



Prakonsentrasi Ion Cd(II) dalam Sampel Pupuk Nitrogen, Fosfor dan Kalium (NPK) Menggunakan Alumina Teraktivasi sebagai Material Pengisi Kolom

Lossi Hotmaida Simanjuntak^{a,b}, Erwin Erwin^a, Aman Sentosa Panggabean^{a*}

^aProgram Studi Kimia, FMIPA, Universitas Mulawarman Jl. Barong Tongkok Kampus Gn. Kelua, Samarinda, 75119

^bDepartemen Laboratorium Quality Control PT. Pupuk Kalimantan Timur, Bontang, 75313

*Corresponding author: amanspanggabean@yahoo.com

DOI: 10.20961/alchemy.16.2.39363.152-162

Received 22 January 2020, Accepted 17 July 2020, Published 01 September 2020

Kata kunci:

alumina;
Cd(II);
kolom;
prakonsentrasi;
SSA.

ABSTRAK. Prakonsentrasi ion Cd(II) dalam sampel pupuk nitrogen, fosfor dan kalium (NPK) menggunakan alumina teraktivasi sebagai material pengisi kolom telah dilakukan. Alumina terlebih dahulu diaktivasi dengan NaOH pada pH 8 sebelum dimasukkan ke dalam kolom. Beberapa parameter penting dalam tahapan prakonsentrasi yang dapat meningkatkan kinerja analitik pengukuran telah ditentukan menggunakan instrumen spektrofotometer serapan atom (SSA). Hasil penelitian menunjukkan kondisi optimum tahapan prakonsentrasi ion Cd(II), adalah pada volume sampel 10 mL, volume HNO₃ adalah 4 mL pada konsentrasi 0,5 M, dengan nilai kapasitas retensi adalah 1,4113 mg Cd(II)/g alumina. Kinerja analitik pengukuran metode sangat baik, ditunjukkan dengan nilai batas deteksi metode adalah 2,7997 µg/L. Presisi metode dinyatakan sebagai persentase koefisien variansi adalah 4,03%. Penggunaan alumina sebagai bahan pengisi kolom dapat meningkatkan signal sebesar 2,5 kali dibandingkan dengan pengukuran ion Cd(II) secara langsung. Akurasi metode ini sangat baik, dengan nilai persen perolehan kembali adalah 91,67 – 103,49%, menunjukkan bahwa matriks sampel tidak mempengaruhi hasil pengukuran, sehingga metode ini dapat digunakan untuk analisis ion Cd(II) dalam sampel pupuk NPK. Estimasi ketidakpastian metode ini juga telah dihitung dan ditunjukkan dengan nilai persen ketidakpastian adalah 14,16%.

Keywords:

alumina;
Cd(II);
column;
preconcentration;
AAS.

ABSTRACT. Preconcentration of Cd(II) Ion in Nitrogen, Phosphor, and Kalium (NPK) Fertilizer Sample Using Activated Alumina as a Column Filler Material. The research about preconcentration of Cd(II) in NPK fertilizer using activated alumina as a column filler material was done. The column used a filler material of alumina previously activated using NaOH at pH 8. Some important parameters in the preconcentration stage are able to increase the analytical performance, determined using atomic absorption spectrophotometer (AAS). The result of the research shows the optimum condition of preconcentration stage Cd(II) ion are volume of the sample was 10 mL, the volume of eluent HNO₃ was 4 mL with a concentration of 0.5 M, with the retention of capacity value was 1.4113 mg Cd(II)/g alumina. The analytical performance of this method is good, shown with the limit of detection value was 2.7997 µg/L. The precision of this method was indicated by the percentage of the coefficient variance of 4.03%. Alumina used as a filler column can increase the signal up to 2.5 times for direct Cd(II) ions measurement. The accuracy of this method is excellent, with the recovery percentage value was 91.67 – 103.49%, indicating that the matrices of NPK fertilizer give no effect on the results of measurements, and this method was capable of analyzing Cd(II) ions in NPK fertilizer. The uncertainty of this method was estimated as the percentage of the uncertainty of 14.16%.

PENDAHULUAN

Logam berat yang terdistribusi di alam dapat dengan mudah memasuki rantai makanan dan terakumulasi dalam tubuh makhluk hidup, karena sifatnya yang *nonbiodegradable*. Salah satu logam berat yang ada di alam adalah cadmium (Cd), yang memiliki sifat beracun bagi makhluk hidup. Dalam tubuh manusia, Cd akan terakumulasi di hati dengan mengikat gugus sulfhidril (-SH) dalam enzim, sehingga dapat merusak kerja enzim yang menyebabkan kerusakan jantung, hati, ginjal paru-paru dan mutagenesis (Pourreza *et al.*, 2014). Pada tanaman akumulasi Cd akan menyebabkan gangguan pertumbuhan hingga mempercepat kematian tanaman (Sutrisno and Kuntastyuti, 2015). Karena sifatnya yang beracun, Cd menjadi parameter kontaminan yang dipersyaratkan dalam baku mutu lingkungan maupun produk pertanian.

Salah satu sumber kontaminasi Cd pada tanaman adalah penggunaan pupuk kimia yang berlebihan. Oleh sebab itu penentuan kandungan Cd dalam pupuk kimia wajib dilakukan (Sutrisno and Kuntastyuti, 2015). Salah satu pupuk kimia yang banyak digunakan oleh petani di Indonesia adalah pupuk NPK yang merupakan pupuk

majemuk dengan komponen utama nitrogen (N), fosfor (P) dan kalium (K) (SNI, 2012). Bahan baku pembuatan pupuk NPK adalah urea, diamonium fosfat atau monosodium fosfat dan kalium klorida sebagai sumber nitrogen, fosfor dan kalium. Diamonium fosfat, monosodium fosfat dan kalium klorida merupakan senyawa yang secara alami terdapat di alam. Bahan baku tersebutlah yang menjadi bahan pembawa atau sumber kontaminan Cd dan logam berat lainnya dalam pupuk NPK (Mardiani, 2008).

