

Studi Ekstraksi Padat Cair Menggunakan Pelarut HF dan HNO₃ pada Penentuan Logam Cr dan Cu dalam Sampel Sedimen Sungai di Sekitar Calon PLTN Muria

A Study of Solid-Liquid Extraction with HF And HNO₃ as Solvent for Determination of Cr and Cu in the River Sediment near the Muria Nuclear Power Plant

Imelda Fajriati¹⁾, Malawati Rizkiyah¹⁾, Muzakky²⁾

¹⁾ Program Studi Kimia Fakultas Sains dan Teknologi UIN Sunan Kalijaga,

²⁾ Pusat Teknologi Akselerator dan Proses Bahan BATAN, Yogyakarta

ABSTRACT

A Study of solid-liquid extraction for determination of Cr and Cu in the river sediment near the Muria Nuclear Power Plant has been studied. The river sediment assayed is in Kancilan, Balong, Suru, Dombang, and Wareng rivers. A study of solid liquid extraction focus on the optimum condition of extraction such as: concentrations of HF and HNO₃ as are solvent, the extraction time, the accurate of this method; and comparing HF+ HNO₃ solvent ability with HNO₃ 4N + HCl 0.7N and HCl 0.5N in extracting Cr and Cu in the river sediment. Determination of Cr and Cu concentration uses Atomic Absorption Spectrometry. The research result shows that the optimum condition of extraction obtained in HF and HNO₃ concentrations is 40% and 65% v/v respectively; and the extraction time is 5 hours. This research method shows good accuracy that is 84.810 % and 102.461 % for Cr and Cu respectively. In comparing the solvent ability to extract metal, it is obtained that HF 40% + HNO₃ 65% solvent is the best solvent in Cr metal extraction, whereas HNO₃ 4N + HCl 0.7N solvent is the best solvent in Cu metal extraction from the river sediment sample.

Keywords: Solid-liquid extraction, HF and HNO₃ solution, river sediment

PENDAHULUAN

Dalam rangka mengembangkan sumber energi listrik alternatif, pemerintah Indonesia telah menetapkan beberapa tempat potensial yang kelak nantinya digunakan sebagai pusat pembangkit listrik. Salah satunya adalah wilayah semenanjung Muria, di daerah tanah landai sekitar 300 m di tepi pantai Laut Jawa yang disebut daerah Ujung Watu Kecamatan Keling, Kabupaten Jepara, Propinsi Jawa Tengah.

Sejak dicanangkan pada tahun 1977, kegiatan Analisis Mengenai Dampak Lingkungan (AMDAL) di lingkungan semenanjung Muria terus menerus dilakukan dalam rangka monitoring konsentrasi kontaminan awal atau rona awal polutan berbahaya di suatu wilayah tertentu (background area). Menurut Guidance for Environmental Background Analysis (2003) Data-data AMDAL tersebut setelah lima tahun harus diperbaharui sebagai data background level 5 tahunan. Kegiatan ini merupakan salah

satu persyaratan penting untuk dapat dimulai aktivitas pembangunannya PLTN di Indonesia.

Pemantauan dipilih pada daerah dengan radius 2-5 km ke darat dari calon tempat dibangunnya PLTN pertama di Indonesia yaitu Ujung Lemahabang. Daerah dengan luasan radius 2 hingga 5 km tersebut diperkirakan merupakan sumber utama penyebab pencemaran, termasuk sungai-sungai yang melewati daerah tersebut, yaitu Sungai Kancilan, Balong, Suru, Dombang, dan Wareng. Sungai-sungai tersebut diperkirakan membawa polutan ion logam yang berasal dari pelapukan batuan dan mineral, limbah pertanian (pestisida dan pupuk), industri kayu, dan limbah domestik yang dibawa dari daerah yang lebih luas radiusnya (Muzakky 2007).

Monitoring dalam kegiatan AMDAL dilakukan dengan melakukan analisis logam berat dalam sedimen sungai di sekitar calon PLTN Muria. Logam berat yang terdapat dalam perairan diyakini akan mengendap sebagai sedimen. Willianty (2007) telah membuktikan bahwa air sungai di semenanjung Muria telah terpolusi logam Hg, sedangkan

sungai yang terpolusi logam Cd hanya Sungai Balong, Dombang, dan Suru. Kadar logam Ti, V, Al, Mn, Cr, Zn, Co, dan Se juga semakin tinggi dengan adanya perbedaan lokasi pengambilan cuplikan serta semakin dekat dengan pemukiman penduduk dan industri. Adapun Mahanani (2000) berhasil mengidentifikasi logam Sm-153, Cs-141, Cr-51, dan Co-60 dengan kadar berbeda dari masing-masing logam dalam air dan sedimen sungai.

