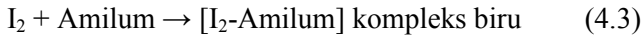
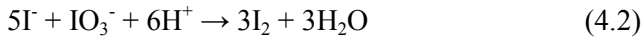


BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini mempelajari penentuan kadar merkuri berdasarkan penurunan absorbansi kompleks iodium-amilum secara *Flow Injection Analysis-Spektrofotometri* (FIA-Spektrofotometri). Prinsip dari penentuan kadar merkuri ini adalah sampel yang mengandung merkuri direaksikan dengan iodida (I^-) berlebih untuk membentuk kompleks tidak berwarna $[HgI_4]^{2-}$, kemudian iodida yang tersisa dioksidasi oleh iodat (IO_3^-) membentuk iodium (I_2). Iodium dapat berikatan dengan amilum membentuk kompleks iodium-amilum berwarna biru yang serapannya dapat terukur pada panjang gelombang 618 nm. Keberadaan merkuri(II) akan menyebabkan penurunan absorbansi kompleks iodium-amilum yang terukur. Reaksi yang terjadi ditunjukkan pada persamaan 4.1-4.3.



Kondisi pengukuran dilakukan pada kondisi optimum yang mengacu pada penelitian yang telah dilakukan Sulistyati [15], yaitu konsentrasi iodida 50 mg.L^{-1} , konsentrasi iodat 0.01 M dalam H_2SO_4 $0,01 \text{ M}$, indikator amilum $0,1\%$, volume sampel $250 \mu\text{L}$, kecepatan alir 5.4 mL/min , dan panjang *mixing coil* 100 cm . Penelitian ini difokuskan pada studi pengaruh anion asing (CN^- dan S^{2-}) dan validasi teknik FIA-Spektrofotometri terhadap penentuan kadar merkuri melalui % *recovery* dengan metode adisi standar yang diaplikasikan pada sampel limbah pertambangan emas.

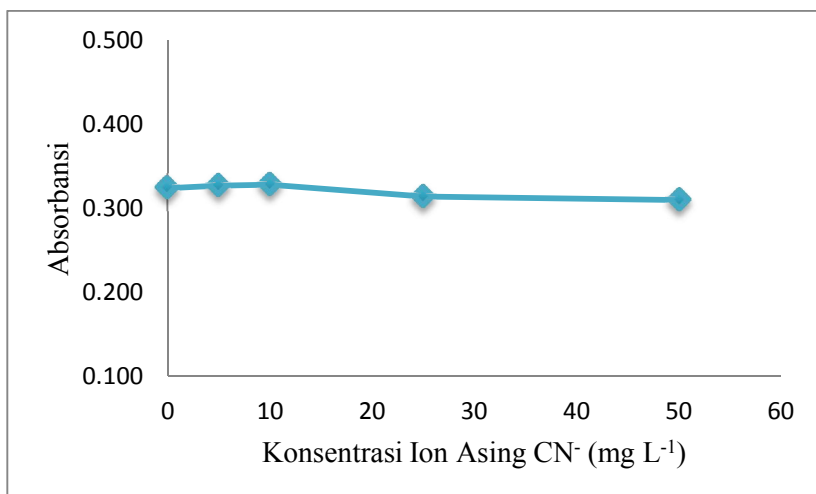
4.1 Uji Selektivitas Terhadap Anion Asing

Uji selektivitas dilakukan untuk mengetahui selektivitas teknik FIA-spektrofotometri terhadap pengaruh anion asing. Pada studi ini dilakukan penambahan anion asing yaitu CN^- dan S^{2-} yang didasarkan pada keberadaan anion asing dalam limbah pertambangan emas. Pada uji selektivitas terhadap pengaruh anion asing digunakan

