



## Aplikasi Teknik Kromatografi Ion pada Penentuan Kadar Mineral Mikro Kation ( $\text{Na}^+$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , dan $\text{Sr}^{2+}$ ) dan Anion ( $\text{F}^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , dan $\text{PO}_4^{3-}$ ) dalam Sampel Air Panas Bumi untuk Tujuan Balneoterapi

Muhammad Amin<sup>a\*</sup>, Budhi Oktavia<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Program Studi Pendidikan Kimia, Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan, Universitas Khairun, Jl. Bandara Babullah, Akehuda, Ternate 97723, Maluku Utara

<sup>b</sup>Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Padang (UNP), Jl. Prof. Dr. Hamka, Air Tawar, Padang, 25131, Sumatera Barat

\*Corresponding author: muh\_amin@unkhair.ac.id

DOI: 10.20961/alchemy.16.2.36210.171-178

Received 02 Desember 2019, Accepted 25 March 2020, Published 01 September 2020

### Kata kunci:

kromatografi ion;  
balneoterapi;  
mineral kation;  
mineral anion;  
air panas bumi.

**ABSTRAK.** Sebuah studi telah dilakukan untuk menentukan kadar mineral mikro kation dan anion dalam sampel air panas bumi dengan teknik kromatografi ion. Semua sampel yang dikumpulkan, berasal dari beberapa titik sumber air panas bumi di Jailolo, Provinsi Maluku Utara. Kromatografi ion telah dikenal sebagai metode analitik yang sangat populer digunakan untuk menentukan kadar anorganik kation dan anion dalam berbagai jenis sampel air. Metode deteksi kromatografi ion menggunakan sistem konduktivitas yang tidak tertekan dan tertekan dapat diterapkan pada masing-masing penentuan kadar mineral kation dan anion. Dalam penelitian ini, kromatografi ion dengan sistem konduktivitas tidak ditekan digunakan untuk penentuan 7 jenis kation seperti  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , dan  $\text{Sr}^{2+}$ , sedangkan kromatografi ion dengan sistem konduktivitas ditekan digunakan untuk penentuan 7 jenis anion seperti  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , dan  $\text{PO}_4^{3-}$ . Pada kadar 2,5 mmol/L  $\text{HNO}_3$  dan kombinasi 6 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ +0,5 mmol/L  $\text{NaHCO}_3$  digunakan sebagai fase gerak untuk masing-masing penentuan kadar mineral mikro kation dan anion.

### Keywords:

ion chromatography;  
balneotherapy;  
mineral cations;  
mineral anions;  
geothermal water.

**ABSTRACT. Application of Ion Chromatography Technique to the Determination of Micro Mineral Concentration of Cations ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , and  $\text{Sr}^{2+}$ ) and Anions ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , and  $\text{PO}_4^{3-}$ ) in Geothermal Water Samples for Balneotherapy.** A study was conducted to determine the micro mineral concentration of cations and anions in geothermal water samples by ion chromatography (IC) techniques. All the samples were collected at several sampling points in Jailolo district, North Maluku Province. IC has been known to be a very popular analytical method used to determine the concentration of cations and anions in various types of water samples. With non-suppressed and suppressed conductivity detection, IC systems can be applied for the determination of cations and anions, respectively. In this study, IC with a non-suppressed system was used for the determination of seven cations such as  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , and  $\text{Sr}^{2+}$ . Meanwhile, IC with a suppressed system was used for the determination of 7 anions such as  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , and  $\text{PO}_4^{3-}$ . A solution of 2.5 mmol/L  $\text{HNO}_3$  and a combination of 6 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and 0.5 mmol/L  $\text{NaHCO}_3$  were used as the eluent for the determination of mineral cations and anions, respectively.

### PENDAHULUAN

Selama ribuan tahun, masyarakat telah menggunakan air panas bumi dan air yang mengandung mineral untuk mandi dan kesehatan mereka. Balneoterapi adalah praktik menggunakan air panas mineral alami untuk pengobatan dan penyembuhan penyakit kulit. Istilah balneoterapi berasal dari kata bahasa Latin: *balneum* yang berarti mandi, yang kemudian dimaksudkan untuk mandi yang nyaman di air panas atau air mineral (Nasermoaddeli and Kagamimori, 2005). Terapi ini telah dipraktekkan di banyak negara di seluruh dunia. Di seluruh Eropa dan Jepang misalnya, terapi balneoterapi dan pemandian air panas sangat banyak dan menjadi bagian dari perawatan medis rutin. Resep medis diberikan oleh dokter berlisensi untuk perawatan berbagai kondisi, dan memanfaatkan air mineral sebagai bagian dari pengobatan atau pencegahan secara luas yang diakui.

