

PRAKONSENTRASI DAN ANALISIS ION KADMIUM BERBASIS FLOW INJECTION ANALYSIS

Uswatun Hasanah¹, Rusnadi², M. dan Bachri Amran³

¹Program Studi Kimia, FMIPA Universitas Pakuan.

^{2,3}Program Studi Kimia, FMIPA Institut Teknologi Bandung

E-mail : uswatunhasanah1719@gmail.com

ABSTRACT

CD-imprinted polymers (Cd-IPs) have been synthesized and their properties have been studied for the pre concentration and analysis of cadmium concentration at the level of $\mu\text{g L}^{-1}$ based on the technique of flow injection analysis (FIA). This procedure is based on the retention of ions Cd (II) on Cd-IPs. Retention of cadmium ions can be eluted quantitatively with a solution of nitric acid directly onto the nebulizer system for atomic absorption spectrometer. The retention capacity of the Cd-IPs acquired for 20.10 mg g⁻¹ pada pH optimum and shows a quick retention kinetics. Analytical parameters such as retention capacity, the volume of the sample, the concentration and volume of eluent have been evaluated to obtain a good analytical performance. The system being developed makes it possible to analyze 15 samples per hour, with a limit of detection of the $8\ \mu\text{g L}^{-1}$. For the concentration of $50\ \mu\text{g L}^{-1}$ has obtained precision values expressed as percent relative standard deviation of 1.6 (n = 5). A method of analysis that was developed has been used for the determination of cadmium in river water samples Cidurian, West Java, Indonesia with satisfactory results.

Key words: concentration, analyzing miniscule, cadmium, FIA

PENDAHULUAN

Logam kadmium dapat berasal dari sumber alamiah atau akibat kegiatan manusia (antropogenik). Proses alam seperti pelapukan batuan dan aktivitas vulkanik memberikan kontribusi yang besar ke lingkungan. Apabila proses alam tersebut tidak mengalami perubahan siklus, jarang yang sampai pada tingkat toksik. Kegiatan-kegiatan manusia yang dapat menyebabkan masuknya logam kadmium ke lingkungan antara lain adalah pertambangan, peleburan logam dan kegiatan industri lainnya. Kadmium merupakan salah satu logam berat yang diketahui memiliki efek toksik yang tinggi, dapat masuk ke dalam sistem metabolisme makhluk hidup dan terakumulasi dalam tubuh (Almeida, J. A. *et al.*, 2009; Flora, S. J. S., 2009; Patrick, L., 2003).

Selama bertahun-tahun *flame atomic absorption spectrometer* (FAAS) telah menjadi alat analisis yang layak untuk penentuan logam dalam berbagai matriks karena berbagai aplikasi yang luas, kesederhanaan dalam operasi dan biaya analisis yang rendah [Welz, B., Sperling, M., Martin, R., 1999]. Namun, karena konsentrasi kadmium dalam sampel lingkungan umumnya berada dalam batas bawah kuantifikasi, maka analisis tidak dapat dilakukan secara langsung tanpa melalui tahap prakonsentrasi. Tandem spektrometer serapan atom dengan teknik analisis injeksi alir (FI-FAAS) untuk prakonsentrasi dan analisis ion logam merupakan alternatif yang menarik untuk menggantikan teknik klasik seperti ekstraksi fase padat (SPE) [Fang, Z., 1995]. Pencarian sorben selektif dan aplikasinya untuk pemisahan ion kadmium dan

Prakonsentrasi dan Analisis Ion Kadmium Berbasis *Flow* (Uswatun Hasanah, dkk.)