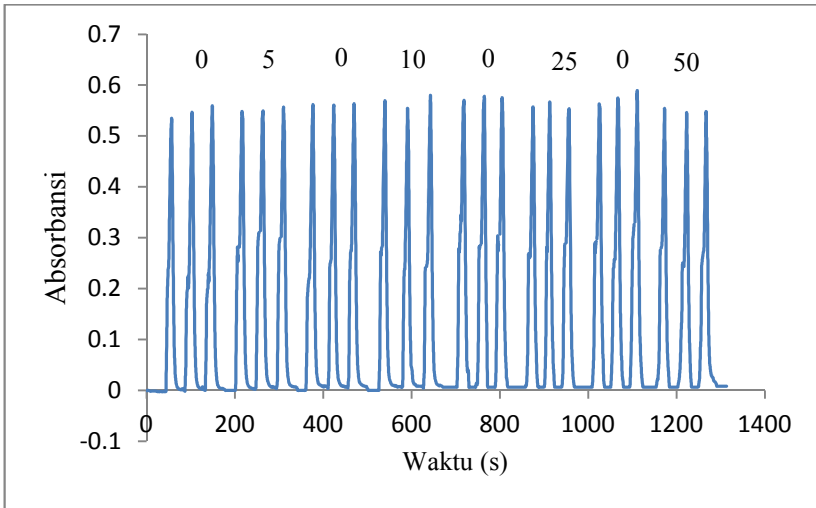
konsentrasi merkuri 5 mg.L^{-1} karena konsentrasi tersebut masuk pada rentang linieritas yang baik sehingga senyawa yang terbentuk dapat terukur dengan kesalahan yang kecil. Penentuan pengaruh anion asing pada pengukuran konsentrasi merkuri dilakukan dengan menambahkan masing-masing anion pengganggu CN^- dan S^{2-} dengan konsentrasi 5 mg.L^{-1} , 10 mg.L^{-1} , 25 mg.L^{-1} dan 50 mg.L^{-1} ke dalam larutan campuran merkuri dengan konsentrasi 5 mg.L^{-1} dan iodida 50 mg.L^{-1} .

4.1.1 Pengaruh anion CN^-

Pengaruh penambahan anion sianida (CN^-) dengan konsentrasi $5\text{-}50 \text{ mg.L}^{-1}$ terhadap absorbansi kompleks I_2 -amilum pada metode FIA-spektrofotometri ditunjukkan pada **Gambar 4.1** dengan profil FIA-gram pada **Gambar 4.2**. Berdasarkan kedua gambar tersebut dapat diketahui bahwa penambahan anion CN^- dengan variasi konsentrasi $5\text{-}50 \text{ mg.L}^{-1}$ tidak terlalu berpengaruh terhadap nilai absorbansi kompleks iodium-amilum yang terukur.



Gambar 4.1 Kurva hubungan pengaruh penambahan anion sianida (CN^-) terhadap Absorbansi Kompleks I_2 -amilum



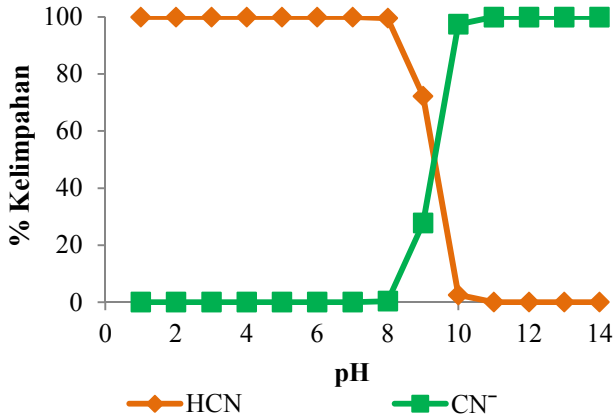
Gambar 4.2 Profil FIA-gram pengaruh anion sianida (CN^-) 0-50 mg.L^{-1} terhadap Absorbansi Kompleks I_2 -amilum

Secara umum, kompleks $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ memiliki konstanta ketidakstabilan (K_{inst}) yang lebih rendah dibandingkan dengan kompleks $[\text{HgI}_4]^{2-}$ sesuai dengan reaksi 4.6 dan 4.7, dengan kata lain Hg^{2+} akan cenderung memilih berikatan dengan CN^- dibandingkan dengan I^- .



