

# OPTIMASI DIGESTI ASAM PADA ANALISIS MERKURI (Hg) DALAM SEDIMEN DENGAN MENGGUNAKAN TEKNIK VAPOR GENERATION ACCESSORY-ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETER (VGA-AAS)

VINA AMALIA<sup>1\*</sup>, AYU NOVI RIANTY<sup>1</sup>, YUSUF ROHMATULLOH<sup>1</sup>, DAN EKO PRABOWO HADISANTOSO<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Jurusan Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, UIN Sunan Gunung Djati Bandung,  
Jl. A.H. Nasution No. 105 Cibiru, Bandung

\*alamat email korespondensi: vinaamalia@uinsgd.ac.id

Informasi Artikel	Abstrak/Abstract
<p>Riwayat Naskah : Diterima pada 02 Februari 2020 Diterima setelah direvisi pada 27 Desember 2020 Diterbitkan pada 31 Desember 2020</p> <p>Kata Kunci: optimasi; digesti; Hg; sedimen; VGA- AAS</p> <p>Keywords: optimization; digestion; Hg; sediment, VGA-AAS.</p>	<p>Kadar logam Hg di lingkungan perairan berada pada konsentrasi rendah, yaitu kisaran satuan <math>\mu\text{g/L}</math>. Dengan konsentrasi yang rendah tersebut, maka diperlukan tahapan analisis yang sesuai untuk memaksimalkan hasil analisis. Tahapan analisis logam ini termasuk di dalamnya adalah proses digesti. Digesti adalah proses perombakkan matriks sampel dari senyawa-senyawa yang berbentuk logam organik menjadi logam anorganik yang bebas dengan menggunakan asam kuat baik tunggal maupun campuran. Digesti merupakan tahapan paling penting dalam analisis logam, karena dapat mempengaruhi konsentrasi logam yang akan teranalisis. Digesti ini dipengaruhi oleh reagen, suhu dan waktu. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan kondisi digesti terbaik berdasarkan penggunaan reagen, suhu dan waktu digesti dalam sampel sedimen. Sampling dilakukan di Sungai Cikijing Desa Cimanggung pada koordinat 6,9567 °LU; 107,8207 °BT. Sedimen yang digunakan, didestruksi dengan tiga reagen berbeda, yaitu asam nitrat, akuaregia, serta campuran asam nitrat dan hidrogen peroksida. Variasi suhu yang digunakan adalah 25, 60, 85, dan 100 °C. Untuk variasi waktu yaitu 24, 48, 72, 96, dan 120 menit. Kadar Hg dalam sedimen diuji menggunakan instrumen VGA-AAS. Berdasarkan hasil analisis, digesti dengan reagen akuaregia pada suhu 100 °C selama 120 menit memberikan hasil tertinggi dengan kadar Hg sebesar 0,4722 <math>\mu\text{g/g}</math>. Dengan linearitas (<math>R^2</math>) sebesar 0,9990, akurasi sebesar 60,55%, presisi sebesar 0,333%, batas deteksi (LOD) sebesar 0,8622 dan batas kuantisasi (LOQ) sebesar 2,8745 yang menyatakan bahwa metode ini dapat diterima (valid).</p> <p><i>Hg content in the aquatic environment is at low concentrations, which is the range of <math>\mu\text{g/L}</math>. With such a low concentration, it is necessary to have an appropriate analysis step to maximize the result. This metal analysis step includes the digestion process. Digestion is the process of changing the sample matrix of compounds in the form of organic metals into free inorganic metals using strong acids either single or mixed. It is the most important step in the metal analysis because it can affect the concentration of metals that will be analyzed. This digestion is affected by reagents, temperature, and time. This study aims to determine the best digestion conditions based on the use of reagents, temperature, and time of digestion in sediment samples. Sampling was carried out in the Cikijing River in the Cimanggung Village at coordinates 6,9567 oNL; 107,8207 oEL. The sediment used was decomposed with three different reagents, they are nitric acid, aquaregia, and a mixture of nitric acid and hydrogen peroxide. The temperature variations used are 25, 60, 85, and 100 °C. And for time variations are 24, 48, 72, 96, and 120 minutes. Hg levels in sediments were tested using a VGA-AAS instrument. Based on the analysis results, digestion with aquaregia at 100 °C for 120 minutes gave the highest results with Hg levels of 0,4722 <math>\mu\text{g/g}</math>. With linearity (<math>R^2</math>) of 0,9990, accuracy of 60,55%, precision of 0,333%, detection limit (LOD) of 0,8622 and limit of quantization (LOQ) of 2,8745 which states that this method is acceptable (valid).</i></p>

## PENDAHULUAN

Keberadaan logam berat yang melebihi ambang batas di lingkungan memang menjadi suatu masalah yang merugikan. Pada kasus tertentu bahkan dalam konsentrasi yang rendah, beberapa logam berat dengan toksisitas tinggi dapat mempengaruhi kehidupan makhluk hidup khususnya bagi kehidupan akuatik salah satunya

dikarenakan oleh logam merkuri (Hg). Hal ini dikarenakan banyaknya aktivitas manusia yang menghasilkan merkuri sebagai limbahnya seperti pertambangan emas dan kegiatan industri. Sumber alami terbesar merkuri di lingkungan adalah proses *degassing* kerak bumi, emisi dari gunung berapi, erosi atau pencucian dari deposit cinnabar (HgS), dan penguapan dari badan air alami [1].