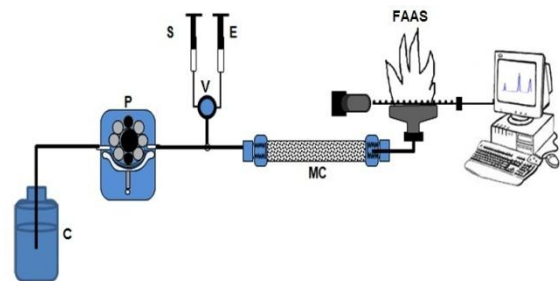
prakonsentrasi masih menarik banyak perhatian [Pyrzyńska, K., and Szeląg, H., 2001]. Salah satu jenis material yang paling menjanjikan sebagai sorben adalah *metal ion imprinted polimers* (MIIPs). Aplikasi analitis dari MIIPs telah ditinjau oleh Rao et al (2004). Sintesis resin pengkhalat menggunakan PAF sebagai material pendukung telah dilakukan oleh beberapa peneliti. Sid Kalal dan sejawat [Sid Kalal, H., et al.2012] telah mensintesis resin pengkhalat untuk mendeteksi ion logam Platinum serta mempelajari sifat-sifat adsorpsinya. Resin ini juga telah digunakan untuk pemisahan dan prakonsentrasi ion logam berat dari berbagai media dengan teknik pemisahan lainnya [Panahi A.H., et al., 2012]. Pada penelitian ini, *Cd-imprinted polymers* (Cd-IPs) disintesis dari monomer anilin dan formaldehid serta tambahan anilin sebagai pemanjang rantai. Cd-IPs yang disintesis ini, diintegrasikan dengan FIA sebagai suatu sistem prakonsentrasi. Sistem FIA digunakan untuk sistem prakonsentrasi sekaligus pengukuran analit secara langsung menggunakan FAAS sebagai detektor selektif unsur. Sistem yang terintegrasi ini memiliki beberapa keuntungan seperti waktu analisis yang lebih cepat, konsumsi sampel yang lebih sedikit, dan presisi yang lebih baik dibandingkan dengan metode FAAS yang biasa dilakukan. Optimasi dilakukan dengan memvariasikan kondisi laju alir, konsentrasi eluen dan volumen eluen dan parameter kinerja analitik.

BAHAN DAN METODE

Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain peralatan gelas standar laboratorium kimia, *hot plate*, pengaduk magnetik, termometer, *thermocouple*, neraca analitik, *shaker* (*incubated shaker* SI-600R), oven, serta saringan *mesh* 60 dan 80 *mesh*. Konsentrasi ion logam ditentukan dengan menggunakan

spektrometer serapan atom GBC-Avanta™. Parameter pengukuran seperti panjang gelombang, lebar celah dan laju asetilen/udara mengikuti yang disarankan oleh pabrikan. Semua pengukuran pH dilakukan dengan pH meter digital Orion® model 470. Keberadaan gugus fungsi dari MIIPs yang disintesis diidentifikasi menggunakan spektrometer infra merah bertransformasi Fourier (FTIR) Shimadzu®-SpectraOne, serta SEM-EDX untuk analisis morfologi permukaan dan identifikasi komposisi unsur yang terkandung dalam MIIPs. Diagram sistem prakonsentrasi *on-line* diilustrasikan pada Gambar 1.



Gambar 1. Diagram sistem prakonsentrasi *on-line* untuk prakonsentrasi dan analisis ion kadmium (S: *sample*; E: *eluent*; P: *peristaltic pump*; MC: IIPAF *minicolumn*; V: *eight-port valve*; C: *Chamber* dan FAAS: *flame atomic absorption spectrometer*) [Amran, M. B., et al., 2011].

200 mg IIPAF menjadi material pengisi Mini-kolom yang terbuat dari bahan PTFE dengan panjang 3,5 cm dan diameter dalam 4 mm. Modul prakonsentrasi dihubungkan secara langsung ke sistem nebulisasi FAAS menggunakan pipa kapiler PTFE dengan bantuan *peristaltic pump*) (Amran, M. B., et al., 2011). Air ultra murni dari sistem pemurnian Easypure RF (Barnstead®, Dubuque, USA) digunakan untuk penyiapan larutan kerja Cd(II) pada konsentrasi $\mu\text{g L}^{-1}$ yang dibuat secara harian dengan mengencerkan larutan induk

Prakonsentrasi dan Analisis Ion Kadmium Berbasis *Flow* (Uswatun Hasanah, dkk.)

1000 $\mu\text{g L}^{-1}$. Polimer dibuat dari monomer anilin dan formaldehid, serta penambahan anilin lebih lanjut sebagai pemanjang rantai dan kadmium asetat sebagai ion *template*, sehingga terbentuk *Ion Imprinted Poly(Aniline-Formaldehyde)/IIPAF*. Pada sintesis ini tidak diperlukan ligan untuk mengkomplekskan ion logam (Panahi A.H., *et al.*, 2012).