Alasan utama seseorang berkunjung ke lokasi sumber air panas dan/atau tempat-tempat wisata, dimana disediakan sarana air panas yang mengandung mineral alami, adalah untuk meningkatkan kesehatan, penampilan yang prima, menjauhkan diri dari stress dan tekanan, menyegarkan dan merevitalisasi tubuh serta pikiran. Hal

tersebut menjadi semakin penting dan merupakan bagian hidup masyarakat modern (Benedetto, 1996; Cimbiz *et al.*, 2005). Rapolliene (2016) melaporkan bahwa mandi (dengan maksud pengobatan) dalam air panas yang mempunyai kadar mineral tinggi dengan durasi 15 – 20 menit, dianggap dapat memperbaiki kondisi kulit serta mengurangi jumlah lemak dalam tubuh, dan efeknya dapat terasa hingga 4 bulan setelah pengobatan dilakukan.

Keberadaan berbagai unsur dan ion (kation dan anion), terutama belerang (S) dan ion sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), membuat sumber air panas cocok untuk keperluan medis terutama untuk terapi infeksi kulit, masalah pernapasan, serta radang kulit (Matz *et al.*, 2003). Demikian pula sumber air panas yang kaya ion klorida ( $\text{Cl}^-$ ) dan ion natrium ( $\text{Na}^+$ ), dianggap dapat bermanfaat untuk meringankan gejala rematik, radang sendi, kondisi sistem saraf pusat, serta gangguan pasca trauma dan pasca operasi. Mineral lainnya seperti ion magnesium ( $\text{Mg}^{2+}$ ), dapat mengubah gula darah menjadi energi serta dianggap meningkatkan kesehatan kulit. Ion kalium ( $\text{K}^+$ ), dapat membantu dalam normalisasi irama jantung, membantu mengurangi tekanan darah tinggi, membantu menghilangkan racun tubuh, serta meningkatkan kesehatan kulit (Lund, 1996).

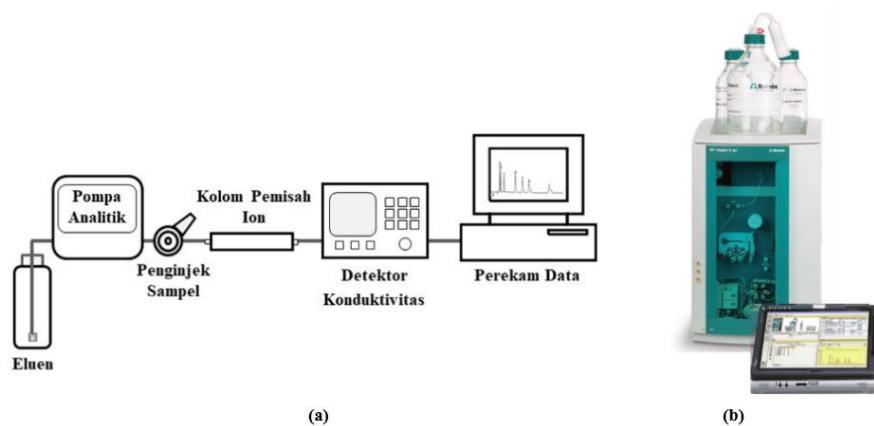
Secara umum, sumber air panas mempunyai komposisi kimia yang sangat bervariasi, tergantung pada geografi dan geologi tanah. Air mineral dicirikan oleh dinamika fisika-kimia, sumber air panas kehilangan sebagian besar sifat halus dan khasnya ketika dikeluarkan dari sumbernya. Itulah sebabnya, mandi di sumber air panas akan lebih menyegarkan. Selain itu, komposisi mineral perairan termal juga mencerminkan formasi geologi yang ada (Olivier *et al.*, 2008).

Sekjak diperkenalkan pada tahun 1975 oleh Small *et al.* (Weiss, 1995), 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 (Amin *et al.*, 2007; 2008; 2016; Grushka and Grinberg, 2007). Air panas bumi adalah satu diantara sampel air lingkungan, yang dapat dengan mudah ditentukan kadarnya menggunakan teknik kromatografi ion.

Penelitian ini berfokus pada tiga tujuan utama yaitu menyajikan efektivitas aplikasi teknik determinasi kromatografi ion pada penentuan kadar mineral kation ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , dan  $\text{Sr}^{2+}$ ) dan mineral anion ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , dan  $\text{PO}_4^{3-}$ ), melakukan interpretasi data yang diperoleh dari 3 sumber air panas bumi yang dikumpulkan serta pemetaan kadar ion yang dimiliki dari titik sumber air panas bumi di Maluku Utara, Indonesia.