Seperti yang telah diketahui, merkuri di lingkungan dapat berada dalam air [2], sedimen [3], partikulat udara [4], rambut [5] [6], darah [7], urin [5], dan biota laut [8]. Merkuri sebagai logam berat memiliki sifat yang stabil dan merupakan pencemar lingkungan yang presisten terhadap lingkungan perairan. Dalam sedimen, merkuri menunjukkan kadar yang lebih tinggi dibanding dalam air, karena dalam sedimen terjadi akumulasi logam berat yang menyebabkan penumpukan di dasar perairan atau sedimentasi [2]. Oleh karena itu, penelitian ini dilakukan terhadap sampel sedimen. Berdasarkan hasil penelitian, bahwa sedimen yang terdapat di Sungai Cikijing memiliki kadar merkuri yang cukup tinggi, sehingga sampling dilakukan di daerah tersebut [3].

Penentuan kadar merkuri dalam sampel sedimen ini tentunya mengharuskan perlakuan digesti yang biasanya menggunakan pelarut asam. Pada sistem terbuka, digesti dengan asam terkonsentrasi pada suhu tinggi menyebabkan banyak kehilangan senyawa (organo) merkuri, sedangkan digesti pada suhu ruang memberikan oksidasi tak sempurna dari matriks sampel [9]. Digesti sampel yang mengandung Hg dapat dilakukan dengan berbagai cara diantaranya, destruksi kering [6], digesti dengan microwave menggunakan asam dan basa [10] [11] dan digesti asam menggunakan metode reflus [12], baik dengan perlakuan terlebih dahulu pada sampel sebelum seperti pengeringan maupun tidak [13]. Penggunaan digesti asam menggunakan metode reflus dalam penentuan unsur-unsur yang bersifat volatil merupakan salah satu prosedur yang relatif ekonomis [13]. Digesti asam banyak digunakan untuk mendestruksi sampel Hg dan memberikan hasil yang sangat baik [14]. Untuk menghindari banyaknya merkuri yang hilang dan terbentuknya oksidasi yang sempurna maka diperlukan optimasi kondisi digesti seperti yang telah dilaporkan oleh Elisabeth Mohammed *et al.* (2017) bahwa merkuri dalam jaringan otot ikan hiu paling optimum dilakukan menggunakan reagen  $\text{HNO}_3$  pada suhu  $85\text{ }^\circ\text{C}$  selama 120 menit [15]. Optimasi serupa dilakukan dengan menggunakan sampel sedimen.

Optimasi dilakukan dengan beberapa variabel diantaranya reagen asam untuk digesti, suhu digesti serta waktu atau lamanya proses digesti. Berdasarkan kemampuan oksidasinya, reagen digesti yang biasa digunakan adalah asam-asam kuat seperti  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ , dan  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Banyak campuran asam yang biasa digunakan untuk digesti sampel tanah, seperti  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3/\text{HCl}$ , seringkali untuk meningkatkan kemampuan oksidasi reagen ditambahkan dengan oksidator kuat seperti  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ , dan  $\text{H}_2\text{O}_2$ , karena digesti dengan

hanya satu asam telah menunjukkan % *recovery* yang tidak sempurna [9]. Selain penggunaan asam, destruksi sampel sedimen bisa juga menggunakan tiourea [16]. Pada penelitian ini reagen yang digunakan adalah  $\text{HNO}_3$ , aqua regia, dan campuran  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2$ . Asam nitrat ( $\text{HNO}_3$ ) yang dibuat campuran dengan hidrogen klorida ( $\text{HCl}$ ) dengan perbandingan 1:3 atau yang biasa disebut aqua regia/ air raja menghasilkan senyawa nitrosil klorida dan klorin yang merupakan oksidator kuat. Selain asam, tingginya suhu akan meningkatkan energi kinetik ( $E_k$ ) rata-rata sehingga meningkatkan tumbukan antara asam dengan sampel. Suhu digesti yang digunakan ditentukan melalui titik didih asam dan volatilitas analit, dimana titik didih dari asam nitrat adalah  $120\text{ }^\circ\text{C}$ , aquaregia  $108\text{ }^\circ\text{C}$ , dan campuran asam nitrat dan hidrogen peroksida perbandingan 1:1 adalah  $85\text{ }^\circ\text{C}$ . Fungsi dari waktu digesti adalah untuk mengontrol lama penguraian matriks sampel oleh agen pengoksidasi. Dimana semakin lama proses penguraian akan meningkatkan proses eksotermis yang berpengaruh terhadap proses pelarutan logam dan matriks sampel [15].