Sintesis Cd-IPs

Sintesis resin *polyaniline formaldehyde* (PAF) merupakan tahap pertama dari penelitian ini. Resin PAF dibentuk dari monomer anilin dan formaldehid yang berkopolimerisasi membentuk suatu rantai lurus. Resin PAF disintesis dengan mencampurkan 5 mL formaldehid (37%) dengan 9,3 g anilin yang telah ditambahkan 3 mL HCl (37%), sampai dihasilkan cairan berwarna kuning, kemudian dilakukan proses refluks pada suhu 100°C selama 2 jam. Suhu sistem kemudian diturunkan hingga 60°C, dinetralkan dengan penambahan 4 mL NaOH 30%, kemudian dicuci dengan air hangat tiga kali. Didapatkan resin PAF berupa suatu cairan kental berwarna coklat tua (Liu G., Freund M.S., 1997).

Sebanyak 0,5 g resin PAF dilarutkan dalam HCl 1 M, kemudian 20 mL larutan Cd(II) ditambahkan tetes demi tetes (100 mg L^{-1}). 0,5 mL anilin ditambahkan lagi ke dalam larutan dengan pengadukan kuat. Sejumlah FeSO_4 dan 3 mL H_2O_2 ditambahkan. Setelah 6 jam diperoleh polimer berwarna hitam berbentuk *powder*. Polimer yang diperoleh disimpan dalam penangas es (0°C) selama 2 jam (Liu dan Freund, 1997). Polimer disaring dan dicuci dengan HCl sampai larutan berwarna bening. Polimer yang terbentuk selanjutnya disebut *ion-imprinted poly (aniline-formaldehyde)/IIPAF*, yang kemudian dicuci dengan HNO_3 0,5 M (*leaching*) yang selanjutnya akan disebut Cd-IPAF. Sebagai kontrol, dilakukan juga sintesis *Non-imprinted poly(aniline-formaldehyde)/NIPAF* dengan prosedur Prakonsentrasi dan Analisis Ion Kadmium Berbasis *Flow* (Uswatun Hasanah, dkk.)

sintesis yang sama akan tetapi tidak ditambahkan larutan Cd(II) sebagai cetakan (Panahi A.H., *et al.*, 2012). Resin PAF, IIPAF dan Cd-IPAF yang diperoleh selanjutnya dikarakterisasi.

Sistem prakonsentrasi on-line

Sistem alir dioperasikan dengan berbasis volume. Larutan sampel diinjeksikan ke dalam *valve* FIA melalui *loop* dengan volume 1 mL, mengalir ke dalam mini-kolom yang berisi Cd-IPAF, dengan laju alir 2 mL menit^{-1} . Dengan memutar *valve* 8 jalur, larutan HNO_3 0,5 M akan mengalir melalui *loop* dengan volume 1 mL ke dalam mini-kolom dan mengelusi kadmium yang teretensi menuju sistem nebulisasi dari FAAS. Sinyal kuantitatif yang dihasilkan selanjutnya dibaca sebagai tinggi puncak dengan menggunakan kombinasi peralatan konverter analog-digital dan perangkat lunak PowerChrom® (Amran, *et al.*, 2011).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi gugus fungsi MIIPs

Beberapa puncak yang penting dan membuktikan bahwa polimer telah terbentuk adalah adanya perubahan dari sinyal doublet pada spektrum IR anilin pada bilangan gelombang sekitar 3350 cm^{-1} dan 3421 cm^{-1} , yang menunjukkan adanya ikatan $-\text{NH}_2$ bebas (primer). Sedangkan pada spektrum IR resin PAF, sinyal doublet sudah tidak muncul dan hanya terdapat sinyal singlet. Hal ini mengindikasikan bahwa telah terjadi perubahan pada ikatan N-H primer menjadi N-H sekunder pada gugus anilin. Adanya N-H sekunder mengindikasikan telah terbentuknya rantai cabang pada rantai utama. Sedangkan puncak pada 3448 cm^{-1} menunjukkan masih terdapatnya N-H primer, dan tidak semua gugus $-\text{NH}_2$ membentuk rantai cabang. Pada gugus N-H primer terbentuk 2 puncak karena adanya *stretch* simetris dan asimetris. Selain itu, muncul sebuah sinyal baru pada

bilangan gelombang yang lebih kecil dari amina yang timbul akibat *overtone* N-H.