## METODE PENELITIAN

Penelitian ini menggunakan instrumen kromatografi ion dengan merek Metrohm Eco IC (Swiss) yang dilengkapi dengan sistem deteksi konduktivitas tidak tertekan dan tertekan, dan dilengkapi dengan 2 buah kolom pemisah kation (Metrosep C4-150/4.0) dan kolom pemisah anion (Metrosep A Supp 17-250/4) yang digunakan untuk melakukan determinasi kadar kation dan anion dalam sampel standar dan sampel air panas bumi. Gambar 1 mengilustrasikan teknik determinasi kromatografi ion memiliki komponen utama di antaranya: eluen, pompa analitik, injektor sampel, kolom pemisah, detektor yang terintegrasi dalam Metrohm Eco IC, serta komputer sebagai media perekam data. Penambahan deteksi konduktivitas tertekan yang biasa ada pada pemisahan anion adalah tambahan instrumen yang digunakan untuk menurunkan latar konduktan.



**Gambar 1.** (a) Ilustrasi rangkaian komponen dasar teknik determinasi kromatografi ion dengan sistem konduktivitas tidak tertekan, dan (b) Instrumen Metrohm Eco IC yang digunakan dalam penelitian.

### Prosedur Penelitian

Larutan 2,5 mmol/L HNO<sub>3</sub> dipersiapkan sebagai eluen untuk digunakan pada determinasi kadar kation, serta kombinasi antara 6 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dan 0,5 mmol/L NaHCO<sub>3</sub> yang dibuat dari senyawa natrium karbonat anhidrat dan natrium hidrogen karbonat untuk determinasi kadar anion pada keseluruhan sampel standar dan air panas bumi. Fase gerak atau eluen tersebut kemudian disaring menggunakan filter dengan pori-pori berukuran 0,45 µm sebelum digunakan.

Asam sulfat dengan kadar 50 mmol/L digunakan sebagai larutan regenerasi untuk sistem konduktivitas ditekan. Standar kalibrasi kadar yang sesuai, disiapkan setiap minggu dengan mengencerkan standar *IC Multielement* (Merck) dengan deret standar kation dan anion untuk tujuan kalibrasi sebanyak 10 mg/L, 20 mg/L, 40 mg/L, 80 mg/L, 160 mg/L yang mengandung masing-masing Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, dan Ca<sup>2+</sup> untuk kation dan F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, dan PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> untuk anion. Semua larutan standar disiapkan menggunakan akuades dan disaring sebelum determinasi dilakukan.

### Pengambilan dan Penanganan Sampel

Sampel air panas bumi dikumpulkan pada 3 titik sumber air di Maluku Utara. Lokasi pengambilan sampel air panas yaitu pada daerah Bobo dengan koordinat 01°03,360' Lintang Utara (LU) 127°24.367' Bujur Timur (BT) suhu sampel nyata 46 °C, daerah Poyo dengan koordinat 01°03.700' LU 127°25.611' BT suhu sampel nyata 50 °C, dan daerah Arugasi dengan koordinat 01°03.289' 127°23.571' BT suhu sampel nyata 76 °C. Keseluruhan sampel, dikumpulkan dalam botol plastik, kemudian diasamkan hingga mencapai pH 3 menggunakan asam nitrat 5 M. Perlakuan ini dilakukan untuk mencegah hilangnya ion-ion target yang mungkin akan menempel ke dinding wadah sampel. Dalam menghindari kontaminasi sampel yang tidak disengaja, semua sampel disimpan dalam lemari es pada suhu 4 °C. Sampel diukur diencerkan terlebih dahulu dengan akuades untuk sampel air panas bumi yang dianggap pekat tanpa perawatan khusus pada sampel selain menyaringnya menggunakan *membrane filter* dengan pori-pori berukuran 0,22 µm.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Pemilihan Kondisi Eluen

Pengujian dilakukan terhadap beberapa kadar eluen yang tepat untuk dapat memisahkan target ion, karena pH dan kadar eluen dapat memberikan efek terhadap kondisi pemisahan antar ion dalam sampel. Bentuk puncak, kecepatan determinasi serta resolusi antar puncak yang diperoleh menjadi perhatian utama dalam pemilihan kadar optimum eluen. Tabel 1 memuat kondisi determinasi penentuan kadar mineral kation dan anion.

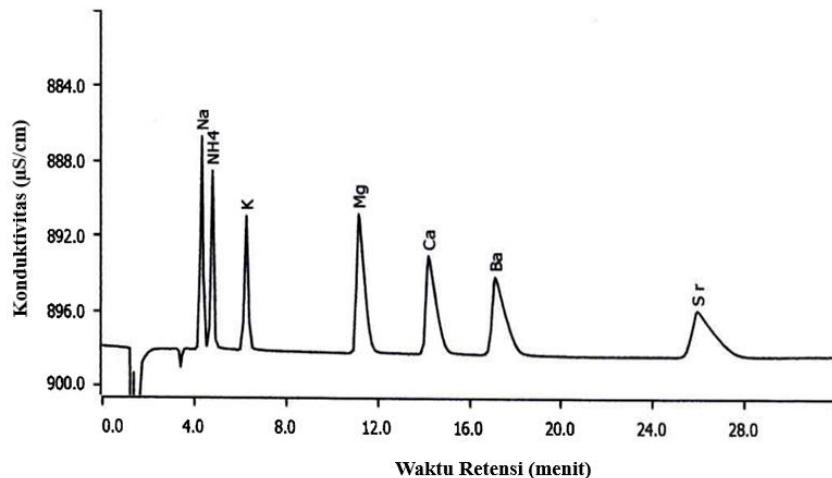
**Tabel 1.** Kondisi determinasi dan penentuan kadar mineral kation dan anion.