Optimasi kondisi digesti yang dilakukan terhadap sampel akan mempengaruhi kadar dari logam yang akan ditentukan. Pengukuran kadar logam biasanya menggunakan instrumen *Flame-Atomic Absorption Spectrophotometer* (F-AAS) dengan limit deteksi mencapai satuan mg/L. Namun, untuk logam Hg karena memiliki sifat yang mudah menguap menyebabkan pengukuran menggunakan instrumen F-AAS menjadi kurang teliti karena lebih banyak Hg yang terkondensasi bersama sisa buangan, yaitu sekitar 90%. Untuk itu, diperlukan instrumen yang lebih sensitif dengan limit deteksi yang lebih tinggi agar dapat mengukur kadar Hg secara maksimal. Salah satunya dengan menggunakan teknik *Vapor Generation Accessory-Atomic Absorption Spectrophotometer* (VGA-AAS) yang merupakan modifikasi dari SSA. VGA-AAS ini memiliki sensitivitas yang lebih baik dibandingkan SSA dalam menentukan *trace elements*. Selain untuk penentuan Hg, instrumen ini dapat menganalisis logam lain seperti arsen (As) [17], antimoni (Sb), bismut (Bi), selenium (Se), telurium (Te), tin (Sn) [18]. Dalam sedimen sendiri teknik VGA-AAS ini dapat mengukur logam As, Bi, Cd, Ge, Hg, Pb, Sb, Se, Sn, dan Te [19].

Untuk mendukung data hasil analisis, diperlukan rangkaian validasi metode dalam analisis merkuri menggunakan instrumen VGA-AAS sehingga metode tersebut dapat diterima. Validasi metode ini akan menunjukkan apakah metode yang digunakan sudah tepat dan sesuai, selain itu validasi metode ini juga dapat menunjukkan kelayakan instrumen dalam

menganalisis. Kali ini parameter validasi metode yang digunakan yaitu linearitas, presisi, akurasi, limit deteksi dan limit kuantisasi.

Penelitian ini bertujuan untuk menentukan metode digesti yang optimum, efektif dan efisien untuk menganalisis merkuri dalam sampel sedimen Sungai Cikijing melalui beberapa variabel, yaitu jenis reagen, suhu dan waktu dengan sistem terbuka. Digesti menggunakan sistem terbuka memberikan kemudahan yaitu, alat-alatnya mudah didapat dan juga tidak perlu mengeluarkan biaya yang besar (*low cost*).

## EKSPERIMEN

### Material

Bahan yang digunakan adalah larutan standar Hg 1000 mg/L (Merck®), HNO<sub>3</sub> (ex belgia, 68%), HCl 37%, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ex Evonik, 50%), SnCl<sub>2</sub> (Merck ®), kertas saring whatman 42, gas argon, dan akua DM.

### Instrumentasi

Penimbangan menggunakan neraca analitik merk Mettler Toledo tipe ME204E, Analisis kadar merkuri menggunakan instrumen *Vapor Generation Accesory-AAS* merk *Agilent Technologies 200 series AA* dengan tipe 240FS AA (Agilent VGA 77 AA).

### Prosedur

Penelitian ini dilakukan dalam beberapa tahap, yaitu 1) Sampling sedimen, 2) Preparasi sampel, 3) Analisis merkuri dengan VGA-AAS, dan 4) Validasi metode.

### Sampling Sedimen

Sebelum penelitian, dilakukan survey lapangan (*Ground-check*) guna mengetahui kondisi dari lokasi yang akan dilakukan sampling. Lokasi sampling merupakan lokasi yang sama seperti yang dilakukan oleh Iin Inayati (2017) dimana metode penentuan titik sampling berdasarkan kepada SNI 6989.57:2008 yaitu dengan bantuan *Global Position System* (GPS).

Metode pengambilan sampel dilakukan berdasarkan prinsip *Simple Random Sampling* (SRS) dimana semua populasi memiliki peluang yang sama sebagai titik pengambilan sampel. Sedimen diambil menggunakan sekop agar lebih steril, kemudian dipindahkan ke dalam botol polietilena dan diberi label. Setelah itu masukkan sampel ke dalam kotak pendingin untuk dibawa ke laboratorium. Apabila sampel sedimen tidak akan

segera dianalisis, sampel disimpan di dalam lemari es dengan suhu -20 °C.

### Preparasi Sampel

Sampel sedimen dikeringkan di bawah sinar matahari. Setelah kering sempurna, kemudian ditimbang sebanyak 5 g. Sampel dimasukkan ke dalam labu leher dua, lalu ditambahkan dengan 50 mL HNO<sub>3</sub>. Campuran dipanaskan pada rentang suhu 25-100 °C dan dengan rentang waktu 24-120 menit. Selanjutnya sampel didinginkan dan disaring menggunakan kertas whatman 42. Labu dan kertas saring bekas penyaringan dibilas dengan akua DM. Filtrat yang diperoleh dimasukkan ke dalam labu ukur 50 mL, diencerkan dengan akua DM dan diberi label. Simpan di lemari es pada suhu 4 °C sampai akan dilakukan analisis. Ulangi proses preparasi sampel ini dengan mengganti reagen HNO<sub>3</sub> dengan menggunakan akuaregia dan HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1:1).