Puncak pada 2902 cm^{-1} menunjukkan ikatan C-H yang terbentuk pada rantai

Tabel 1. Spektrum IR

Sampel	Vibrasi (Bilangan Gelombang cm^{-1})					
	-NH ₂	-NH	-CH-	C=C Aromatik	-C-N--	-CH ₂
Anilin	3354 3429	-	2904		-	1174
PAF	-	3358	2902	1514	1311	1176
NIPAF	-	3369	2922	1510	1344	1176
IIPAF	-	3406	2920	1508	1344	1176
Cd-IIPAF(sebelum leaching)	-	3406	2920	1508	1344	1176
Cd-IIPAF(setelah leaching)	-	3446	2922	1508	1382	1176

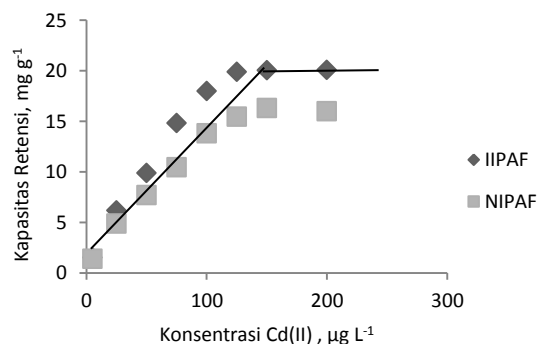
utama resin PAF. Sementara ikatan C-N muncul pada puncak 1176 cm^{-1} . Terdapat perubahan dan pergeseran pada hasil spektrum Cd-IIPAF (sebelum *leaching*) dengan Cd-IIPAF (setelah *leaching*). Perubahan ini cukup signifikan untuk menunjukkan bahwa ion Cd(II) telah terlepas dari material fungsional yang disintesis. Puncak pertama yang mengalami pergeseran yaitu pada daerah 3406 cm^{-1} .

Puncak ini merupakan puncak untuk ikatan -NH, jika melihat struktur IIPAF, Cd berikatan dengan atom N dari cincin aromatik dan setelah Cd dilepaskan dengan larutan asam nitrat, puncak untuk -NH pada cincin aromatik ini bergeser ke bilangan gelombang yang lebih besar. Puncak 3406 cm^{-1} pada Cd-IIPAF yang tidak mengandung Cd, menjadi lebih tajam dan intensitasnya menurun, karena atom N sudah tidak mengikat Cd lagi. Pada tabel 1 di atas, merupakan rangkuman spektrum IR.

Kapasitas retensi MIIPs

Metoda *batch* telah digunakan untuk mempelajari kapasitas retensi dari MIIPs. 0,0500 g Cd-IIPAF dan NIPAF direndam selama 75 menit dalam 20 mL larutan Cd(II) pada pH 5, dengan variasi konsentrasi larutan Cd(II) 5-250 mg L^{-1} , kemudian campuran ini disaring lalu filtrat yang diperoleh diukur absorbansinya

dengan menggunakan FAAS. Cd-IIPAF yang disintesis memiliki kapasitas retensi optimum sebesar 20,01 mg g^{-1} , sedangkan NIPAF memiliki kapasitas retensi optimum sebesar 16,01 mg g^{-1} seperti terlihat pada Gambar 2 yang merupakan plot antara kapasitas teretensi Cd (II) terhadap konsentrasi awal larutan standar Cd (II).



Gambar 2. Pengaruh konsentrasi Cd(II) terhadap kapasitas retensi

Konsentrasi dan volume eluen

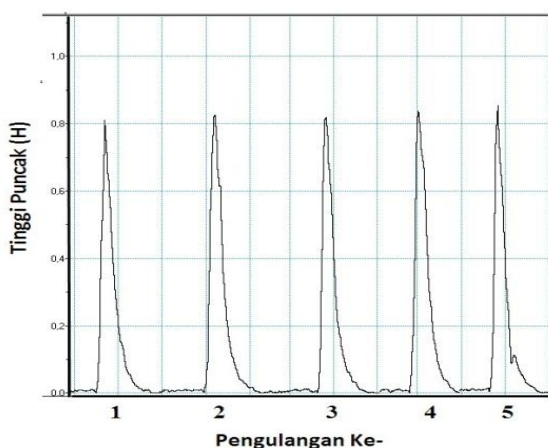
Untuk mengoptimasi kondisi eluen, larutan standar yang mengandung ion Cd(II) 0,25 mg L^{-1} diinjeksikan ke dalam *valve* FIA melalui loop dengan volume 1 mL, mengalir ke dalam mini-kolom yang berisi Cd-IIPAF, dengan laju alir 2 mL menit^{-1} . Dengan memutar *valve* 8 jalur, larutan HNO₃ sebesar 0,1 M atau lebih. Kenaikan konsentrasi asam nitrat melebihi 0,1M, tidak memberikan perbedaan hasil