Namun berdasarkan literatur, Ringbom [52] mengemukakan bahwa pada kondisi asam (pH 1) konstanta ketidakstabilan kompleks $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ meningkat drastis menjadi $2,2 \cdot 10^{-1}$. Hal ini karena pada kondisi asam anion CN^- mudah mengikat H^+ membentuk molekul HCN yang mudah menguap sesuai dengan reaksi 4.8. Sehingga Hg^{2+} berikatan dengan I^- membentuk kompleks $[\text{HgI}_4]^{2-}$ tanpa adanya gangguan dari anion CN^- . Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan Cahyani [51], kurva distribusi sianida dan asam sianida pada berbagai pH ditunjukkan pada **Gambar 4.3**.





Gambar 4.3 Kurva distribusi sianida dan asam sianida pada berbagai pH.

Sumber: Cahyani, (2016)

Untuk lebih meyakinkan bahwa anion CN^- dengan konsentrasi $0\text{-}50 \text{ mg.L}^{-1}$ tidak memberikan pengaruh terhadap penentuan konsentrasi merkuri, dilakukan perhitungan % *recovery* dan uji-t yang mengacu pada hasil konsentrasi merkuri yang terukur pada **Tabel 4.1**.

Tabel 4.1 Pengaruh anion CN^- terhadap penentuan konsentrasi merkuri*

Hg^{2+} (mg.L^{-1})	CN^- (mg.L^{-1})	Absorbansi rata-rata	Konsentrasi terukur (mg.L^{-1})	% <i>recovery</i>
5	0	0,324	4,809	-
5	5	0,327	4,635	92,7
5	10	0,328	4,584	91,7
5	25	0,314	5,476	109,5
5	50	0,310	5,770	115,4

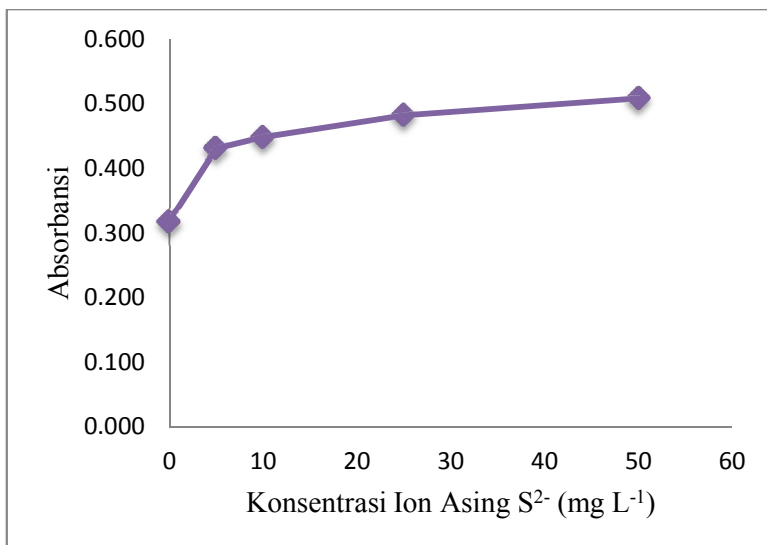
*rata-rata dari tiga ulangan

Berdasarkan data hasil pengukuran yang disajikan pada **Tabel 4.1** dapat diketahui bahwa uji selektivitas teknik FIA dengan