### Analisis Merkuri dalam Sampel

Larutan deret standar Hg, larutan pembawa HNO<sub>3</sub> 0,05 M dan agen pereduksi, yaitu larutan SnCl<sub>2</sub> 2% b/v disiapkan. Instrumen VGA-AAS dinyalakan dan dioptimalkan kondisinya. Larutan-larutan tersebut dihubungkan secara langsung ke perangkat VGA-AAS. Pengukuran standar Hg dilakukan pada panjang gelombang 253,73 nm. Setelah diperoleh hasil absorbansi kemudian diplotkan terhadap konsentrasi standar. Dari data tersebut maka diperoleh kurva kalibrasi dan persamaan garisnya ( $R^2 \geq 0,995$ ). Sampel yang telah didekstruksi tanpa pengenceran langsung dianalisis menggunakan instrumen VGA-AAS pada panjang gelombang 253,73 nm.

### Validasi Metode

#### Penentuan linearitas

Penentuan Lineaeritas pada dasarnya sama dengan pengukuran kurva kalibrasi dengan menggunakan larutan standar Hg yang telah didigesti menggunakan reagen, waktu dan suhu digesti optimum yang konsentrasinya berbeda, yaitu 1 blanko dan standar Hg dengan konsentrasi 5, 10, 20, 30, 40, dan 50 µg/L dengan pelarut HNO<sub>3</sub> 0,05 M. Masing-masing larutan diukur dengan VGA-AAS sesuai dengan petunjuk penggunaan instrumen, koefisien kolerasi ( $R^2$ ) yang memenuhi persyaratan yaitu  $\geq 0,995$ .

### Penentuan Batas Deteksi dan Batas Kuantisasi

Batas deteksi dan batas kuantisasi ditentukan dengan mengukur blanko. Absorbansi larutan blanko sebanyak 100,0 mL diukur menggunakan VGA-AAS sesuai dengan petunjuk pada instrumen. Larutan pengencer yaitu asam nitrat (HNO<sub>3</sub>) 0,05 M. Pengukuran diulangi sebanyak 7 kali dan berdasarkan pada kurva kalibrasi yang telah diukur sebelumnya, data yang akan didapatkan berupa konsentrasi blanko yang terbaca oleh instrumen.

### Penentuan akurasi

Metode yang digunakan untuk penentuan akurasi yaitu metode temu balik (*recovery*) menggunakan larutan sampel yang telah diketahui konsentrasi Hg sebanyak 10 mL dan ditambahkan larutan standar Hg 10 µg/L sebanyak 10 mL kemudian diukur dengan VGA-AAS sesuai dengan petunjuk penggunaan instrumen. Perhitungan pada persen temu balik (% *recovery*, % *R*) berdasarkan rumus:

$$\% R = \frac{A-B}{C} \times 100\%$$

Dengan

- A: Konsentrasi sampel + larutan baku yang diperoleh dari pengukuran
- B: Konsentrasi sampel sebenarnya
- C: Konsentrasi larutan baku yang ditambahkan

### Penentuan presisi

Presisi pada instrumen ditentukan dengan mengukur respon instrumen pada sampel yang telah diketahui konsentrasinya atau dapat menggunakan larutan standar. Penentuan presisi dilakukan dengan mengukur larutan standar dengan VGA-AAS sesuai dengan petunjuk penggunaan instrumen. Pengukuran dilakukan sebanyak 5 kali untuk menentukan konsentrasi yang terbaca berdasarkan pada kurva kalibrasi dari deret standar.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Sampling Sedimen

Stabilitas Hg pada sedimen lebih dari 600 hari pada kondisi anaerob [20]. Proses sampling diawali dengan mengukur debit air sungai kemudian dilanjutkan dengan pengambilan sampel. Dari hasil pengukuran diperoleh bahwa debit air sungai di titik sampling adalah 0,175 m<sup>3</sup>/detik. Hasil tersebut lebih besar dibandingkan pengukuran debit yang dilakukan pada penelitian

sebelumnya yang hanya berkisar 0,027-0,034 m<sup>3</sup>/detik sehingga membuat konsentrasi logam Hg juga menjadi tinggi. Dilihat dari konsentrasi merkuri yang diperoleh, menunjukkan bahwa dengan arus sungai yang cepat akan menurunkan konsentrasi Hg dalam sampel sedimen. Hal ini karena, apabila aliran air semakin deras dan dengan volume yang banyak, maka akan semakin mudah sedimen terbawa arus (terjadi pengadukkan). Artinya logam-logam yang terdapat dalam sedimen juga akan ikut terbawa arus. Sedangkan apabila aliran air kecil dan sedikit, maka sedimen akan tertahan lebih lama di suatu titik.