Prakonsentrasi dan Analisis Ion Kadmium Berbasis *Flow* (Uswatun Hasanah, dkk.)

elusi yang signifikan yang ditandai dengan tinggi puncak yang tidak berubah. Jumlah volume asam nitrat yang digunakan juga telah dievaluasi. Sejumlah 0,5 mL eluen telah cukup untuk mengelusi secara kuantitatif ion Cd(II) yang teretensi. Volume eluen yang lebih kecil memberikan tinggi puncak yang semakin kecil pula yang menunjukkan tidak sempurnanya proses elusi. Volume eluen yang lebih besar dari 0,5 mL tidak memberikan tinggi puncak yang lebih besar, hal ini menunjukkan bahwa volume eluen sebesar 0,5 mL merupakan volume eluen yang optimal untuk mengelusi secara kuantitatif ion Cd(II) teretensi.

Kinerja Analitik

Pengujian keboleh ulangan metoda yang dikembangkan telah dievaluasi menggunakan kondisi optimum yang diperoleh. Presisi dihitung menggunakan hasil dari lima pengukuran larutan standar kadmium $50 \mu\text{g L}^{-1}$, seperti diilustrasikan oleh diagram penentuan keboleh ulangan pengukuran pada Gambar 3. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa koefisien variansi (%KV) dari kelima pengukuran tersebut adalah sebesar 1,6 % yang mengindikasikan presisi yang baik dari metoda yang dikembangkan.



Gambar 3. Diagram penentuan keboleh-ulangan pengukuran

Metoda prakonsentrasi *on-line* yang dikembangkan ini, memungkinkan untuk penentuan ion Cd(II) pada *range* Prakonsentrasi dan Analisis Ion Kadmium Berbasis *Flow* (Uswatun Hasanah, dkk.)

konsentrasi antara $50 - 250 \mu\text{g L}^{-1}$. Kurva kalibrasi yang diperoleh memberikan persamaan garis $y = 0.0005x - 0.0074$ ($R^2 = 0.9974$). Dengan metoda analisis langsung pada FAAS tanpa melalui tahapan prakonsentrasi, diperoleh kelinieran kurva kalibrasi antara 0,5 hingga $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ dengan persamaan $y = 4\text{E-}05x + 0.001$ ($R^2 = 0.9993$). Dengan demikian, faktor prakonsentrasi dihitung sebagai perbandingan slope kedua kurva kalibrasi, yaitu sebesar 11 kali untuk volume injeksi sampel 1 mL. Limit deteksi dari metoda yang dikembangkan adalah $8 \mu\text{g L}^{-1}$, jika dinyatakan sebagai konsentrasi kadmium yang mampu memberikan tinggi puncak sebesar 3 kali simpangan baku tinggi puncak larutan blanko ($S/N=3$). Limit deteksi ini masih dapat diperkecil jika jumlah volume sampel yang diinjeksikan diperbesar. Untuk mengetahui akurasi dari metoda, sejumlah tertentu larutan standar Cd(II) telah ditambahkan ke dalam 50 mL sampel air sungai dan selanjutnya dilakukan prakonsentrasi dan analisis. Hasil pengukuran menunjukkan adanya kesesuaian antara jumlah yang ditambahkan dengan jumlah analit hasil pengukuran seperti terlihat pada Tabel 2. Nilai perolehan kembali yang dihitung untuk sampel yang ditambahkan larutan standar lebih besar dari 95%. Hasil ini mengkonfirmasi bahwa prosedur analisis yang disarankan mampu memberikan hasil yang tidak dipengaruhi oleh matrik sampel.