Kandungan ion Cd dalam pupuk NPK sangat kecil begitu pula keberadaan ion Cd di alam, sehingga dibutuhkan metode yang sangat sensitif untuk menetapkan konsentrasi Cd dalam berbagai sampel. Metode uji yang umum digunakan untuk menetapkan konsentrasi Cd adalah *Flame Atomic Absorption Spectrometry* (FAAS) (Han *et al.*, 2011), *Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy* (ICP-OES) (Pirdaus *et al.*, 2018), *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry* (ICP-MS) (Perkovic *et al.*, 2017). Faktor efek matriks pupuk NPK saat pembentukan plasma dalam sistem ICP sangat mengganggu, sehingga penentuan Cd dalam sampel pupuk tidak dapat dilakukan secara maksimal (Pirdaus *et al.*, 2018). Penentuan Cd dalam pupuk NPK secara langsung dengan FAAS, juga sulit diterapkan karena kandungan Cd yang sangat kecil dan adanya efek matriks dalam sampel. Oleh karena itu, diperlukan suatu teknik prakonsentrasi atau pemekatan yang sekaligus dapat menyederhanakan matriks dalam sampel. Teknik prakonsentrasi menjadi salah satu solusi dalam penentuan logam berat dalam tingkat runtu (*trace*), karena selain dapat meningkatkan limit deteksi, teknik prakonsentrasi juga dapat meminimalkan efek matriks dalam sampel (Miro and Frenzel, 2014; Panggabean *et al.*, 2015; Suwarsa *et al.*, 2007).

Prakonsentrasi ion Cd dalam berbagai sampel dengan menggunakan resin atau absorben sebagai material pengisi kolom telah banyak dilakukan, diantaranya penggunaan nano-TiO₂ termodifikasi dengan 2-mercaptobenzothiazole (Pourreza *et al.*, 2014), (2-pyridylazo) 2-naphthol (PSDVB-PAN) (Amran *et al.*, 2011), mikroorganisme *Streptomyces albus* (Yildiz *et al.*, 2013), amberlite XAD-4 (Ozdemir, 2016), nano karbon termodifikasi (Gouda and Zordok, 2018) dan silika gel (Xu *et al.*, 2013). Juga telah dikembangkan teknik prakonsentrasi Cd dalam sampel air sungai menggunakan metode ekstraksi kembali (Koesmawati *et al.*, 2017).

Pada penelitian ini telah dikembangkan teknik prakonsentrasi Cd(II) menggunakan alumina teraktivasi berbasis kolom dengan menggunakan instrumen SSA. Alumina dilaporkan telah digunakan sebagai material pengisi kolom dalam tahapan prakonsentrasi Cr(VI), tetapi belum pernah dilakukan untuk prakonsentrasi Cd(II) dalam sampel pupuk NPK. Alumina dalam kolom diaktivasi dengan larutan asam atau basa, dengan mencari jenis asam atau basa yang tepat dan jenis eluen yang tepat. Aktivasi ini perlu dilakukan untuk lebih mengoptimalkan dan meningkatkan jumlah kapasitas retensi alumina tersebut. Hasil eluat dari kolom diukur absorbansinya menggunakan instrumen SSA. Untuk memperoleh hasil pengukuran yang valid, telah dilakukan penentuan beberapa optimasi pengukuran yaitu pH optimal, jenis eluen optimal, konsentrasi eluen optimal, volume eluen optimal, volume sampel optimal dan kapasitas serapan alumina. Kinerja analitik dari teknik prakonsentrasi yang dikembangkan juga telah diuji, yang meliputi penentuan daerah rentang linear pengukuran, akurasi, presisi, batas deteksi, dan aplikasi metode ini penentuan Cd dalam pupuk NPK. Penelitian ini juga dilengkapi dengan estimasi ketidakpastian pengukuran yang ditambahkan dalam pelaporan hasil uji.

METODE PENELITIAN

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah SSA Shimadzu AA-700, seperangkat unit komputer, pH meter Hach HQ-11d, neraca analitik digital Mettler Toledo, peralatan gelas standar laboratorium, kertas saring Whatman 40, bulb dan kolom gelas dengan diameter 1 cm dan panjang 15 cm.

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah larutan CRM Cd 987 mg/L (E'Merck), Cd(NO₃)₂, alumina berukuran 50 – 200 µm (70 – 290 mesh), H₂SO₄, NaOH, HNO₃, HCl, CH₃COOH, H₃BO₃, dengan kualitas *pro analysis* (p.a.) (E'Merck), aquabides, dan sampel pupuk NPK dari PT. Pupuk Kalimantan Timur.

Aktivasi Alumina

Untuk memperoleh hasil penyerapan (retensi) yang maksimal terhadap ion Cd(II), sehingga dapat digunakan sebagai material pengisi kolom dalam tahapan prakonsentrasi Cd(II) dalam sampel pupuk NPK, resin alumina perlu diaktivasi terlebih dahulu.

Optimasi pH. Sebanyak 0,5 g alumina dimasukkan ke dalam beaker gelas, kemudian ditambahkan 10 mL larutan yang pH nya dibuat bervariasi yaitu pH 1 – 10 (pH larutan diatur dengan menambahkan HNO₃ 1 M atau NH₄OH 1 M, dan pH larutan diukur dengan pH meter), dan direndam selama 24 jam. Alumina tersebut disaring dan dikeringkan dalam suhu kamar, kemudian masing-masing ditambah dengan 10 mL larutan standar Cd²⁺

0,1 mg/L. Campuran tersebut dibiarkan selama 1 jam kemudian disaring menggunakan kertas saring whatman 40. Selanjutnya, absorbansi hasil filtrat diukur dengan SSA pada panjang gelombang 228,9 nm. Dari hasil pengukuran diperoleh, pH optimum resin alumina adalah pada kondisi jumlah ion Cd^{2+} dalam filtrat yang terukur paling kecil. Hal ini menunjukkan jumlah ion Cd^{2+} yang terserap di dalam alumina paling besar (optimal).

Penentuan Jenis Eluen. Sebanyak 0,5 g alumina yang telah diaktivasi dengan larutan pengaktivasi pada pH optimum dimasukkan ke dalam beaker gelas, ditambahkan 10 mL larutan Cd^{2+} 0,1 mg/L, diaduk dan direndam selama 1 jam kemudian disaring. Residu yang dihasilkan ditambahkan dengan masing-masing 10 mL larutan HCl, HNO_3 , H_3BO_3 , CH_3COOH , dengan konsentrasi yang sama sebesar 1 M, diaduk dan direndam selama 30 menit kemudian disaring. Filtrat yang dihasilkan diukur absorbansinya dengan SSA pada panjang gelombang 228,9 nm. Dari hasil pengukuran diperoleh, jenis eluen optimum adalah filtrat yang menghasilkan jumlah ion Cd^{2+} yang terukur lebih besar.

Penentuan Kapasitas Alumina. Sebanyak 1 g alumina yang telah diaktivasi dengan larutan pengaktivasi pada pH optimal dimasukkan ke dalam beaker gelas, ditambahkan 10 mL larutan Cd^{2+} dengan variasi konsentrasi 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 0,8; 1; 2; 4; 8; 10 mg/L kemudian diaduk dan direndam selama 1 jam, lalu disaring. Residu yang dihasilkan ditambahkan dengan masing-masing 10 mL larutan HNO_3 1 M, diaduk dan direndam selama 30 menit kemudian disaring. Filtrat yang dihasilkan diukur absorbansinya dengan SSA pada panjang gelombang 228,9 nm.

