polimer terimpregnasi telah dilaporkan.

Pada penelitian ini akan dilakukan pre-konsentrasi logam Cd menggunakan resin penukar kation DOWEX 50WX2-200 sebagai adsorben dan dilakukan secara kolom. Alasan penggunaan resin ini dikarenakan belum pernah diteliti oleh peneliti sebelumnya dan resin dapat digunakan berulang-ulang. Sedangkan proses ekstraksi menggunakan kolom, karena cukup sederhana dan ekonomis (tidak ada konsumsi listrik).

Parameter yang dipelajari pada penelitian ini adalah pengaruh berat resin Dowex 50WX2-200 dan pengaruh konsentrasi eluen asam nitrat. Penelitian ini merupakan lanjutan dari penelitian sebelumnya yang telah mempelajari pengaruh pH, laju alir, volume eluen HNO₃ 1N dan volume sampel dan diperoleh limit deteksi metode sebesar 0,2697±0,0899 µg L⁻¹ (Yuniar & Nuraini, 2021). Hasil penelitian diharapkan dapat menjadi metode acuan bagi para praktisi laboratorium dalam melakukan pengujian logam Cd dalam air secara SSA-nyala, khususnya untuk pengujian logam Cd dalam konsentrasi yang sangat kecil dalam air.

II. Bahan dan Metode

Peralatan

Untuk menentukan konsentrasi logam Cd digunakan Spektrofotometer Serapan Atom merk Shimadzu model AA-7000F yang dilengkapi dengan koreksi *background* lampu deuterium, sumber radiasi lampu rongga katoda Cd (228,8 nm), dengan

nyala udara-asetilen. Kondisi pengujian mengikuti manual instruksi alat.

Untuk mengukur pH larutan digunakan pH-meter HI 8014 Hanna Instrument.

Neraca analitik yang digunakan merk Adams kapasitas 250g d=0,0001g.

Kolom kaca d=1cm, panjang 30cm

Bahan

Air yang digunakan untuk persiapan larutan adalah air bebas ion (Millipore-Milli-Q purification system). HNO₃ *high quality* (65%) dan NaOH dari Merck, German.

Larutan standar Cd yang digunakan tertelusur ke SRM dari NIST Cd(NO₃)₂ dalam HNO₃ 0.5 mol/L 1000 mg/L Cd CertiPUR.

Untuk validasi metode digunakan larutan CRM Metals, PotableWatR (cat.697), ERA a Waters Company. Pengaturan pH larutan menggunakan larutan HNO₃ 1 mol/L dan NaOH 1 mol/L.

Resin Dowex50WX2 200 mesh sebagai adsorben

Prosedur Pre-konsentrasi

Gelas kolom panjang 30 cm dengan diameter 1 cm dilapisi glass wool, ditambahkan resin Dowex 50WX2 500 mg, dilapisi kembali glass wool. Prekondisi resin Dowex 50WX2 dengan cara melewati 50 ml larutan blanko yang telah diatur pada pH 5 menggunakan larutan HNO₃ atau NaOH 1 mol/L, dengan laju alir 1 ml/menit. Percobaan dilakukan dengan mengamati parameter yang mempengaruhi efisiensi hasil yaitu pengaruh berat resin dan konsentrasi eluen asam nitrat. Percobaan dilakukan dengan mengacu pada kondisi optimum yang diperoleh pada penelitian sebelumnya yaitu dengan melewati 50 ml larutan model yang mengandung Cd 0,100 mg/L dengan pH larutan 5 dan laju alir 1 mL/menit dan volume eluen HNO₃ 10 ml (Yuniar & Nuraini, 2021). Parameter yang diamati yaitu variasi berat resin 0,25-1,25 g dan konsentrasi eluen HNO₃ 0,25-1,25 M dengan pengulangan masing-masing 3 kali. Konsentrasi Cd dalam larutan eluen ditentukan menggunakan SSA-nyala.