Tabel 2. Nilai perolehan kembali ion Cd(II)

Sampel	Konsentrasi ion Cd(II) ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Perolehan kembali (%)
	Ditambahkan	Ditemukan	
Air sungai	0	$24,30 \pm 8,54$	-
	50	$71,61 \pm 8,54$	96,40%

SIMPULAN

Berdasarkan hasil analisis yang diperoleh pada penelitian ini, menunjukkan bahwa material fungsional yang dikembangkan merupakan material efektif untuk prakonsentrasi ion Cd(II) dari sampel air sungai. Sistem prakonsentrasi *on-line* berbasis *flow injection analisis* (FIA) dengan menggunakan mini-kolom Cd-IPAF mampu memberikan kinerja analitik yang sangat baik. Kombinasi sistem FIA dengan FAAS menggunakan mini-kolom MIIPs dapat menjadi metoda prakonsentrasi dan analisis renik ion logam yang menjanjikan untuk berbagai jenis sampel. Teknik prakonsentrasi dan analisis ion Cd(II) yang dikembangkan ini memberikan kemudahan, kesensitifan dan kehandalan yang sangat baik.

UCAPAN TERIMAKASIH

Terimakasih kepada Prof. Dr. M. Bachri Amran, DEA dan Dr. Rusnadi, M.Si sebagai pembimbing penelitian dan Lembaga Pengelola Dana Keuangan Republik Indonesia atas bantuan dana penelitian melalui beasiswa magister dalam negeri.

DAFTAR PUSTAKA

- Almeida, J. A., Barreto, R. E., Novelli, L. B., Castro, F. J., and Moron, S. E., "Oxidative Stress Biomarkers and Aggressive Behavior in Fish Exposed to Aquatic Cadmium Contamination". *Neotrop.Ichtyol.*, 2009, Vol 7, pp. 103-108.
- Amran, M. B., Panggabean, A. S., Sulaeman, A. and Rusnadi, M., "Preparation of a Chelating Resin and its Application as a Pre concentration System for Determination of Cadmium in River Water by Flow Injection Analysis", *Spring 2011, Int. J. Environ. Res.*, 5(2):531-536, ISSN: 1735-6865.

- B. Welz, M. Sperling, "Atomic Absorption Spectrometry", 3rd compl. rev. ed., Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- Flora, S. J. S., "Metal Poisoning: Treatment and Management". Review Article. *Al Ameen, J. Med. Sci*, 2009, Vol 2, pp. 4-26.
- Liu G., Freund M.S., New Approach for the Controlled Cross-Linking of Polyaniline: Synthesis and Characterization, 1997, *Macromol.*, 30, p.5660.
- Panahi, Ahmad., Homayon., Samadi Zadeh., Marjaneh., Tavangari., and Simin. 2012. Nickel Adsorption from Environmental Samples by Ion Imprinted Aniline-Formaldehyde Polymer. Islamic Azad University and Toosi University of Technology. Tehran : Iran. Vol. 31, No. 3.
- Patrick, L., "Toxic Metals and Anti-oxidants. Part II the Role of Anti-oxidant in Arsenic and Cadmium Toxicity – Toxic Metals part II", 2003, *Alternativer Medicine Review*.
- Pyrzyńska, K. and Szeląg, H., "On-line Preconcentration system with FAAS detection for determination of cadmium", *Anal.Lett.*, 2001, 34(12), 2153–2158
- Rao, P.T., Daniel, S, Gladis, J.M., "Tailored Materials for Preconcentration or Separation of Metals by Ion-Imprinted Polymers for Solid-Phase Extraction (IIPSPE)", *Trends in Anal. Chem.*, 2004, 23 (1): 29-35.
- Sid Kalal, H, Hoveidi, H., Thagiof, M., Pakizevand, N., Almasian, M. R., and Firoozzare, M. A., "Pre-concentration and Determination of Platinum (IV) in Water Samples Using Chelating Resin by

Prakonsentrasi dan Analisis Ion Kadmium Berbasis *Flow* (Uswatun Hasanah, dkk.)

Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES)", *Int. J. Environ. Res.*, 6(3):739-750, Summer 2012, ISSN: 1735-6865.

Z. Fang, "Flow Injection Atomic Absorption Spectrometry", John Wiley & Sons, Chichester, 1995.