Parameter	Kondisi determinasi
<b>Pemisahan kation :</b>	
- Eluen	: 2,5 mmol/L HNO <sub>3</sub>
- Kolom pemisah	: Metrosep C.4-150/4
- Tipe detektor	: Konduktivitas tidak tertekan
- Kecepatan alir eluen	: 0,9 mL/menit
- Volume injektor	: 10 µL
<b>Pemisahan anion:</b>	
- Eluen	: 6 mmol/L Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> dan 0,5 mmol/L NaHCO <sub>3</sub>
- Kolom pemisah	: Metrosep A Supp 17-250/4
- Tipe detektor	: Konduktivitas tertekan
- Kecepatan alir eluen	: 0,6 mL/menit
- Volume injektor	: 10 µL
- Suppressor regenerant	: 50mmol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , set dengan <i>auto-step</i> isian. Konduktivitas setelah melewati <i>suppressor regenerant</i> adalah 19 µS/cm

### Kondisi Optimum Determinasi dan Pemisahan Mineral Kation

Pada kromatogram yang ditunjukkan pada Gambar 2, menunjukkan puncak mineral kation menggunakan sampel standar yang diketahui kadarnya yaitu 10 mg/L Na<sup>+</sup>, 10 mg/L NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 20 mg/L K<sup>+</sup>, 10 mg/L Mg<sup>2+</sup>, 20 mg/L Ca<sup>2+</sup>, 20 mg/L Ba<sup>2+</sup>, dan 20 mg/L Sr<sup>2+</sup>. Terlihat, bahwa ketujuh target kation (Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>) muncul pada kromatogram.

$\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , dan  $\text{Sr}^{2+}$ ) dapat terpisah sempurna dalam waktu 30 menit dengan kondisi optimum kadar eluen 2,5 mmol/L  $\text{NHO}_3$ , walaupun pada puncak ion natrium dan ion ammonium terlihat hampir tidak sempurna menyentuh *baseline* (garis dasar). Namun, kondisi ini, tidak mempengaruhi perhitungan kadar total kedua ion ini. Pada kromatogram tersebut, memperlihatkan keseluruhan puncak yang muncul dengan cenderung simetris.



**Gambar 2.** Pemisahan 7 jenis mineral kation menggunakan sampel standar. Mineral kation: 10 mg/L  $\text{Na}^+$ ; 10 mg/L  $\text{NH}_4^+$ ; 20 mg/L  $\text{K}^+$ ; 20 mg/L  $\text{Mg}^{2+}$ ; 20 mg/L  $\text{Ca}^{2+}$ ; 20 mg/L  $\text{Ba}^{2+}$ ; 20 mg/L  $\text{Sr}^{2+}$ . Kondisi determinasi lainnya, sebagaimana disebutkan dalam Tabel 1.

#### Validasi Metode Penentuan Kadar Kation

Tabel 2 memuat data penyimpangan standar relatif (*relative standard deviation, RSD*) kation. *RSD* dari respon konduktivitas detektor memberikan nilai berturut-turut kurang dari 2,15% untuk tinggi puncak, kurang dari 2,16% untuk luas puncak, dan kurang dari 2,05% untuk waktu retensi. Data yang diperoleh semuanya kurang dari 5%, menunjukkan bahwa bergesernya puncak setiap mineral kation yang diamati bisa diabaikan atau tidak memberikan efek yang berarti bagi keakuratan dan presisi hasil determinasi.

**Tabel 2.** *RSD* mineral kation. Kondisi optimum determinasi, sebagaimana pada Gambar 2.

Mineral kation	<i>RSD (%)</i> , n=5		
	Tinggi puncak	Luas puncak	Waktu retensi
$\text{Na}^+$	0,72	0,85	1,49
$\text{NH}_4^+$	0,78	1,29	1,37
$\text{K}^+$	1,29	1,25	1,58
$\text{Mg}^{2+}$	1,43	1,29	1,56
$\text{Ca}^{2+}$	1,36	1,81	1,73
$\text{Ba}^{2+}$	2,03	1,98	1,92
$\text{Sr}^{2+}$	2,14	2,15	2,04