Optimasi Tahapan Prakonsentrasi

Pembuatan Kolom. Kolom berdiameter 1 cm dan tinggi 15 cm diisi dengan 5 g alumina yang telah diaktivasi pada pH optimal. Kolom tersebut disangga dengan statif yang terdapat pada tiang (Panggabean *et al.*, 2015).

Optimasi Konsentrasi Eluen. Sebanyak 10 mL larutan Cd^{2+} 0,1 mg/L dimasukkan ke dalam kolom yang telah berisi alumina teraktivasi. Ion Cd^{2+} yang teretensi selanjutnya dielusi dengan penambahan 10 mL larutan eluen (eluen yang optimum) dengan variasi konsentrasi 0,1; 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 1,5 M. Filtrat yang dihasilkan diukur absorbansinya dengan SSA pada panjang gelombang 228,9 nm.

Optimasi Volume Eluen. Ke dalam kolom yang telah berisi alumina teraktivasi, dimasukkan 10 mL larutan Cd^{2+} 0,1 mg/L. Ion Cd^{2+} yang teretensi selanjutnya dielusi dengan penambahan larutan eluen pada konsentrasi optimum dengan variasi volume 1, 2, 4, 6, 8, 10 mL. Filtrat yang dihasilkan diukur absorbansinya dengan SSA pada panjang gelombang 228,9 nm.

Optimasi Volume Sampel. Ke dalam kolom yang telah berisi alumina teraktivasi, dimasukkan larutan Cd^{2+} 0,1 mg/L dengan variasi volume 1, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20 mL. Ion Cd^{2+} yang teretensi selanjutnya dielusi dengan penambahan larutan eluen pada konsentrasi optimum dan volume optimum. Filtrat yang dihasilkan diukur absorbansinya dengan SSA pada panjang gelombang 228,9 nm.

Uji Kinerja Analitik

Uji Linieritas. Larutan Cd^{2+} dengan variasi konsentrasi 1 – 100 $\mu\text{g/L}$ dengan kondisi optimum dan prosedur yang sama seperti di atas, kemudian diukur absorbansinya dengan SSA pada panjang gelombang 228,9 nm. Dengan memplotkan absorbansi terhadap konsentrasi Cd^{2+} akan diperoleh persamaan garis regresi.

Uji Akurasi. Larutan CRM $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 1000 mg/L diencerkan menjadi larutan Cd^{2+} 49,35 $\mu\text{g/L}$. Larutan CRM Cd^{2+} 49,35 $\mu\text{g/L}$ dengan kondisi optimum dan prosedur yang sama seperti di atas, kemudian diukur absorbansinya dengan SSA pada panjang gelombang 228,9 nm. Percobaan tersebut dilakukan sebanyak masing-masing 7 kali pengulangan.

Uji Presisi. Larutan Cd^{2+} dengan konsentrasi 40 $\mu\text{g/L}$ dengan kondisi optimum dan prosedur yang sama seperti di atas, kemudian diukur absorbansinya dengan SSA pada panjang gelombang 228,9 nm. Percobaan tersebut dilakukan sebanyak masing-masing 7 kali pengulangan.

Batas Deteksi. Larutan Cd^{2+} dengan konsentrasi terkecil pada kondisi optimum dan prosedur yang sama seperti di atas kemudian diukur absorbansinya dengan SSA pada panjang gelombang 228,9 nm. Percobaan tersebut dilakukan sebanyak masing-masing 7 kali pengulangan.

Determinasi Sampel

Dipersiapkan larutan sampel pupuk NPK yang diperoleh dari PT. Pupuk Kalimantan Timur. Sebanyak 4,8054 g sampel ditimbang dan didestruksi pada *furnace* dengan suhu 800 °C. Hasil destruksi dilarutkan dalam

100 mL aquabides, dan selanjutnya dilakukan tahapan prakonsentrasi berdasarkan kondisi optimum yang telah diperoleh sebelumnya. Absorbansi eluat yang diperoleh diukur absorbansinya dengan SSA pada panjang gelombang 228,9 nm. Konsentrasi ion Cd dalam sampel dapat diketahui dengan menggunakan persamaan regresi yang diperoleh setelah tahapan prakonsentrasi.

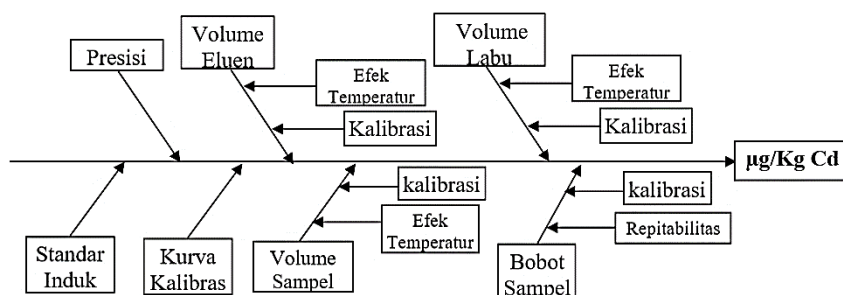
Uji Recovery

Untuk menguji kemampuan metode dalam menganalisis suatu analit yang terdapat dalam suatu sampel dengan matriks yang kompleks, dilakukan dengan uji perolehan kembali (*recovery*) (Panggabean *et al.*, 2019). Pada tahapan ini, 10 mL larutan CRM Cd 4,935 $\mu\text{g/L}$ ditambahkan ke dalam 990 mL larutan sampel, kemudian dialirkan ke dalam kolom dengan tahapan yang sama pada tahapan prakonsentrasi. Absorbansi eluatnya diukur dengan SSA pada panjang gelombang 228,9 nm.

Estimasi Ketidakpastian Metode

Ketidakpastian menunjukkan nilai dispersi dari setiap tahapan dalam proses pengujian yang dicantumkan dalam nilai ukur yang memberikan rentang terpusat, dimana dalam rentang tersebutlah nilai benar berada. Evaluasi ketidakpastian pengukuran dilakukan secara statistik atau non statistik berdasarkan nilai-nilai yang tersedia seperti sertifikat hasil kalibrasi, data pengukuran sebelumnya, spesifikasi pabrik dan data yang diperoleh dari buku atau literatur (Ellison *and* Williams, 2012).