Aplikasi pada sampel

Pada kondisi optimum yang diperoleh, dilakukan pengujian menggunakan larutan CRM (*certified Reference Material*) Metals, PotableWatR (cat.697), ERA a Waters Company dan sampel air sungai pada beberapa lokasi di Sumatera Selatan. Perlakuan terhadap sampel air sungai dengan disimpan dalam botol polietilen, disaring menggunakan kertas saring Whatman No 589/3 dan diasamkan dengan HNO₃ sampai pH <2. pengaturan

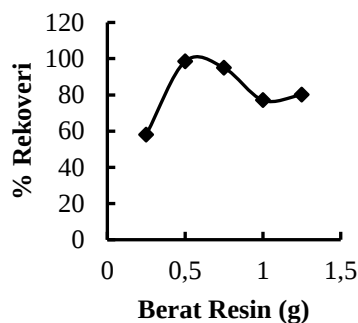
pH sampel sampai pH 5 menggunakan larutan NaOH 1 mol/L.

III. Hasil dan Pembahasan

Pengaruh berat resin

Jumlah resin yang digunakan sebagai adsorben memberikan pengaruh yang cukup besar pada teknik SPE untuk bisa mengabsorpsi analit secara optimal. Pengaruh berat resin diamati dengan variasi berat resin antara 0,250-1,250 g terhadap rekovery analit. Seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1. berat resin optimum yang diperoleh 0,5 g dengan nilai rekovery yang diperoleh $98\% \pm 1\%$ ($n=3$).

Berat resin yang lebih kecil dari 0,5 g menyebabkan posisi partikel berjauhan, sehingga pori-pori resin menjadi lebih besar yang menyebabkan ion Cd^{2+} tidak teradsorpsi secara optimal pada pori-pori resin.

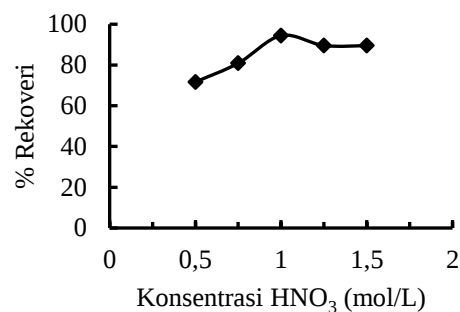


Gambar 1. Pengaruh berat resin terhadap rekovery Cd(II)

Sedangkan pada berat resin 0,5 g resin berada pada kondisi ideal sehingga ion Cd^{2+} teradsorpsi optimal pada pori-pori resin. Pada berat resin yang lebih besar akan menyebabkan partikel resin sangat berdekatan dan terjadi agregat sehingga ukuran resin menjadi lebih besar yang mengakibatkan luas permukaan resin mengecil dan proses adsorpsi tidak optimal.

Pengaruh konsentrasi eluen

Eluen yang digunakan untuk proses pelepasan logam Cd dari resin menggunakan asam nitrat. dengan variasi konsentrasi 0,5-1,25 mol/L sebanyak 10 ml.



Gambar 2. Pengaruh konsentrasi eluen terhadap rekovery Cd(II)

Hasil penelitian (Gambar 2). menunjukkan bahwa kondisi optimum eluen pada konsentrasi 1 mol/L HNO₃ dengan rekovery $94\% \pm 9\%$ ($n=3$). Hal ini menunjukkan konsentrasi HNO₃ 1 mol/L sebanyak 10 ml telah mampu melarutkan Cd^{2+} yang terikat pada resin secara optimal. Konsentrasi HNO₃ yang lebih tinggi tidak memberikan hasil yang efektif.

Aplikasi metode pada CRM dan sampel lingkungan

Karakteristik analitik metode seperti pada Tabel 1 diperoleh dari penelitian sebelumnya (Yuniar & Nuraini, 2021). Dengan menggunakan kondisi optimum yang diperoleh pada penelitian sebelumnya dan penelitian sekarang, dilakukan validasi metode menggunakan CRM Metals, PotableWatR (cat.697), ERA a Waters Company (Tabel 2). Selain itu, aplikasi terhadap sampel lingkungan juga telah dilakukan menggunakan air sungai Musi yang diambil dari beberapa titik di daerah sekitar Jembatan Musi II Palembang dan sungai di Indralaya, Ogan Ilir (Tabel 3).