n=Banyaknya determinasi

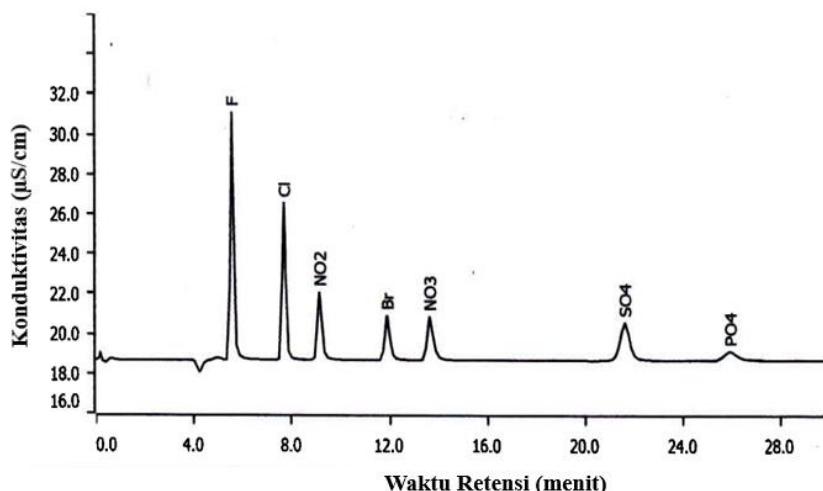
Garis lurus kemiringan atau kurva kalibrasi antara *conductivity response* (respon konduktivitas) ketinggian puncak dengan konsentrasi molar masing-masing kation dari 10 – 160 mg/L, dengan  $R^2 > 0,99$  untuk semua mineral kation, sebagaimana dirangkum dalam Tabel 3. *LOD* dari setiap mineral kation dihitung dengan menggunakan *signal-to-noise ratio* (perbandingan sinyal-terhadap-gangguan), S/N = 3, sebagaimana dirangkum dalam Tabel 3. Kadar 0,017 mg/L; 0,021 mg/L; 0,056 mg/L; 0,027 mg/L; 0,076 mg/L; 0,097 mg/L; dan 0,161 mg/L adalah berturut-turut sebagai batas deteksi untuk ion  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , dan  $\text{Sr}^{2+}$ . Pada kondisi ini, menunjukkan adanya perbedaan batas deteksi pada setiap mineral kation.

**Tabel 3.** Data batas deteksi ( $LOD$ ), koefisien determinasi( $r^2$ ) dan waktu retensi ( $t_R$ ) mineral kation. Kondisi optimum determinasi, sebagaimana tercantum pada Gambar 2.

Mineral kation	Batas deteksi (mg/L)	Koefisien determinasi ( $r^2$ )	Waktu retensi(menit)
Na <sup>+</sup>	0,017	0,9973	4,34
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,021	0,9941	4,81
K <sup>+</sup>	0,056	0,9929	6,23
Mg <sup>2+</sup>	0,027	0,9978	11,12
Ca <sup>2+</sup>	0,076	0,9954	14,19
Ba <sup>2+</sup>	0,097	0,9988	17,12
Sr <sup>2+</sup>	0,161	0,9979	25,93

**Kondisi Optimum Determinasi dan Pemisahan Mineral Anion**

Gambar 3 memperlihatkan kromatogram menggunakan sampel standar mineral anion dengan kadar 10 mg/L untuk setiap anion. Terlihat, bahwa ketujuh target mineral anion (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, dan PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) dapat terpisah sempurna dalam waktu 30 menit dengan kondisi optimum kadar eluen kombinasi 6 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dan 0,5 mmol/L NaHCO<sub>3</sub>. Pada kromatogram tersebut, memperlihatkan keseluruhan puncak yang muncul dengan bentuk simetris.

**Gambar 3.** Pemisahan 7 jenis mineral anion menggunakan sampel standar. Kadar tiap anion: 10 mg/L. Kondisi determinasi lainnya, sebagaimana disebutkan dalam Tabel 1.**Validasi Metode Penentuan Kadar Anion**

Tabel 4 memuat data keterulangan sinyal (tinggi puncak, luas puncak, dan waktu retensi) setiap anion untuk 5 kali pengulangan pengukuran. Nilai keterulangan adalah berturut-turut kurang dari 1,17% untuk tinggi puncak, kurang dari 1,49% untuk luas puncak, dan kurang dari 1,33% untuk waktu retensi. Dari data yang diperoleh menunjukkan bahwa bergesernya puncak setiap anion yang diamati bisa diabaikan atau tidak memberikan efek bagi keakuratan hasil determinasi dan perhitungan.