Estimasi ketidakpastian prakonsentrasi Cd ditentukan melalui beberapa tahap. Pada tahap pertama dilakukan pembuatan formula perhitungan yang digunakan untuk menghitung konsentrasi Cd dalam sampel. Tahap kedua merupakan identifikasi seluruh komponen penyumbang ketidakpastian dalam seluruh tahapan metode mulai dari penimbangan sampel, pelarutan sampel, pemipetan sampel, penambahan eluen, pembuatan larutan standar, pengujian dengan SSA hingga presisi metode (Ellison *and* Williams, 2012). Seluruh komponen penyumbang ketidakpastian tersebut dituangkan ke dalam diagram tulang ikan atau *fishbone diagram* seperti pada Gambar 1.



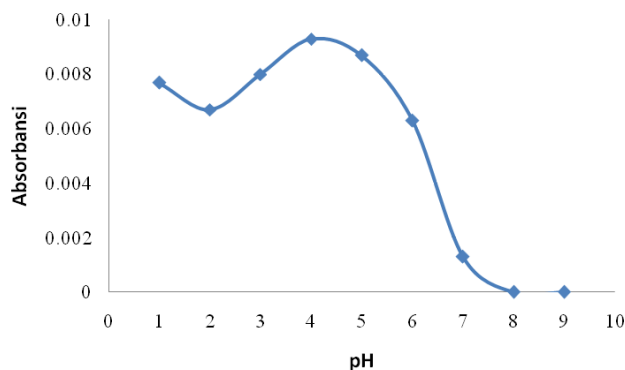
Gambar 1. Sumber ketidakpastian metode prakonsentrasi Cd.

Tahapan ketiga merupakan perhitungan nilai ketidakpastian baku dari tiap sumber ketidakpastian yang telah diidentifikasi, yang berasal dari nilai ketidakpastian pada sertifikat kalibrasi alat, sertifikat larutan standar, perbedaan temperatur ruang laboratorium saat pengujian dan saat kalibrasi alat serta presisi. Selanjutnya dilakukan klasifikasi komponen ketidakpastian tipe A atau tipe B, kemudian perhitungan ketidakpastian gabungan dan dilanjutkan dengan perhitungan ketidakpastian diperluas dengan $k = 2$ dan tingkat kepercayaan sebesar 95%.

HASIL DAN PEMBAHASAN

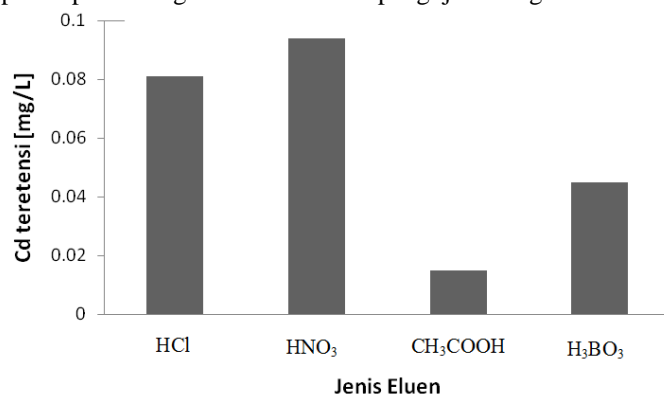
Aktivasi Alumina

Optimasi pH. Tahapan penelitian ini dilakukan dengan metode *batch*, bertujuan untuk memperoleh pH optimum penyerapan ion Cd^{2+} yang paling besar menggunakan alumina teraktivasi. Hasil pengukuran dapat dilihat pada Gambar 2. Hasil penelitian menunjukkan bahwa larutan filtrat pada pH 8 dan 9, tidak mengandung ion Cd^{2+} , sehingga pH 8 dipilih sebagai pH optimum. Pada pH 8 tersebut, ion Cd^{2+} dapat terserap secara optimal. Sifat permukaan alumina sangat bergantung pada kondisi pH. Pada $\text{pH} > 7$ permukaan alumina menjadi bermuatan negatif karena deprotonasi, sehingga adsorpsi terhadap ion positif menjadi meningkat (Banerjee *et al.*, 2016).



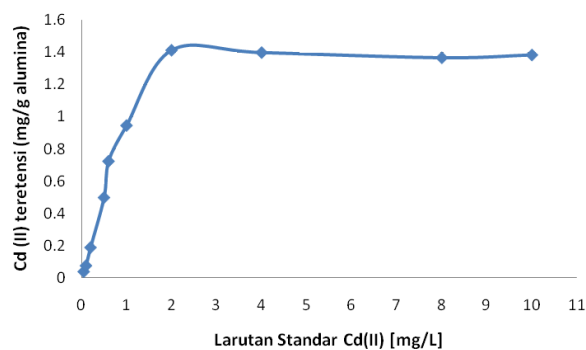
Gambar 2. Optimasi pH alumina.

Penentuan Jenis Eluen. Pada tahapan ini digunakan beberapa jenis eluen yaitu HCl, HNO₃, CH₃COOH, dan H₃BO₃, dengan konsentrasi yang sama sebesar 1 M. Ion H⁺ dari eluen asam yang digunakan, akan melepaskan ion Cd²⁺ yang terikat pada alumina (Amran *et al.*, 2011). Hasil penelitian (Gambar 3) menunjukkan eluen terbaik untuk melepaskan ion Cd²⁺ adalah HNO₃. Selain karena sifat asamnya yang kuat dalam melarutkan logam, HNO₃ juga merupakan pelarut logam terbaik dalam pengujian dengan SSA.



Gambar 3. Penentuan jenis eluen.

Penentuan Kapasitas Alumina. Kapasitas retensi adalah ukuran kemampuan alumina tersebut untuk meretensi ion Cd(II) (Amran *et al.*, 2011). Semakin banyak jumlah ion logam Cd(II) yang diserap, semakin besar kapasitas retensinya. Analisis kapasitas retensi dapat dilakukan dengan metode *batch*, hasil pengukuran dapat dilihat pada Gambar 4.



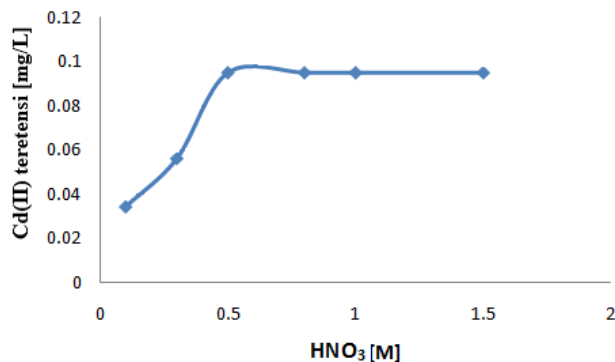
Gambar 4. Penentuan kapasitas alumina.