Sampel sedimen diambil menggunakan sekop, lalu dimasukkan ke dalam kantung polipropilen. Penggunaan kantung polipropilen ini dikarenakan polipropilen merupakan polimer yang kerapatannya tinggi sehingga sifatnya lebih resisten terhadap panas dan bahan kimia. Sebagai langkah pengawetan, sampel sedimen yang telah didapatkan kemudian disimpan di kotak pendingin selama perjalanan agar sampel tetap segar dan mencegah dari menguapnya komponen yang akan dianalisis.

Sampel yang akan dianalisis kemudian dikeringkan di bawah sinar matahari. Suhu yang diberikan oleh sinar matahari langsung tidak terlalu tinggi tapi hasil pengeringannya lebih baik daripada dengan menggunakan oven. Pengeringan secara alami oleh panas matahari ini dapat digunakan untuk jumlah sampel yang banyak yang membutuhkan area lebih besar dari oven. Pengeringan dilakukan selama 2-3 hari untuk memperoleh sampel yang kering sempurna. Untuk mempermudah analisis, sampel sedimen yang telah kering dihaluskan menggunakan lumpang dan alu sehingga bentuk sedimen yang asalnya bongkahan-bongkahan menjadi lebih halus. Hal ini akan mempermudah dalam proses penimbangan dan proses digesti karena luas permukaannya akan semakin besar.

### Pengaruh Reagen Terhadap Proses Digesti

Penentuan reagen optimum ini dilakukan dengan sampel yang sama, waktu dan suhu yang sama, yaitu pada 85 °C selama 48 menit. Berikut adalah hasil analisis dengan VGA-AAS terhadap ketiga sampel yang didigesti menggunakan pelarut yang berbeda, ditunjukkan oleh **Tabel 1**.

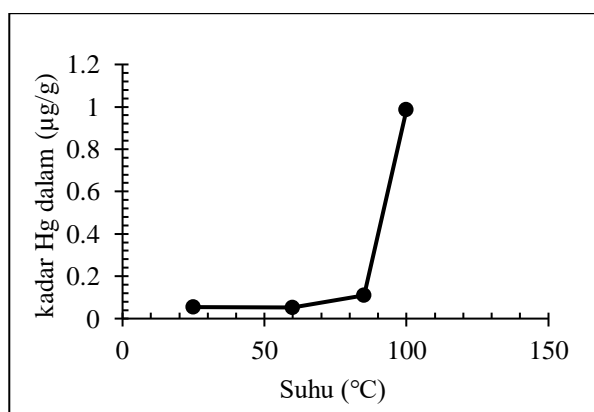
**Tabel 1.** Pengaruh Reagen Digesti

No.	Reagen	Kadar (µg/g)
1	Asam nitrat	0
2	Akua regia	0,0324
3	HNO <sub>3</sub> : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,0132

Dari tabel tersebut dapat diketahui bahwa digesti asam sampel sedimen dengan menggunakan akua regia lebih besar dibandingkan reagen yang lain. Kadar Hg dalam sedimen dari digesti dengan akua regia adalah  $0,0324 \mu\text{g/g}$ , dengan asam nitrat sebesar  $0 \mu\text{g/g}$ , dan dengan reagen  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2$  sebesar  $0,0132 \mu\text{g/g}$ . Hal ini menandakan bahwa kemampuan mengoksidasi dari reagen akua regia lebih kuat dibanding reagen lainnya, dan lebih sesuai dengan sampel sedimen yang memiliki banyak matriks di dalamnya yang tidak hanya logam merkuri. Dari hasil tersebut menunjukkan bahwa akuaregia merupakan reagen digesti paling baik dan juga sesuai berdasarkan penelitian yang telah dilaporkan, yang menyatakan bahwa reagen akuaregia memiliki nilai % *recovery* yang tinggi untuk analisis sedimen dibanding reagen yang lain [21] [22]. Digesti dengan asam nitrat memberikan hasil terendah untuk penentuan merkuri. Hal ini karena reagen tunggal (asam nitrat) memberikan oksidasi tak sempurna dan *recovery* yang rendah. Untuk campuran  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2$  menghasilkan kadar Hg yang lebih rendah dari akuaregia karena  $\text{H}_2\text{O}_2$  sendiri bersifat tidak stabil bahkan pada suhu ruang sehingga terurai menjadi  $\text{H}_2$  dan  $\text{O}_2$  yang mengakibatkan proses oksidasi kurang sempurna. Namun hal itu bukan berarti menutup kemungkinan tidak ada reagen alternatif untuk digesti asam. Reagen  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2$  dan asam nitrat dapat pula dijadikan reagen alternatif untuk digesti asam.

### Pengaruh Suhu Terhadap Proses Digesti

Selain dari reagen, efisiensi digesti juga dipengaruhi oleh suhu digesti. Karena, kenaikan suhu akan meningkatkan energi kinetik ( $E_k$ ) rata-rata sehingga meningkatkan peristiwa tumbukan antara asam dengan sampel seperti yang ditunjukkan **Gambar 1**.