Tabel 1 Karakteristik analitik metode

Parameter	Fitur analitik
Persamaan regresi, C (µg/L)	$Y = 0,22246X + 0,00000$.
Koefisien korelasi, R ²	0,9977
LOD (3sd) µg/L	0,27
LOQ (10sd) µg/L	0,90
Faktor Prekonsentrasi	5

Tabel 2 Hasil pengujian dengan Certified Reference Material, CRM ($n=10$)

Analit	PotableWatR (cat.697), ERA a Waters Company, µg/L			
	Nilai Sertifikat	Hasil*	% R	%RSD
Cd	13,2±2,12	12,84±1,09	97	8,4

Berdasarkan hasil pengujian dengan CRM ditentukan nilai presisi dan akurasi metode. Presisi metode dihitung sebagai *relative standard deviation* (%RSD) dan akurasi dihitung sebagai rekoverti (%R). Dari Tabel 2 terlihat bahwa akurasi yang diperoleh masih berada pada batas keberterimaan akurasi dengan %R berada pada kisaran 75-120% (Work, 2002) dan presisi dapat diterima dengan % RSD < 13,8 CV Horwitz (Rivera, n.d.) (Hadi, 2010).

Akurasi dan presisi metode yang tinggi ini sesuai dengan sifat resin Dowex-50WX2 yang memiliki kemampuan pertukaran kation yang tinggi karena memiliki luas permukaan yang besar (200 mesh) (InterLab, 2019).

Tabel 3 Konsentrasi Cd(II) pada sampel lingkungan (n=3)

Sampel	Konsentrasi (µg/L)*
Sungai Tanjung Seteko	8,9±1,0
Sungai Ogan	10,5±1,2
Sungai Gandus 1	6,1±1,1
Sungai Gandus 2	3,7±1,0
Sungai Musi II	4,9±1,2
Sungai Musi II Hilir	4,1±1,3

* Rerata±standar deviasi

Semua hasil pengujian pada Tabel 3 menunjukkan adanya logam Cd di dalam semua sampel air sungai. Kadar Cd(II) tertinggi ditemukan pada Sungai Ogan, Inderalaya.

Berdasarkan Peraturan Gubernur Sumatera Selatan Nomor 16 tahun 2005 Tentang Peruntukan Air dan Baku Mutu Air Sungai pada Lampiran II kadar maksimal logam Cd yang masih diperbolehkan dalam air kelas I-IV maksimal 0,1 mg/L (= 100µg/L) (Peraturan Gubernur, 2005).

Kesimpulan

Pre-konsentrasi logam Cd menggunakan resin Dowex 50WX2 sebagai adsorbent dan dilakukan secara kolom memberikan hasil yang akurasi dan presisi pada kondisi pH 5, laju alir 1 ml/menit, berat resin 0,5 g, konsentrasi eluen 1 mol/L sebanyak 10 ml dan volume sampel 50 ml, dengan faktor pengayaan 5 kali. Teknik Pre-konsentrasi ini juga telah berhasil di aplikasikan pada sampel lingkungan pada air sungai untuk konsentrasi yang sangat rendah

Ucapan Terimakasih

Peneliti mengucapkan terimakasih kepada LPPM Universitas Sriwijaya yang telah mendanai penelitian ini yang berasal dari Anggaran DIPA Badan Layanan Umum Universitas Sriwijaya Tahun Anggaran 2021. Nomor SP DIPA 023.17.2.677515/2021, tanggal 23 November 2020. Sesuai dengan SK Rektor 0009/UN9/SK.LP2M.PT/2021 tanggal 28 April 2021.