Pada konsentrasi Cd(II) 0,05 hingga 2 mg/L, jumlah ion Cd²⁺ yang terelusi dari alumina masih mengalami kenaikan, sedangkan pada konsentrasi lebih besar dari 2 mg/L jumlah Cd terelusi cenderung konstan. Hal ini berarti pada konsentrasi tersebut, semua ion Cd(II) terabsorpsi oleh alumina teraktivasi. Pada penyerapan dengan konsentrasi larutan Cd²⁺ 2 mg/L diperoleh konsentrasi Cd yang terelusi adalah 1,4113 mg/L atau setara dengan

1,4113 mg Cd. Angka ini menunjukkan, bahwa untuk setiap 1 g alumina dapat menyerap maksimal 1,4113 mg Cd, sehingga kapasitas alumina dalam mengikat Cd^{2+} adalah 1,4113 mg Cd^{2+}/g alumina.

Optimasi Tahapan Prakonsentrasi

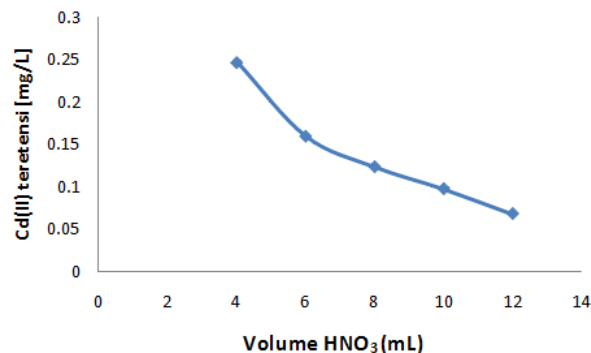
Optimasi Konsentrasi Eluen. Optimasi konsentrasi eluen dilakukan dengan metode kolom. Eluen dalam penelitian ini berperan dalam melepaskan Cd^{2+} yang telah terikat pada alumina. Variasi konsentrasi HNO_3 dilakukan untuk mendapatkan konsentrasi yang tepat untuk dijadikan eluen dalam melepaskan Cd^{2+} yang telah terikat dengan alumina secara optimal dan juga diharapkan konsentrasi tersebut tidak mengganggu kinerja pengukuran dan merusak material resin yang berada dalam kolom (Panggabean *et al.*, 2014).



Gambar 5. Optimasi konsentrasi eluen HNO_3 .

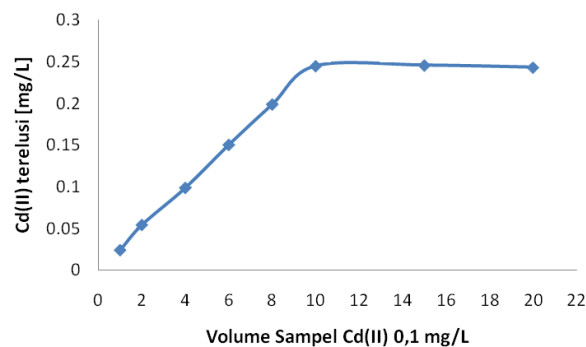
Hasil penelitian pada Gambar 5 menunjukkan bahwa pada penggunaan eluen HNO_3 lebih kecil dari 0,3 M, belum dapat melepaskan semua ion Cd^{2+} yang terikat pada alumina teraktivasi. Nilai absorbansi filtrat untuk konsentrasi eluen HNO_3 lebih besar dari 0,5 M (0,5 – 1,5 M), menunjukkan nilai absorbansi yang diperoleh relatif sama. Oleh karena itu, dalam penelitian ini konsentrasi eluen HNO_3 optimum adalah 0,5 M.

Optimasi Volume Eluen. Variasi konsentrasi eluen pada tahapan penelitian ini digunakan pada kondisi yang sama seperti pada penentuan konsentrasi optimum eluen.



Gambar 6. Optimasi volume eluen HNO_3 .

Pada tahapan ini, sebanyak 10 ml larutan Cd^{2+} 0,1 mg/L dilewatkan dari kolom yang berisi alumina teraktivasi. Ketika dielusi dengan eluen HNO_3 0,5 M pada volume 4 mL, diperoleh konsentrasi Cd(II) yang terdapat pada filtrat menjadi 0,1 mg/L dalam volume 4 mL atau 0,25 mg/L, yang ditunjukkan dalam Gambar 6. Hal ini menunjukkan terjadi peningkatan konsentrasi Cd(II) hasil prakonsentrasi sebesar 2,5 kali dari konsentrasi Cd(II) sampel awal yang digunakan. Untuk volume eluen HNO_3 0,5 M lebih dari 4 mL, konsentrasi Cd(II) pada filtrat mengalami penurunan. Hal ini disebabkan terjadinya pengenceran terhadap jumlah Cd(II) yang dilepaskan dari alumina teraktivasi dengan bertambahnya volume eluen. Dari tahapan optimasi volume eluen disimpulkan bahwa volume HNO_3 0,5 M optimum adalah 4 mL.

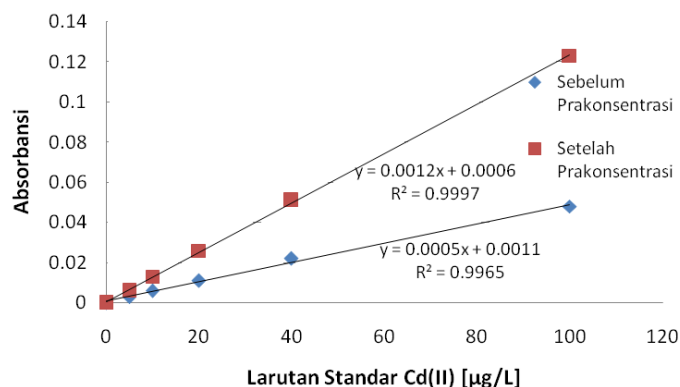


Gambar 7. Penentuan volume sampel.

Penentuan Volume Sampel. Penentuan volume sampel dilakukan untuk mengetahui volume optimum dari Cd(II) yang mampu ditangkap oleh alumina. Penelitian menunjukkan bahwa terjadi peningkatan konsentrasi Cd(II) yang terelusi seiring dengan peningkatan volume sampel antara 1 – 10 mL. Pada volume sampel 10 – 20 mL, konsentrasi Cd yang terelusi konstan. Berdasarkan Gambar 7 dapat diketahui bahwa volume ion Cd(II) optimum adalah 10 mL. Pada volume tersebut alumina sudah berada dititik maksimal dalam menangkap Cd(II).