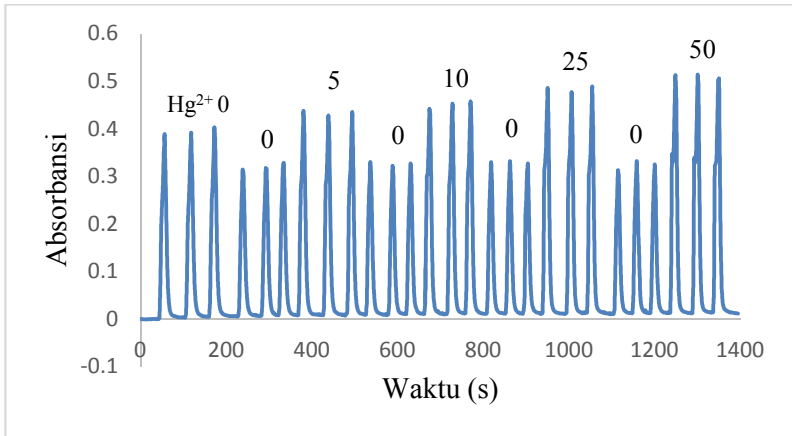
penambahan anion sianida (CN^-) 5 mg.L^{-1} hingga 50 mg.L^{-1} menunjukkan % *recovery* yang tinggi, yaitu pada rentang 92,7%-115,4%. Selain itu, hasil perhitungan uji-t pada konsentrasi merkuri yang terukur dengan $\alpha = 0,05$ menunjukkan bahwa t_{hitung} lebih kecil dibandingkan dengan t_{tabel} ($1.027 < 2.353$) yang berarti adanya anion sianida dengan konsentrasi 5-50 mg.L^{-1} tidak memberikan perbedaan yang nyata pada konsentrasi merkuri yang terukur.

4.1.2 Pengaruh anion S^{2-}

Pengaruh penambahan anion sulfida (S^{2-}) dengan konsentrasi 5-50 mg.L^{-1} terhadap absorbansi kompleks I_2 -amilum pada metode FIA-spektrofotometri ditunjukkan pada **Gambar 4.4** dengan profil FIA-gram pada **Gambar 4.5**. Berdasarkan kedua gambar tersebut memperlihatkan bahwa penambahan anion sulfida dengan variasi konsentrasi 5-50 mg.L^{-1} memberi berpengaruh terhadap peningkatan absorbansi kompleks Iodium-amilum. Semakin banyak konsentrasi anion S^{2-} yang ditambahkan, semakin tinggi pula nilai absorbansi yang terukur.



Gambar 4.4 Kurva hubungan pengaruh penambahan anion asing sulfida (S^{2-}) terhadap absorbansi kompleks I_2 -amilum



Gambar 4.5 Profil FIA-gram pengaruh anion asing Sulfida (S^{2-}) 0-50 $mg.L^{-1}$ terhadap absorbansi kompleks I_2 -amilum

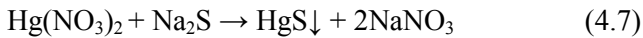
Penambahan anion S^{2-} 5-50 $mg.L^{-1}$, menyebabkan kenaikan absorbansi yang sangat tinggi hingga mencapai absorbansi Hg^{2+} dengan konsentrasi 0 $mg.L^{-1}$ sehingga konsentrasi merkuri yang terukur menjadi 0.0 $mg.L^{-1}$ dan diperoleh *recovery* 0.00%, sesuai pada **Tabel 4.2**.

Tabel 4.2 Pengaruh anion S^{2-} Terhadap Pengukuran Konsentrasi Merkuri*¹

Hg^{2+} ($mg.L^{-1}$)	Konsentrasi ($mg.L^{-1}$)	Absorbansi rata-rata* ²	Konsentrasi terukur ($mg.L^{-1}$)	% <i>recovery</i>
5	0	0,318	5,207	-
5	5	0,431	0,000	0,0
5	10	0,448	0,000	0,0
5	25	0,482	0,000	0,0
5	50	0,508	0,000	0,0

*¹rata-rata dari tiga ulangan *²absorbansi pada adisi S^{2-} 5-50 $mg.L^{-1}$ dianggap \approx absorbansi Hg^{2+} 0 $mg.L^{-1}$ (0,388)

Kenaikan absorbansi yang sangat tinggi dengan adanya anion sulfida memperlihatkan adanya reaksi antara Hg^{2+} dan S^{2-} membentuk endapan HgS yang sukar larut, sesuai dengan reaksi 4.7.