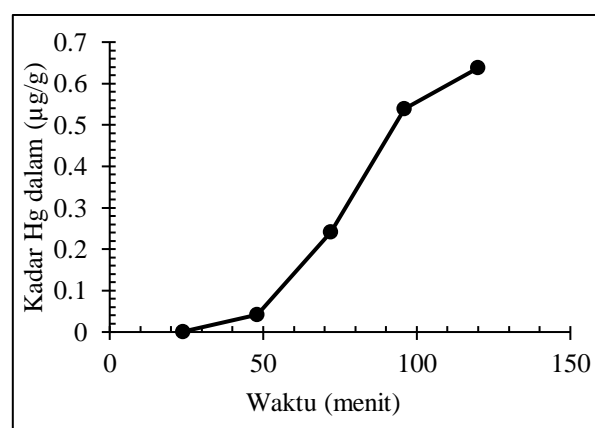


**Gambar 1.** Grafik Pengaruh Suhu Digesti

Grafik tersebut menunjukkan bahwa kadar merkuri dengan penggunaan reagen akua regia pada suhu ruang  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  yaitu sebesar  $0,0547 \mu\text{g/g}$ , pada suhu  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  tidak jauh berbeda namun turun menjadi  $0,0525 \mu\text{g/g}$ , pada suhu  $85 \text{ }^\circ\text{C}$  naik cukup tinggi yaitu sebesar  $0,11 \mu\text{g/g}$  dan pada  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  memberikan hasil tertinggi dengan kadar Hg sebesar  $0,9859 \mu\text{g/g}$ . Hal ini membuktikan bahwa peningkatan suhu digesti akan meningkatkan kadar logam Hg. Seiring dengan meningkatnya suhu maka peristiwa tumbukan antara reagen dan sampel akan sering terjadi sehingga lebih banyak sampel sedimen yang terdestruksi, banyak terjadi perombakan matriks sampel menjadi matriks-matriks tertentu. Sampel anorganik seperti sedimen mungkin juga mengandung material organik dalam jumlah cukup besar yang juga dapat larut dengan perlakuan asam. Karena pada dasarnya proses destruksi adalah proses pemecahan senyawa menjadi unsur-unsurnya sehingga menjadi dapat dianalisis, serta perombakan dari senyawa bentuk organik logam menjadi bentuk logam-logam anorganik.

### Pengaruh Waktu Terhadap Proses Digesti

Selain suhu digesti, lamanya proses digesti menjadi salah satu yang berpengaruh terhadap hasil analisis. Waktu digesti ini berperan dalam mengontrol lama penguraian matriks oleh agen pengoksidasi. Berikut ini adalah grafik pengaruh waktu terhadap kadar merkuri yang ditunjukkan oleh **Gambar 2**.



**Gambar 2.** Grafik Pengaruh Waktu Digesti

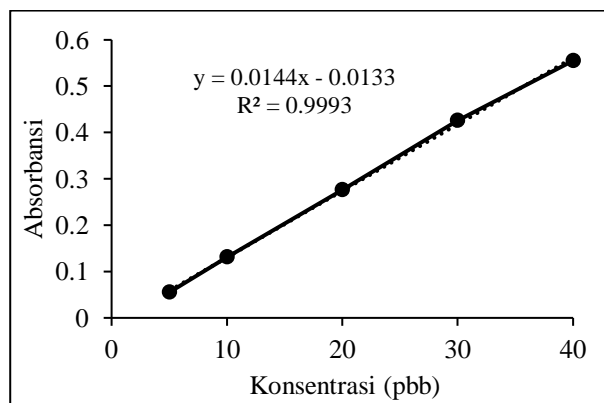
Dari grafik tersebut dapat diketahui bahwa waktu digesti selama 120 menit memberikan hasil tertinggi dengan kadar Hg sebesar  $0,4722 \mu\text{g/g}$ . Sementara itu selama 24 menit digesti kadar Hg yang diperoleh sebesar  $1,7 \times 10^{-3} \mu\text{g/g}$ , pada 48 menit digesti memperoleh kadar  $0,0313 \mu\text{g/g}$ , pada 72 menit sebesar  $0,1798 \mu\text{g/g}$ , dan pada 96 menit sebesar  $0,4 \mu\text{g/g}$ . Semakin lama proses penguraian matriks oleh agen pengoksidasi maka akan

meningkatkan proses eksotermik yang akan berpengaruh pada proses pelarutan logam dari matriks sampel. Pada bagian eksperimen ini harus menggunakan referensi jika metode yang digunakan menggunakan metode yang telah dilakukan orang lain. Berilah keterangan jika metode itu telah dimodifikasi.

### Validasi Metode

Dari persamaan garis pada **Gambar 3** menunjukkan bahwa koefisien determinasi ( $R^2$ ) yaitu 0,9995 yang lebih besar dari 0,995 dan mendekati 1 sehingga nilai ini sesuai dengan syarat keberterimaan uji linearitas.