Penentuan Kinerja Analitik

Uji Linieritas. Uji linieritas bertujuan untuk mengetahui kemampuan metode memperoleh hasil uji berbanding lurus dengan konsentrasi analit dalam suatu rentang yang ditetapkan (Kantasubrata, 2005; Miller and Miller, 2005). Pada penelitian ini uji linieritas dilakukan dengan memplotkan hasil pengukuran absorbansi dari larutan seri standar Cd(II) dengan konsentrasi larutan standar yang dibuat bervariasi. Data hasil uji linieritas sebelum dan setelah prakonsentrasi disajikan pada Gambar 8.



Gambar 8. Pembuatan kurva kalibrasi larutan standar Cd(II).

Hasil penelitian pada Gambar 8 menunjukkan terdapat perbedaan nilai absorbansi pada larutan standar Cd(II) sebelum dan setelah prakonsentrasi. Hal ini menunjukkan tahapan prakonsentrasi dan kinerja yang dikembangkan telah berhasil dengan baik. Koefisien determinasi (R^2) sebelum prakonsentrasi adalah 0,9965 dengan persamaan garis regresi $y = 0,0005x + 0,0011$. Nilai R^2 setelah prakonsentrasi adalah 0,9997 dengan persamaan garis regresi $y = 0,0012x + 0,0006$. Kriteria nilai koefisien korelasi yang dipersyaratkan adalah $R^2 \geq 0,990$ (Riyanto, 2014). Persamaan regresi menunjukkan terjadinya peningkatan gradien antara kurva kalibrasi sebelum dan setelah prakonsentrasi sebesar 2,5 kali.

Uji Akurasi. Uji akurasi bertujuan untuk mengetahui derajat kesamaan antara hasil analisis dengan nilai sesungguhnya dari sampel (Riyanto, 2014). Dalam penelitian ini uji akurasi dilakukan menggunakan CRM (*Certified Reference Material*) dari E'Merck dengan konsentrasi Cd²⁺ 987 mg/L yang diencerkan menjadi 49,35 µg/L. Hasil uji akurasi menunjukkan nilai akurasi berada pada rentang 97,26 – 100,64%, seperti yang ditunjukkan dalam Tabel 1. Nilai tersebut memenuhi persyaratan akurasi yang ditetapkan untuk konsentrasi

standar $\mu\text{g/L}$, yaitu pada rentang 75 – 125% (Miller *and* Miller, 2005), sehingga metode prakonsentrasi Cd(II) ini dapat disimpulkan memiliki akurasi yang baik.

Tabel 1. Uji akurasi dengan CRM Cd (E'Merck).

Pengulangan	Absorbansi	$\mu\text{g/L}$ Cd CRM	% Akurasi
1	0,031	49,67	100,64
2	0,032	51,33	104,02
3	0,030	48,00	97,26
4	0,032	51,33	104,02
5	0,030	48,00	97,26
6	0,031	49,67	100,64
7	0,031	49,67	100,64
Rentang Akurasi (%)			97,26 – 104,02

Uji Presisi. Uji presisi bertujuan untuk mengetahui derajat kesamaan pengukuran yang diulang beberapa kali dalam keadaan yang serba sama (Harmita, 2004; Taufiq *et al.*, 2020). Uji presisi dilakukan terhadap larutan standar Cd^{2+} 40 $\mu\text{g/L}$ sebanyak 7 kali pengulangan dan diperoleh nilai RSD 4,03%. Nilai % RSD yang dihasilkan memenuhi persyaratan yaitu nilai % RSD < 2/3% CV Horwitz (4,03 < 17,32), seperti dapat dilihat pada Tabel 2. Hal ini menunjukkan bahwa metode ini memiliki keterulangan yang baik.

Tabel 2. Uji presisi.

Pengulangan	Absorbansi	Cd^{2+} [$\mu\text{g/L}$]
1	0,025	39,67
2	0,026	41,33
3	0,027	43,00
4	0,026	41,33
5	0,024	38,00
6	0,025	39,67
7	0,025	39,67
Rata-Rata ($\mu\text{g/L}$)		40,38
Standar Deviasi ($\mu\text{g/L}$)		1,6265
%RSD		4,03
2/3 % CV Horwitz		17,32

Uji Batas Deteksi. Batas deteksi menunjukkan kemampuan sekaligus keterbatasan laboratorium dalam menerapkan suatu metode pengujian tertentu pada kadar rendah (Miller *and* Miller, 2005). Pada penelitian ini batas deteksi (*limit of detection*, LOD) yang ditentukan adalah LOD instrumen, dan ditetapkan menggunakan larutan standar Cd^{2+} dengan konsentrasi terkecil. Dari hasil penelitian yang ditunjukkan dalam Tabel 3, menunjukkan bahwa teknik prakonsentrasi yang dikembangkan memiliki nilai LOD 2,7997 $\mu\text{g/L}$.

Tabel 3. Uji limit deteksi metode.

Pengulangan	Absorbansi	$\mu\text{g/L}$ Cd^{2+}
1	0,002	1,33
2	0,003	3,00
3	0,002	1,33
4	0,003	3,00
5	0,003	3,00
6	0,002	1,33
7	0,003	3,00
Standar Deviasi		0,8908
<i>t-student</i>		3,1426
Limit Deteksi Metode ($\mu\text{g/L}$)		2,7997
Limit Kuantitasi ($\mu\text{g/L}$)		8,9087

Pengukuran Cd dalam Pupuk NPK

Sampel yang digunakan dalam penelitian ini adalah pupuk NPK yang diperoleh dari PT. Pupuk Kalimantan Timur. Konsentrasi ion Cd (II) dalam sampel dapat diketahui dengan menggunakan persamaan regresi setelah tahapan prakonsentrasi, seperti pada Tabel 4.

Tabel 4. Pengujian sampel pupuk NPK.

Pengulangan	Absorbansi		Cd [$\mu\text{g/L}$]
	Sebelum Prakonsentrasi	Setelah Prakonsentrasi	
1	0,000	0,008	6,1667
2	0,000	0,008	6,1667
3	0,000	0,007	5,3333
4	0,000	0,008	6,1667
5	0,000	0,008	6,1667
6	0,000	0,007	5,3333
7	0,000	0,008	6,1667
Rata - Rata			5,9286

Berdasarkan hasil pengukuran (Tabel 4), jumlah Cd(II) dalam sampel pupuk NPK apabila dianalisis langsung dengan SSA (sebelum prakonsentrasi) tidak terdeteksi. Setelah melewati tahapan prakonsentrasi diperoleh jumlah Cd²⁺ sebesar 5,9286 $\mu\text{g/L}$ atau setara dengan 123,3731 $\mu\text{g/kg}$. Angka ini adalah konversi dari hasil pengukuran Cd²⁺ dalam sampel 5,9286 $\mu\text{g/L}$ (b/v) dengan berat sampel awal 4,8054 g yang didestruksi dan kemudian dilarutkan dalam 100 mL aquabides. Setelah dihitung, memberikan hasil yaitu 123,3731 $\mu\text{g/kg}$ (b/b).