Adanya endapan HgS yang terbentuk dapat dibuktikan dengan mengalikan konsentrasi ion-ion Hg^{2+} dan S^{2-} (Q) dan membandingkannya dengan nilai Ksp (hasil kali konsentrasi ion-ion pada saat kesetimbangan). Bila $Q > K_{sp}$ maka terbentuk endapan HgS . Nilai Ksp HgS dapat dilihat pada persamaan 4.8.



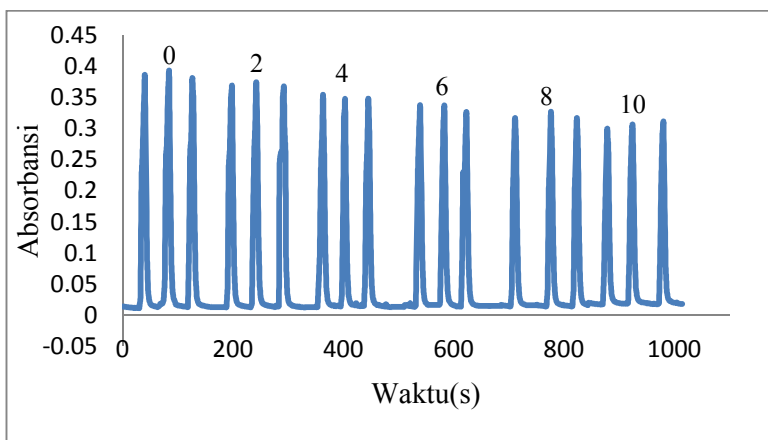
Hasil perhitungan pada konsentrasi Hg^{2+} dan S^{2-} 5 mg.L^{-1} menunjukkan bahwa hasil kali kelarutan (Q) HgS lebih besar dibandingkan dengan nilai Ksp nya ($3,88 \times 10^{-9} > 2 \times 10^{-52}$) sehingga pada konsentrasi anion sulfida 5 mg.L^{-1} endapan HgS sudah terbentuk. Untuk mengetahui apakah seluruh Hg^{2+} dalam larutan sampel mengendap sebagai HgS , dapat dihitung jumlah mol dari masing-masing anion (Hg^{2+}) dan (S^{2-}) pada konsentrasi dan volume larutan yang sama. Perhitungan dapat dilihat pada **Lampiran C.1**

Dari hasil perhitungan yang terdapat pada **Lampiran C.1** diketahui bahwa $5 \text{ mg.L}^{-1} \text{ S}^{2-}$ mengandung jumlah mol yang lebih banyak dibandingkan dengan jumlah mol pada $5 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Hg}^{2+}$, yaitu ($12,5 \cdot 10^{-4} \text{ mmol} > 2 \cdot 10^{-4} \text{ mmol}$). Hal ini menunjukkan seluruh Hg^{2+} dalam larutan sampel mengendap sebagai HgS . Dengan demikian penambahan anion sulfida dengan konsentrasi yang lebih tinggi tidak memberi pengaruh terhadap konsentrasi merkuri yang terukur karena absorbansi yang terukur hanyalah absorbansi dari Iodida 50 mg.L^{-1} pada larutan sampel.