Daftar Pustaka

- Arslan, Y., Trak, D., & Kendüzler, E. (2017). *Preconcentration and determination of cadmium in some samples using solid phase extraction with slotted quartz tube flame atomic absorption spectrometry*. 49(4), 884–889.
- Baig, J. A., Memon, H. D., Bukhari, S. A. I., Kazi, T. G., Afridi, H. I., Naseer, H. M., & Elci, L. (2017). Solid phase extraction preconcentration method for simultaneous determination of cadmium, lead, and nickel in poultry supplements. *Journal of AOAC International*, 100(4), 1062–1069. <https://doi.org/10.5740/jaoacint.16-0398>
- Dasbasi, T., Sacmaci, S., Ülgen, A., & Kartal, Ş. (2015). A solid phase extraction procedure for the determination of Cd(II) and Pb(II) ions in food and water samples by flame atomic absorption spectrometry. *Food Chemistry*, 174(Ii), 591–596. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.11.049>
- Enez, B., Varhan Oral, E., Aguloglu Fincan, S., & Ziyadanogullari, B. (2020). Comparison of Methods for the Preconcentration of Cadmium (II) Using Amberlite XAD-16 Resin Modified with Anoxybacillus caldiproteolyticus and Geobacillus stearothermophilus as Novel Biosorbents. *Analytical Letters*, 53(2), 322–342. <https://doi.org/10.1080/00032719.2019.1650370>
- Gouda, A. A., & Zordok, W. A. (2018). Solid-phase extraction method for preconcentration of cadmium and lead in environmental samples using multiwalled carbon nanotubes. *Turkish Journal of Chemistry*, 42(4), 1018–1031. <https://doi.org/10.3906/kim-1711-90>

- Hadi, A. (2010). *Pedoman Verifikasi Metode Pengujian Parameter Kualitas Lingkungan* (A. Hadi (ed.)).
- Hoque, M. I. U., Chowdhury, D. A., Holze, R., Chowdhury, A. N., & Azam, M. S. (2015). Modification of Amberlite XAD-4 resin with 1,8-diaminonaphthalene for solid phase extraction of copper, cadmium and lead, and its application to determination of these metals in dairy cow's milk. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(2), 831–842. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.03.020>
- InterLab. (2019). Certificate of Analysis Certificate of Analysis. *Sigma-Aldrich*, 33006(281), 1.
- Kamaş, D., Karatepe, A., & Soylak, M. (2021). Vortex-assisted magnetic solid phase extraction of Pb and Cu in some herb samples on magnetic multiwalled carbon nanotubes. *Turkish Journal of Chemistry*, 45(1), 210–218. <https://doi.org/10.3906/KIM-2009-26>
- Moghim, A. (2018). *Extraction sorbent with nanographene with aminopropyltriethoxysilane (APTES) on surfactant coated C 18 for the preconcentration of Cd (II) in*. 7(2), 127–143.
- Moghim, A., & Yari, M. (2018). *Fabrication method of extracting Cadmium (II) and Lead (II) in water samples using Nano Graphene modified 2-propyl-piperidine-*. 7(3), 241–253.
- Nomngongo, P. N., Ngila, J. C., Kamau, J. N., Msagati, T. A. M., & Moodley, B. (2013). Preconcentration of molybdenum, antimony and vanadium in gasolsine samples using Dowex 1-x8 resin and their determination with inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. *Talanta*, 110, 153–159. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.02.032>
- Peraturan Gubernur. (2005). *Peraturan Gubernur Sumatera Selatan Nomor 16 tahun 2005 Tentang Peruntukan Air dan Baku Mutu Air Sungai*.
- Rivera, C. (n.d.). *Horwitz Equation as Quality Benchmark in ISO/IEC 17025 Horwitz Ratio (HorRat)*.
- Tunceli, A., Ulas, A., Acar, O., & Türker, A. R. (2019). Solid Phase Extraction of Cadmium and Lead from Water by Amberlyst 15 and Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 102(2), 297–302. <https://doi.org/10.1007/s00128-018-2498-y>
- Work, S. V. (2002). *AOAC Guidelines for Single Laboratory Validation of Chemical Methods for Dietary Supplements and Botanicals*. 1–38.
- Yuniar, Y., & Nuraini, S. (2019). Penentuan Limit Deteksi Metode Pengujian Logam Cd Dan Pb Dalam Air Secara SSA-NYALA. *Teknologi Dan Manajemen Pengelolaan Laboratorium*, 2(2), 102–105.
- Yuniar, Y., & Nuraini, S. (2021). *Cadmium in Water Samples determined by Atomic Absorption Spectrometry after Solid Phase Extraction using DOWEX 50WX2 resin*. <https://doi.org/10.24845/ijfac.v6.i1.14>

ISSN 2621-0878