Uji Recovery. Hasil uji perolehan kembali (*recovery*) menunjukkan bahwa % *recovery* teknik prakonsentrasi ini berkisar 91,67 – 103,49%, seperti yang ditunjukkan dalam Tabel 5. Nilai tersebut memenuhi persyaratan, dimana batasan % *recovery* untuk kadar $\mu\text{g/L}$ (ppb) adalah 70 – 125% (Miller and Miller, 2005), sehingga dapat disimpulkan bahwa akurasi teknik prakonsentrasi yang dikembangkan ini baik dan adanya matriks sampel tidak mempengaruhi penentuan konsentrasi ion Cd(II).

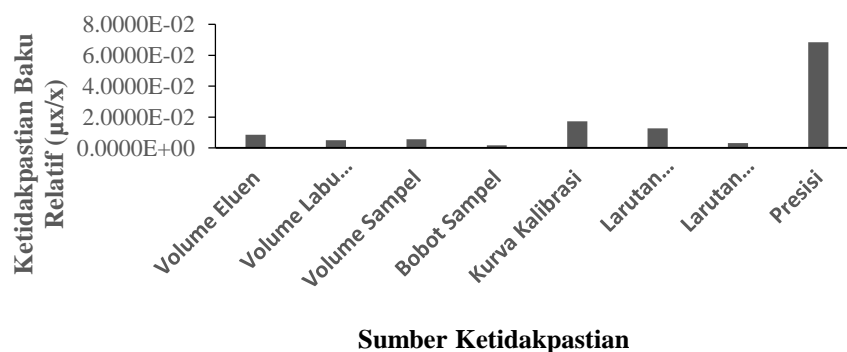
Tabel 5. Uji *Recovery*.

Pengulangan	Absorbansi (sampel + standar)	Cd [$\mu\text{g/L}$] (Sampel + Standar)	% <i>Recovery</i>
1	0,062	51,1667	91,67
2	0,065	53,6667	96,73
3	0,064	52,8333	95,05
4	0,067	55,3333	100,11
5	0,062	51,1667	91,67
6	0,069	51,1667	103,49
7	0,063	52,0000	93,36
Rentang % <i>Recovery</i>			91,67 – 103,49

Estimasi Ketidakpastian Metode

Pada teknik prakonsentrasi Cd(II) ini, sumber ketidakpastian berasal dari efek sistematis dan efek acak. Sumber ketidakpastian yang berasal dari efek sistematis bersumber dari volume sampel, volume eluen, dan pembacaan alat dan penimbangan sampel sedangkan sumber ketidakpastian yang berasal dari efek acak bersumber dari keterulangan atau presisi metode (Ellison and Williams, 2012). Sumber-sumber ketidakpastian tersebut kemudian dicantumkan pada diagram tulang ikan (*fishbone diagram*) yang disajikan pada Gambar 1 sebelumnya.

Ketidakpastian gabungan diperoleh dengan menggabungkan seluruh nilai ketidakpastian dari seluruh komponen penyumbang ketidakpastian dalam penelitian ini. Berdasarkan perhitungan penggabungan sumber-sumber ketidakpastian diperoleh nilai ketidakpastian diperluas (U) dengan tingkat kepercayaan 95% ($k = 2$) adalah 17,4722 $\mu\text{g/kg}$. Konsentrasi Cd dalam pupuk NPK metode prakonsentrasi ini dapat dilaporkan 123,3731 \pm 17,4722 $\mu\text{g/kg}$ dengan % ketidakpastian adalah 14,16%.



Gambar 9. Komponen penyumbang ketidakpastian.

Berdasarkan Gambar 9, data perhitungan ketidakpastian dapat dilihat penyumbang ketidakpastian terbesar berasal dari presisi metode. Hal ini disebabkan karena beberapa faktor yang turut mempengaruhi hasil analisis misalnya kondisi lingkungan (temperatur), instrumen dan analis. Pada presisi metode, analis dimasukkan sebagai salah satu faktor yang mempengaruhi analisis, karena hasil pengukuran sangat dipengaruhi oleh kemampuan dan keterampilan seorang analis yang melakukan pengukuran. Setiap analis mempunyai kesalahan pengukuran yaitu kesalahan mutlak, yang sangat menentukan akurasi dan presisi hasil pengukuran. Selain itu, kecilnya konsentrasi analit dalam sampel menyebabkan kecil pula sinyal yang dihasilkan oleh SSA. Perbedaan sedikit saja sinyal yang dihasilkan oleh SSA dalam pengerjaan presisi dapat menyebabkan deviasi yang besar. Standar deviasi yang besar 8,4618 berbanding terbalik dengan konsentrasi analit dalam sampel yang sangat kecil yaitu 123,3731 µg/kg, sehingga menyebabkan nilai *relative standard deviation* (RSD) dan nilai ketidakpastian presisi besar yaitu 6,86%. Penyumbang ketidakpastian kedua adalah kurva kalibrasi diikuti oleh larutan standar tipe B, volume eluen, volume labu takar, larutan standar tipe A, dan bobot sampel.

KESIMPULAN

Metode prakonsentrasi ion Cd(II) dalam sampel pupuk NPK dapat dilakukan menggunakan alumina teraktivasi sebagai bahan pengisi kolom dengan kondisi optimal tahapan prakonsentrasi pada pH 8, menggunakan eluen HNO₃ 0,5 M sebanyak 4 mL dengan volume sampel sebanyak 10 mL. Kapasitas alumina adalah 1,4113 mg Cd(II)/g alumina. Kinerja analitik yang diperoleh sangat baik ditunjukkan dengan nilai akurasi 97,26 – 104,02%, persentase perolehan kembali 91,67 – 103,49%, persentase RSD 4,03%, limit deteksi 2,7997 µg/L dan estimasi ketidakpastian 14,16%.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih kepada Pimpinan dan Staf PT. Pupuk Kalimantan Timur, Bontang untuk fasilitas laboratorium dan sampel yang disediakan dalam pelaksanaan penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Amran, M.B., Panggabean, A.S., Sulaeman, A., and Rusnadi., 2011. Preparation of a Chelating Resin and It's Application as a Preconcentration System for Determination of Cadmium in River by Flow Injection Analysis. *International Journal of Environmental Research* 5(2), 531-536. doi: 10.22059/IJER.2011.337.
- Banerjee, S., Dubey, S., Gautam, R.K., and Chattopadhyaya, M., 2016. Adsorption Characteristic of Alumina Nanoparticles for Removal Hazardous Dye, Orange G from Aqueous Solution. *Arabian Journal Chemistry* 12(8), 5339-5354. doi: 10.1016/j.arabjc.2016.12.016.
- Ellison, S.L.R and Williams, A., 2012. *EURACHEM/CITAC Guide; Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*. 3rd edition, Eurachem; Co-Operation on International Traceability in Analytical Chemistry, Germany.
- Gouda, A.A. and 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, 1018-1031. doi: 10.3906/kim-1711-90.
- Han, H., Xu, Y., and Zhang, C., 2011. Determination of Available Cadmium and Lead in Soil by Flame Atomic Absorption Spectrometry after Cloud Point Extraction. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 42(14), 1739-1751. doi: 10.1080/00103624.2011.584595.