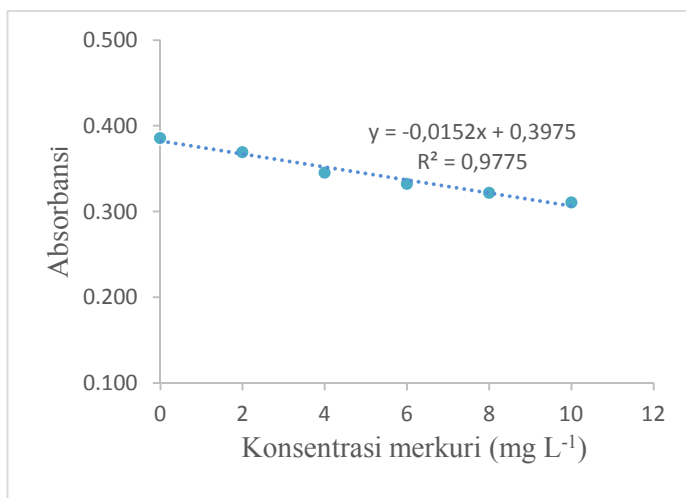
4.2 Uji Validitas Analisis Merkuri

Uji validasi dilakukan untuk mengetahui apakah metode analisis FIA-Spektrofotometri yang dikembangkan dapat diterima sebagai metode pengukuran yang akurat atau tidak melalui perhitungan *recovery*. Pada analisis merkuri menggunakan metode FIA-Spektrofotometri, dilakukan pengukuran larutan standar merkuri terlebih dahulu untuk menghasilkan kurva baku dengan persamaan

linier $y = -0,0152x + 0,3975$ dengan koefisien korelasi sebesar $R^2 = 0,9775$. Y merupakan nilai absorbansi atau serapan yang terukur dan x merupakan nilai konsentrasi.



Gambar 4.6 Profil FIA-gram hubungan konsentrasi Hg^{2+} ($mg.L^{-1}$) terhadap absorbansi kompleks I_2 -amilum



Gambar 4.7 Kurva hubungan konsentrasi Hg^{2+} terhadap absorbansi kompleks I_2 -amilum

Uji validitas metode FIA-Spektrofotometri dilakukan dengan menggunakan dua jenis sampel yaitu sampel sintetis dan sampel alami yang berasal dari limbah pertambangan emas. Pada pengukuran sampel sintetis, variasi konsentrasi sampel yang diuji adalah 3 mg.L⁻¹, 5 mg.L⁻¹, dan 7 mg.L⁻¹. Dipilihnya rentang konsentrasi tersebut karena masih dalam rentang linieritas. Hasil pengukuran sampel sintetis menggunakan FIA-spektrofotometri dengan metode adisi standar ditunjukkan pada **Tabel 4.3**

Tabel 4.3 Hasil Pengukuran Sampel Sintetis*

Konsentrasi Merkuri (mg.L ⁻¹)	Absorbansi	Konsentrasi terukur (mg.L ⁻¹)	% <i>recovery</i>
3	0,349	3,178 ± 0,11	105,9
5	0,309	5,796 ± 0,42	115,9
7	0,290	7,053 ± 0,76	100,7
% <i>recovery</i> rata-rata			107,5

*rata-rata dari tiga ulangan

Dari pengujian sampel sintetis secara FIA-spektrofotometri dengan konsentrasi merkuri 3, 5 dan 7 mg.L⁻¹ didapatkan nilai absorbansi berturut-turut 0,349; 0,309 dan 0,290 dengan % *recovery* sebesar 105,9%; 115,9% dan 107,5% sehingga diperoleh % *recovery* rata-rata 107,5%.

Penentuan merkuri pada sampel alami diaplikasikan pada tiga sampel limbah pertambangan emas yang merupakan limbah cair, tanah dan sedimen. Jika sampel tersebut memiliki kadar merkuri yang terlalu besar, maka dilakukan pengenceran menggunakan HNO₃ 0,1 M agar konsentrasinya berada pada rentang linieritas 0-10 mg.L⁻¹. Uji validas dilakukan dengan melakukan pengukuran sampel alami tanpa dan dengan penambahan larutan merkuri standar 2,4 dan 6 mg.L⁻¹. Hasil Pengukuran sampel alami ditunjukkan pada **Tabel 4.4-4.6**

Tabel 4.4 Hasil Pengukuran Sampel Limbah Cair*

Sampel	Absorbansi	Konsentrasi terukur (mg.L ⁻¹)	% recovery
Limbah cair tanpa adisi	0,328	4,583 ± 0,39	-
Adisi Hg ²⁺ 2 mg.L ⁻¹	0,303	6,236 ± 1,14	82,6
Adisi Hg ²⁺ 4 mg.L ⁻¹	0,270	8,418 ± 0,77	95,8
Adisi Hg ²⁺ 6 mg.L ⁻¹	0,234	10,775 ± 0,1	103,2
% recovery rata-rata			93,8