**Tabel 4.** RSD mineral anion. Kondisi optimum determinasi, sebagaimana pada Gambar 3.

Mineral anion	RSD (%), n=5		
	Tinggi puncak	Luas puncak	Waktu retensi
F <sup>-</sup>	0,59	0,45	0,49
Cl <sup>-</sup>	0,68	0,79	0,45
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,59	0,43	0,06
Br <sup>-</sup>	0,81	0,30	0,22
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,16	1,21	1,03
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,03	1,48	1,32
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1,14	1,15	1,04

n= banyaknya determinasi

Garis lurus kemiringan (kurva kalibrasi) antara respon konduktan ketinggian puncak dengan kadar molar masing-masing mineral anion dari 10 – 60 mg/L, dengan  $r^2 > 0,99$  untuk semua anion, sebagaimana dirangkum dalam Tabel 5.

**Tabel 5.** Data LOD, koefisien determinasi( $r^2$ ) dan waktu retensi ( $t_R$ ) mineral anion. Kondisi optimum determinasi, sebagaimana pada Gambar 3.

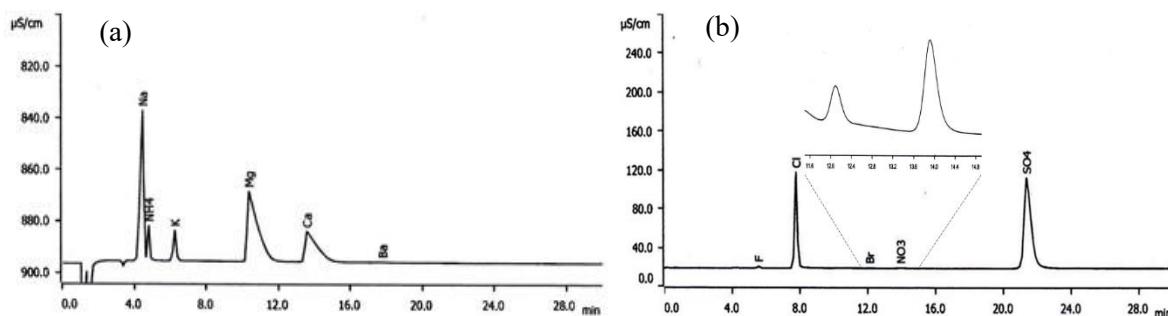
Mineral anion	Batas deteksi ( $\mu\text{g/L}$ )	Koefisien determinasi( $r^2$ )	Waktu retensi (menit)
F <sup>-</sup>	0,016	0,9999	5,56
Cl <sup>-</sup>	0,025	0,9989	7,57
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,059	0,9953	9,12
Br <sup>-</sup>	0,091	0,9922	11,89
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,092	0,9954	13,61
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,106	0,9933	21,59
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,452	0,9912	25,91

Batas minimum deteksi (LOD) dari setiap mineral anion dihitung dengan menggunakan *signal-to-noise ratio* (perbandingan sinyal-terhadap-gangguan), S/N = 3, sebagaimana terlihat dalam Tabel 5. Kadar 0,016 – 0,452  $\mu\text{g/L}$  sebagai batas deteksi dan pada kondisi ini menunjukkan adanya perbedaan batas deteksi pada setiap anion.

#### Aplikasi pada Air Panas Bumi

Kondisi optimum yang diperoleh, kemudian diterapkan pada determinasi kadar mineral kation dan anion pada sampel air panas bumi. Seluruh sampel dikumpulkan dari Jailolo, Maluku Utara. Titik pengambilan sampel diklasifikasi menjadi 2 dengan maksud perbandingan : sampel yang berlokasi dekat pantai (sampel Arugasi) dan yang sedikit jauh dari pantai (sampel Bobo dan Payo). Kadar mineral kedua kelompok sampel, dirangkum dalam Tabel 6. Gambar 4 memperlihatkan kromatogram salah satu sampel yang dikumpulkan, dimana ada 6 mineral kation yang terdeteksi dengan baik, walaupun ion Ba<sup>2+</sup> terdeteksi pada kadar rendah. Demikian halnya, ada 5 mineral anion yang dapat terdeteksi dengan baik walaupun ion Br<sup>-</sup> dan ion NO<sub>3</sub><sup>-</sup> terdeteksi pada kadar rendah.

Sampel air panas bumi dari ketiga sumber masing-masing 607,8 mg/L yang berasal dari lokasi Arugasi, 399,9 mg/L dari Payo, dan 284 mg/L dari Bobo. Bila diamati dengan suhu air yang dimiliki pada setiap sampel, sampel Arugasi mempunyai suhu yaitu 76 °C, kemudian Payo 50 °C, dan Bobo sebesar 46 °C. Baik mineral kation maupun anion, menunjukkan peningkatan kadar dalam kelarutan ketika suhu meningkat diakibatkan adanya energi rata-rata dari molekul/ion yang membentuk kelarutan. Sehingga menjadi alasan, dengan semakin tinggi suhu maka kadar mineral ion akan semakin meningkat.



**Gambar 4.** Kromatogram hasil penentuan kadar (a) kation dan (b) anion pada sampel air panas Arugasi. Kondisi determinasi, sebagaimana pada Gambar 2 dan 3.