- Harmita, 2004. Petunjuk Pelaksanaan Validasi Metode dan cara Perhitungannya. *Majalah Ilmu Kefarmasian* 1(3), 117-135. doi: 10.7454/psr.v1i3.3375.
- Kantasubrata, J., 2005. *Validasi Metode*. Pusat Penelitian Kimia LIPI, Bandung.
- Koesmawati, T., Moelyo, M., Rizqiani, A., and Tanuwidjaja, S., 2017. Pre-concentration of Pb, Cd, and Ni in River Water Using Back Extraction Method. *IOP Conference Series Earth and Environmental Science*, 60(1): 012021. doi: 10.1088/1755-1315/60/1/012021.
- Mardiani, A., 2008. *Pengenalan Proses Bisnis PT. Pupuk Kalimantan Timur*. PT. Pupuk Kalimantan Timur, Bontang.
- Miller, J.N. and Miller J.C., 2005. *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. 5th Edition. Pearson Education Limited, England.
- Miro, M. and Frenzel, W., 2014. Flow-Through Sorptive Preconcentration with Direct Optosensing at Solid Surfaces for Trace Ion Analysis. *Trends in Analytical Chemistry* 23(1), 49-53. doi: 10.1016/S0165-9936(04)00107-4.
- Ozdemir, S., 2016. Preconcentration of Cd(II) and Cu(II) by Solid Phase Extraction on Thermophilic *Bacillus firmus* Loaded Amberlite XAD-4 Prior to their Determination Food Samples by ICP-OES. *Journal of Institute of Natural & Applied Sciences* 21(2), 152-166. doi: 10.1007/s13762-020-02845-3.
- Panggabean, A.S., Pasaribu, S.P., Bohari, and Nurhasanah., 2014. Preconcentration of Chromium(VI) at Trace Levels Using Acid Alumina Resin with Column Method. *Indonesian Journal of Chemistry* 14(1), 51 - 56. doi: 10.22146/ijc.21267.
- Panggabean, A.S., and Yusuf, B., 2015. Determination of Chromium (VI) By Using Chitosan-1,5-Diphenyl Carbazide Resin Modified at the Preconcentration System with Colomn Method. *International Journal of Pharma and Bio Sciences* 6(3), 101–111.
- Panggabean, A.S., Widyastuti, T., and Hindryawati, N., 2019. Validasi Metode Penentuan Benzena, Toluena dan Xilena pada Sampel Udara dan Tanah Menggunakan Kromatografi Gas. *ALCHEMY Jurnal Penelitian Kimia* 15(2) 2019, 177-189. doi: 10.20961/alchemy.15.1.25522.177-189.
- Pirdaus, P., Rahman, M., Rinawati, Juliasih, N.G., Pratama, D., and Kiswandono, A.A., 2018. Verifikasi Metode Analisis Logam Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Co, Fe, Mn dan Ba pada Air Menggunakan Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer (ICP-OES). *Analit: Analytical and Enviromental Chemistry* 3(1), 1-10. doi: 10.23960/aec.v3.i1.2018.p1-10.
- Perkovic, I., Lazic, A., Pernar, N., Roje, V., and Baksic, D., 2017. Forest Soil Poluttion with Heavy Metals (Pb, Zn, Cd and Cu) in the Area of the "French Mines" on the Medvednica Mountain, Republic of Croatia. *Seefor South-East European Forestry* 8(1), 31-40. doi: 10.15177/seefor.17-08.
- Pourreza, N., Rastegarzadeh, S., and Larki, A., 2014. Simultaneous Preconcentration of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) on Nano-TiO₂ Modified with 2-Mercaptobenzothiazole Prior to Flame Atomic Absorption Spectrometric Determinaton. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20(5), 2680-2686. doi: 10.1016/j.jiec.2013.10.055.
- Riyanto., 2014. *Validasi dan Verifikasi Metode Uji*. Penerbit Deepublish, Yogyakarta.
- SNI., 2012. *Pupuk NPK Padat*. Badan Standardisasi Nasional, Jakarta.
- Sutrisno and Kuntiyastuti, H., 2015. Pengelolaan Cemaran Kadmium Pada Lahan Pertanian di Indonesia. *Buletin Palawija* 13(1), 83-91. doi: 10.21082/bul palawija.v13n1.2015.p83-91.
- Suwarda, S, Buchari, and Panggabean, A.S., 2008. Pengembangan Metode Prakonsentrasi secara Analisis Injeksi Alir untuk Analisis Ion Cu²⁺ dan Pb²⁺ dalam Air Aliran Sungai Citarum dan Waduk Saguling. *Jurnal Matematika & Sains* 13(3), 84-89.
- Taufiq, M., Kiptiyah, K., and Muti'ah, R., 2020, Pengembangan dan Validasi Prosedur Pengukuran Logam Timbal (Pb) dalam Makanan Pendamping Air Susu Ibu Menggunakan Spektroskopi Serapan Atom. *ALCHEMY Jurnal Penelitian Kimia* 16(1), 25-37. doi: 10.20961/alchemy.16.1.35190.25-37.
- Xu, H., Wu, Y., Wang, J., Shang, X., and Jiang, X., 2013. Simultaneous Preconcentration of Cadmium and Lead in Water Samples with Silica Gel and Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Journal of Environmental Sciences* 25(1), 45-49. doi: 10.1016/S1001-0742(14)60624-0.
- Yildiz, D., Kula, I., and Sahin, N., 2013. Preconcentration and Determination of Cd, Zn and Ni by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry by Using Microorganism *Streptomyces Albus* Immobilized on Sepiolite. *Eurasian Journal of Analytical Chemistry* 8(3), 112-122.