*rata-rata dari tiga ulangan, faktor pengenceran 4 kali

Berdasarkan hasil pengukuran sampel limbah cair pertambangan emas yang ditunjukkan pada **Tabel 4.4** diperoleh nilai absorbansi yang kemudian diplotkan pada kurva baku dengan persamaan linier $y = -0,0152x + 0,3975$ sehingga diperoleh konsentrasi merkuri(II) pada sampel sebesar 4,583 mg.L⁻¹, namun karena telah dilakukan pengenceran sampel sebanyak 4 kali maka konsentrasi merkuri(II) yang sesungguhnya adalah 18,3 mg.L⁻¹. Konsentrasi merkuri yang terukur pada sampel limbah cair melebihi standar baku mutu air limbah yang diperbolehkan sesuai Keputusan Menteri Lingkungan Hidup No 202 tahun 2004 yaitu 0,005 mg.L⁻¹. Hasil analisis menunjukkan nilai *recovery* >95% pada penambahan merkuri standar 4 dan 6 mg.L⁻¹. Sementara itu, pada penambahan larutan merkuri standar 2 mg.L⁻¹ hanya diperoleh *recovery* sebesar 82,6%.

Tabel 4.5 Hasil Pengukuran Sampel Tanah*

Sampel	Absorbansi	Konsentrasi terukur (mg.L ⁻¹)	% recovery
Tanah tanpa adisi	0,393	0,323 ± 0,01	-
Adisi Hg ²⁺ 2 mg.L ⁻¹	0,363	2,242 ± 0,08	96,0
Adisi Hg ²⁺ 4 mg.L ⁻¹	0,334	4,178 ± 0,06	96,4
Adisi Hg ²⁺ 6 mg.L ⁻¹	0,305	6,075 ± 0,28	95,9
% recovery rata-rata			96,1

*rata-rata dari dua ulangan, faktor pengenceran 100 kali

Tabel 4.6 Hasil Pengukuran Sampel Sedimen*

Sampel	Absorbansi* ¹	Konsentrasi terukur (mg.L ⁻¹)* ²	% recovery
Sedimen tanpa adisi	0,395	0,184 ± 0,03	-
Adisi merkuri 2mg.L ⁻¹	0,361	2,390 ± 0,05	110,3
Adisi merkuri 4 mg.L ⁻¹	0,335	4,134 ± 0,02	98,8
Adisi merkuri 6 mg.L ⁻¹	0,319	5,136 ± 0,04	82,5
% recovery rata-rata			97,2

*rata-rata dari dua ulangan, faktor pengenceran 10 kali

Berdasarkan hasil pengukuran sampel tanah dan sampel sedimen yang masing-masing ditunjukkan pada **Tabel 4.5** dan **Tabel 4.6** diperoleh nilai absorbansi yang dapat diplotkan pada kurva baku sehingga diperoleh konsentrasi sampel sebesar 0,323 dan 0,184 mg.L⁻¹, namun karena pada sampel tanah telah dilakukan pengenceran sebanyak 100 kali maka konsentrasi merkuri pada sampel tanah yang sesungguhnya adalah 3230 mg.kg⁻¹. Sementara itu, pada sampel sedimen yang telah diencerkan sebanyak 10 kali diperoleh konsentrasi merkuri sesungguhnya sebesar 184 mg.kg⁻¹. Konsentrasi merkuri yang terukur pada sampel tanah dan sedimen telah melebihi standar baku mutu yang diperbolehkan oleh ANZECC [53], yaitu 0,13 mg.kg⁻¹. Hasil analisis pada sampel tanah menunjukkan nilai *recovery* >95% pada penambahan merkuri standar 2, 4 dan 6 mg.L⁻¹. Sedangkan, hasil analisis pada sampel sedimen menunjukkan nilai *recovery* dengan kisaran 82,5-110,3%.