Di antara mineral kation yang ditentukan kadarnya, bagian yang berbeda kation adalah : ion Na<sup>+</sup> dari 45,3 mg/L (A) menjadi 68,2 mg/L (B), ion NH<sub>4</sub><sup>+</sup> dari 4,9 mg/L (B) menjadi 14,2 mg/L (C), ion K<sup>+</sup> dari 14,1 mg/L (A) menjadi 32,9 mg/L (C), ion Mg<sup>2+</sup> dari 29,6 mg/L (A) menjadi 124,9 mg/L (C), ion Ca<sup>2+</sup> dari 46,5 mg/L (A) menjadi 85,3 mg/L (C), ion Ba<sup>2+</sup> dari 0,4 mg/L (A) menjadi 0,5 mg/L (C), sementara ion Sr<sup>2+</sup> mempunyai kadar dalam sampel di bawah batas deteksi dari kondisi optimum determinasi.

**Tabel 6.** Rangkuman kadar mineral kation dan anion dalam 3 lokasi sumber air panas bumi.

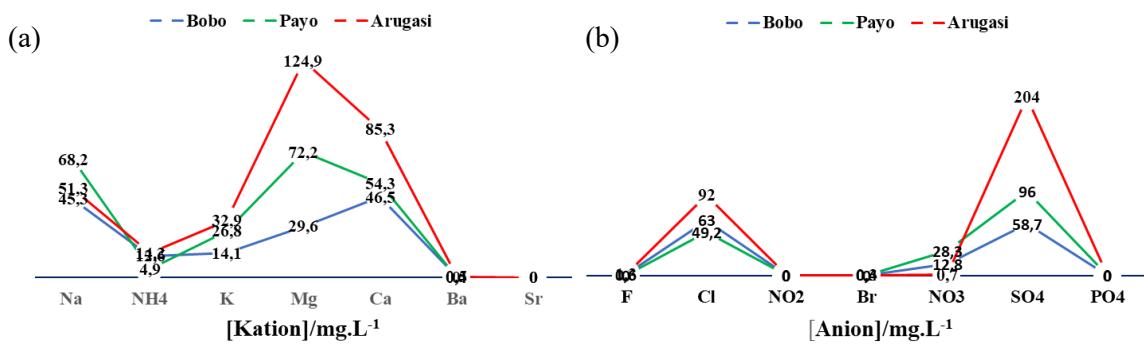
Mineral Ion	Sampel/lokasi (mg/L)		
	Bobo (A)	Payo (B)	Arugasi (C)
Na <sup>+</sup>	45,3	68,2	51,3
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	12,6	4,9	14,2
K <sup>+</sup>	14,1	26,8	32,9
Mg <sup>2+</sup>	29,6	72,2	124,9
Ca <sup>2+</sup>	46,5	54,3	85,3
Ba <sup>2+</sup>	0,4	TD	0,5
Sr <sup>2+</sup>	TD	TD	TD
F <sup>-</sup>	0,6	TD	1,3
Cl <sup>-</sup>	63,0	49,2	92,4
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	TD	TD	TD
Br <sup>-</sup>	0,4	TD	0,3
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	12,8	28,3	0,7
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	58,7	96	204
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	TD	TD	TD
Total mineral	284	399,9	607,8
Keseimbangan ionik	1,16	1,32	1,03

TD=Tidak terdeteksi atau dibawah batas deteksi instrumen

Hasil analisis menunjukkan bahwa kadar anionnya sebagai berikut: ion F<sup>-</sup> dari 0,6 mg/L (A) menjadi 1,3 mg/L (C), ion Cl<sup>-</sup> dari 49,2 mg/L (B) menjadi 92,4 mg/L (C), ion NO<sub>2</sub><sup>-</sup> mempunyai kadar dalam sampel di bawah batas deteksi dari kondisi optimum analisis, ion Br<sup>-</sup> dari 0,3 mg/L (C) menjadi 0,4 mg/L (A), ion NO<sub>3</sub><sup>-</sup> dari 0,7 mg/L (C) menjadi 28,3 mg/L (B), ion SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dari 58,7 mg/L (A) menjadi 204 mg/L (C), ion PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> mempunyai kadar dalam sampel di bawah batas deteksi dari kondisi optimum determinasi.

Bikarbonat (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) umumnya ditemukan sebagai salah satu anion utama di air lingkungan, seperti pada air panas bumi. Berendam dalam air yang mengandung ion HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, hal ini dipercaya dapat membantu membuka pembuluh darah perifer dan dapat meningkatkan sirkulasi ekstremitas tubuh (Nasermoaddeli and Kagamimori, 2005). Tabel 6 merangkum hasil determinasi kadar kation dan anion pada 3 lokasi sampel yang ada di Maluku Utara.