Selain itu, nilai batas deteksi (LoD) yang diperoleh adalah sebesar 0,8662  $\mu\text{g/L}$ . Nilai batas deteksi menunjukkan jumlah terkecil analit yang masih dapat terukur oleh instrumen yakni oleh VGA-AAS. Jadi untuk analisis logam merkuri dengan VGA-AAS, batas konsentrasi terkecil yang dapat terbaca serapannya adalah sebesar 0,8662. Sedangkan nilai batas kuantisasi (LoQ) sebesar 2,8745  $\mu\text{g/L}$  yang berarti konsentrasi terendah analit yang terkuantisasi adalah sebesar 2,8745  $\mu\text{g/L}$ .



**Gambar 3.** Kurva Kalibrasi Standar Hg

Akurasi dapat diartikan sebagai kedekatan hasil analisis terhadap nilai sebenarnya atau seberapa jauh hasil menyimpang dari harga sebenarnya. Nilai *recovery* yang mendekati 100% menunjukkan bahwa metode tersebut memiliki ketepatan yang baik dalam menunjukkan tingkat kesesuaian dari suatu pengukuran yang sebanding dengan nilai sebenarnya. Hasil yang diperoleh dari persen perolehan kembali sebesar 60,55%. Nilai ini merupakan nilai yang cukup baik, karena memiliki akurasi yang baik dengan berada pada rentang 60-115% dengan jumlah analit yang digunakan berkisar antara 10-100  $\mu\text{g/L}$  [23].

Nilai presisi dikatakan baik jika nilai RSD  $\leq$  2%, akan tetapi nilai yang baik ini sangat fleksibel tergantung pada konsentrasi analit yang diperiksa,

jumlah sampel dan kondisi laboratorium. Dari penelitian dijumpai bahwa nilai RSD meningkat dengan menurunnya kadar analit yang dianalisis. Nilai RSD pada konsentrasi  $\mu\text{g/L}$  yaitu 32%.

Berdasarkan pengukuran, diperoleh nilai %RSD sebesar 0,333%. Hasil ini menunjukkan bahwa metode uji ketelitian yang baik karena memenuhi syarat nilai RSD yang diterima. Nilai presisi dapat memberikan informasi bahwa metode ini dapat digunakan sebagai metode tetap di laboratorium. Dari tabel di atas juga menunjukkan bahwa nilai %RSD lebih kecil dari %RSD<sub>Horwitz</sub>. Nilai %RSD menunjukkan bahwa metode yang digunakan dalam analisis Hg ini sudah presisi.

### SIMPULAN

Dari hasil penelitian ini dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut: Reagen, suhu, dan waktu digesti yang paling baik untuk analisis sampel Hg dalam sampel sedimen adalah dengan menggunakan reagen akuaregia pada suhu 100 °C selama 120 menit. Analisis Hg dalam sampel sedimen yang didigesti pada kondisi optimum dengan VGA-AAS memberikan linearitas ( $R^2$ ) sebesar 0,9993, akurasi sebesar 60,55%, presisi yang dinyatakan sebagai %RSD > %RSD<sub>Horwitz</sub> sebesar 0,333%, batas deteksi 0,8662 dan batas kuantisasi 2,8745, sehingga metode ini valid untuk dilakukan.

### UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih kepada pimpinan Jurusan Kimia dan pimpinan Fakultas Sains dan Teknologi UIN Sunan Gunung Djati Bandung, yang telah memberikan izin dan memfasilitasi sarana prasarana selama penelitian berlangsung.

### REFERENSI

- [1] J.M. Neff, "Mercury in the Ocean," *Bioaccumulation in Marine Organisms*, pp. 103-130, 2002.
- [2] Y. Sudiyani, Ardeniswan, dan D. Rahayuningwulan, "Determinasi Arsen (As) dan Merkuri (Hg) Dalam Air dan Sedimen di Kolam Bekas Tambang Timah (Air Kolong) di Propinsi Bangka-Belitung", *Ecolab*, vol. 5 No.2, pp. 55-67, 2011.
- [3] I. Inayati, "Analisis Raksa Pada Sedimen di Kawasan Sungai Cikijing dengan Menggunakan Teknik Vapor Generation Accessory-Atomic Absorption Spectrophotometer (VGA-AAS)", *Skripsi Jurusan Kimia Fakultas Sains dan Teknologi UIN Sunan Gunung Djati*, Bandung, 2017.