Berdasarkan data yang diperoleh pada Tabel 6, *ionic balance* (keseimbangan ionik) dapat dihitung. Keseimbangan ionik adalah perbandingan total muatan kadar kation dengan total muatan kadar anion (Ohta *et al.*, 1996; Amin *et al.*, 2007). Sehingga kadar ion HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> dalam ketiga sampel air panas bumi yang dikumpulkan, diperkirakan masing-masing sebesar 30,8 mg/L untuk sampel Bobo, 85,4 mg/L untuk sampel Payo, dan 17,1 mg/L untuk sampel Arugasi. Gambar 5 memperlihatkan kadar ion-ion divalen seperti Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, dan SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> lebih dominan dibanding ion lainnya dalam ketiga sampel air panas bumi yang dikumpulkan. Air mineral yang mengandung banyak kation/anion divalen akan sangat membantu tubuh dalam pembersihan kulit.

**Gambar 5.** Kurva variasi kadar ion (a) dan anion (b) untuk tiap lokasi pengambilan sampel.

## KESIMPULAN

Kromatografi ion secara eksklusif telah digunakan dalam menetapkan kadar mineral ion dalam sampel air panas bumi. Dengan sistem deteksi konduktivitas tidak tertekan dan tertekan, berturut-turut dapat menentukan kadar 7 jenis mineral kation dan 7 jenis mineral anion. Keberadaan sulfur (S) dalam bentuk senyawa/ion sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) di dalam seluruh sampel air panas bumi merupakan ion paling dominan. Pencapaian ini dapat memberikan informasi mengenai senyawa yang mengandung sulphur dan ion-ion lainnya serta perlunya pemetaan potensi air mata air panas bumi di Maluku Utara.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih disampaikan kepada Kementerian Riset, Teknologi dan Pendidikan Tinggi, Republik Indonesia atas pendanaan penelitian dan artikel ini sebagai salah satu keluarannya, yang diberikan melalui hibah Program Insentif Riset Sistem Inovasi Nasional (InSINAS), tahun pendanaan 2019.

## DAFTAR PUSTAKA

- Amin, M., Lim, L.W., and Takeuchi, T., 2007. Tunable Separation of Anions and Cations by Column Switching in Ion Chromatography. *Talanta* 71(4), 1470-1475. doi: 10.1016/j.talanta.2006.07.020.
- 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.
- Amin, M., 2016. Analisis Unsur Minor Kation dalam Sampel Air Alam dengan Menggunakan Teknik Kromatografi Ion. *Jurnal Tekno* 5(1), 1-7.
- Benedetto, A.V. and Millikan, L.E., 1996. World Survey of Mineral Water and Spas. *Clinic in Dermatology* 14(6), 583-600. doi: 10.1016/S0738-081X(96)00089-2.
- Cimbiz, A., Bayazit, V., Hallaceli, H., and Cavlak, U., 2005. The Effect of Combined Therapy (Spa and Physical Therapy) on Pain in Various Chronic Diseases. *Complementary Therapies in Medicine* 13, 244-250. doi: 10.1016/j.ctim.2005.08.004.
- Grushka, E. and Grinberg, N., 2007. *Advance in Chromatography*. CRC Press, USA. 46, 7-12.
- Lund, J. W., 1996. Balneological use of Thermal and Mineral Waters in the U.S.A. *Geothermics* 25(1), 103-147.
- Matz, H., Orion, E., and Wolf, R., 2003. Balneotherapy in Dermatology. *Dermatologic Therapy* 16, 132-140. doi: 10.1046/j.1529-8019.2003.01622.x.
- Nasermoaddeli, A. and Kagamimori, S., 2005. Balneotherapy in Medicine: A Review. *Environmental Health and Preventive Medicine* 10, 171-179. doi: 10.1007/BF02897707.
- Olivier, J., Niekerk, H.J., and Walt, I., 2008. Physical and Chemical Characteristics of Thermal Springs in the Waterberg Area in Limpopo Province, South Africa. *Water South Africa* 34(2), 163-174. doi: 10.4314/wsa.v34i2.183636.
- Ohta, K., Tanaka, K., and Fritz, J.S., 1996. Non-suppressed Ion Chromatography of Inorganic Anions, Magnesium, and Calcium Ions Using a Pyromellitate Eluent and Its Application in Evaluating Environmental Water Quality. *Journal of Chromatography A* 731 (1-2), 179-186. doi: 10.1016/0021-9673(95)01214-1.
- Rapolliene, L., 2016. The Effect of Geothermal Water on Skin Condition and Body Fat. *British Journal of Medicine & Medical Research* 18(10), 1-13. doi: 10.9734/BJMMR/2016/29892.
- Weiss, J., 1995. *Ion Chromatography*. 2<sup>nd</sup> ed., VCH, Weinheim. doi: 10.1002/jhrc.1240190411.