- [4] M. Beldowska, D. Saniewska, K. Gębka, U. Kwasigroch, E. Korejwo, Kobos, Justyna, "Simple screening technique for determination of adsorbed and absorbed mercury in particulate matter in atmospheric and aquatic environment", *Talanta*, vol. 182, pp. 340-347, 2018.
- [5] F. Zaharani, Salami, I.R.S. Salami, "Kandungan Merkuri Pada Urin dan Rambut Sebagai Indikasi Paparan Merkuri Terhadap Pekerja Tambang Emas Tanpa Izin (PETI) di Desa Pasar Terusan Kecamatan Muara Bulian Kabupaten Batanghari - Jambi", *Jurnal Teknik Lingkungan*, vol. 21 No.2, pp. 169-179, 2015.
- [6] M.L. Astolfi, C. Protano, E. Marconi, D. Piamonti, L. Massimi, M. Brunori, M.Vitali, and S. Canepari, "Simple and rapid method for the determination of mercury in human hair by cold vapour generation atomic fluorescence spectrometry", *Microchemical Journal*, vol. 150, pp. 2-11, 2019.
- [7] K.L. Andina and A. Primanadini, "Analisis Merkuri (Hg) Dalam Darah Pada Penambang Emas Tradisional di Desa Pumpung Kecamatan Cempaka Kota Banjarbaru 2017", *TESIS AAK Borneo Lestari, Banjarbaru*, 2017.
- [8] F.M. Billah, "Analisis kandungan raksa (Hg) pada ikan baronang (*Siganus calaniculatus*) di Muara Angke", *Skripsi Jurusan Kimia Fakultas Sains dan Teknologi UIN Sunan Gunung Djati*, Bandung, 2018.
- [9] W.V. Delft, G. Vos, "Comparison of Digestion Procedures For The Determination of Mercury In Soils By cold-Vapour Atomic Absorption Spectrometry", *Analytica Chimica Acta*, vol. 209, pp. 147-156, 1988.
- [10] M.J. Morenoa, M.A. Lomincharb, M.J. Sierrab, R. Millánb, and R.C.R.M. Doimeadiosa, "Fast method for the simultaneous determination of monomethylmercury and inorganic mercury in rice and aquatic plants", *Talanta*, vol. 176, pp. 102-107, 2018.
- [11] A.B. Shabestari, B.A. Adergani, M. Shekarchi, and S.M. Mostafavi, "Development of Environmental Analysis for Determination of Total Mercury in Fish Oil Pearls by Microwave Closed Vessels Digestion Coupled with ICP-OES", *Ekoloji*, vol. 27, no. 106, pp. 1935-1943, 2018.
- [12] D.L. França da Silva, M.A. Pitta da Costaa, L.O.B. Silva, and W.N. Lopes dos Santosa, "Simultaneous determination of mercury and selenium in fish by CVG AFS", *Food Chemistry*, vol. 273, pp. 24-30, 2019.
- [13] I. Joseph, H.M Maina, P.A. Isah, and J.E. Eneche, "Comparative Analysis of Some Digestion Methods Used in the Determination of Metals in Soil and Sediments", *Chemical Science International Journal*, vol. 19 (4), pp. 1-4, 2017.
- [14] A. Saadatzadeh, S. Afzalan, R. Zadehdabagh, L. Tishezan, N. Najafi, M. Seyedtabib, and S.M.A. Noori, "Determination of heavy metals (lead, cadmium, arsenic, and mercury) in authorized and unauthorized cosmetics", *Cutaneous and Ocular Toxicology*, vol. 38, pp. 1-5, 2019.
- [15] E. Mohammed, T. Mohammed, and A. Mohammed, "Optimization of acid digestion for the determination of Hg, As, Se, Sb, Pb and Cd in Fish Muscle Tissue", *MethodsX*, Vol. 4, pp. 513-523, 2017.
- [16] D.J. Leao, M.S. Junior, J.B.S. Junior, D.A.F. de Oliveira, A.F.S. de Queirozd, and S.L.C. Ferreira, "Ultrasound assisted extraction for the determination of mercury in sediment samples employing cold vapour atomic absorption spectrometry", *Analytical Methods*, vol. 8, pp. 6554-6559, 2016.
- [17] J.R. Behari, Prakash, and Rajiv, "Determination of total arsenic content in water by atomic absorption spectroscopy (AAS) using vapour generation assembly (VGA)", *Chemosphere*, vol. 63, pp. 17 - 21, 2006.
- [18] Agilent Technologist, Agilent Vapor Generation Accessory VGA 77 and VGA 77p, Victoria, Australia: Agilent Technologist Australia (M) Pty Ltd, 2016.
- [19] D.L. Tsalev, "Vapor generation or electrothermal atomic absorption spectrophotometry?-Both!", *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 55, no. 7, pp. 917-933, 2000.
- [20] P. Liu, C.J. Ptacek, D.W. Blowes, Y.Z. Finfrock, and R.A. Gordon, "Stabilization of mercury in sediment by using biochars underreducing conditions," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 325, pp. 120-128, 2017.
- [21] S.M. Abegunde, A.O. Oyebanji, and O. Osibanjo, "Evaluation of Digestion

Procedures on Heavy Metals in Soil of a Dumpsite in Ibadan, South-western Nigeria", *Suan Sunandha Science and Technology Journal*, vol.5, no. 2, pp. 1-5, 2018.

- [22] A. Santoro, A. Held, T.P.J. Linsinger, A. Perez, and M. Ricci, "Comparison of total and aqua regia extractability of heavy metals in sewage sludge: The case study of a certified reference material," *Trend in Analytical Chemistry*, vol. 89, pp. 34-40, 2017.

- [23] Riyanto, *Validasi & Verifikasi Metode Uji*, Yogyakarta: deepublish, 2014