Analisis logam berat yang terdapat dalam sampel sedimen sungai di sekitar calon PLTN Muria diawali dengan pemisahan polutan logam yang terdapat dalam sedimen sungai. Pemisahan suatu analit dapat dilakukan dengan beberapa teknik, diantaranya adalah teknik pemisahan menggunakan ekstraksi padat cair. Beberapa pelarut yang dapat digunakan untuk mengekstraksi logam berat dalam sedimen dalam ekstraksi padat cair, seperti EDTA 0,05 N, larutan HCl 0,5 N, larutan hidrosilamin hidroklorida 1 N + larutan asam asetat 25% dengan kemampuan masing-masing pelarut dalam mengekstraksi logam berat dalam sedimen yang berbeda (Agemian & Chau 1977).

Kemampuan yang berbeda dari pelarut dalam mengekstraksi logam berat dalam sedimen diperhatikan, serta terbatasnya besarnya konsentrasi dan jenis logam yang dapat terekstrak, maka penelitian ini mencoba mempelajari ekstraksi padat cair menggunakan pelarut yang lain, yaitu asam kuat HF dan HNO₃ dengan variasi konsentrasi dan komposisi campuran pelarut dalam mengekstraksi logam-logam berat. Pemilihan pelarut HF dan HNO₃ sebagai prosedur kendali dalam penelitian studi ekstraksi padat cair ini dikarenakan adanya kemampuan dari kekuatan sifat asam dalam melarutkan logam (Chen & Lena 2001, Gamse 2002). Diharapkan pelarut HF dan HNO₃ dengan variasi konsentrasi dan komposisi campuran pelarut memiliki kemampuan mengekstraksi yang lebih baik daripada pelarut yang telah dipelajari dalam penelitian sebelumnya, yaitu HNO₃ 4N + HCl 0,7N dan HCl 0,5N (Agemian & Chau 1977).

METODE

Bahan dan alat penelitian

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah sampel sedimen sungai di sekitar calon PLTN Muria pada musim penghujan (22 April 2007 hingga

25 April 2007); sampel diambil dari dasar sedimen menggunakan grab samplers dengan satu kali pengambilan di 3 titik tiap sungai, yaitu 2 titik di masing-masing pinggir sungai, dan 1 titik di tengah-tengah sungai; larutan HF konsentrasi 8% (v/v), 24% (v/v), dan 40% (v/v); larutan HNO₃ konsentrasi 1N, 4N, 13% (v/v), 39% (v/v), dan 65% (v/v); larutan HCl 0,5N dan 0,7N; larutan spektrosol produksi BDH unsur Cr dan Cu konsentrasi 1.000 ppm; SRM 1645 produksi NBS; dan akuades.

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini adalah *Grab Samplers*, Spektrometer Serapan Atom tipe AA 300 P Varian Techtron; Spektrometer Inframerah Shimadzu; bom digesti tipe *Parr 4745*; ayakan 100 mesh; neraca analitik; oven listrik; *electric stove*; bejana pasir; wadah teflon; vial polietilen ukuran 5 dan 25 mL; mikro pipet produksi *Eppendorf* 10—100 µL dan *transferpette* 100—1.000 µL; mikro tip; dan seperangkat alat gelas.

Preparasi sampel

Sampel sedimen Sungai Kancilan, Balong, Suru, Dombang, dan Wareng dikeringkan dengan oven temperatur 110°C dan diayak menggunakan ayakan 100 mesh. Sampel selanjutnya disebut sebagai sampel A, B, C, D, dan E, secara berturut turut untuk sampel sedimen sungai Kancilan, Balong, Suru, Dombang, dan Wareng.

Ekstraksi padat cair

Optimasi konsentrasi pelarut ekstraksi

Pelarut HF

Sebanyak 0,1 gr sampel A, B, C, D, dan E dimasukkan ke dalam teflon bom digesti tipe *Parr 4745*; ditambahkan akuades hingga semua sampel terendam; masing-masing ditambahkan dengan 1 mL larutan HNO₃ 65%, dan 0,5 mL larutan HF masing-masing konsentrasi 8%, 24%, dan 40%. Kemudian, dimasukkan ke dalam bom digesti tipe *Parr 4745* dan sampel diekstraksi selama 3 jam pada suhu 150°C. Sampel selanjutnya disebut sebagai sampel A_{I-III}, B_{I-III}, C_{I-III}, D_{I-III}, dan E_{I-III}.

Pelarut HNO₃

Sebanyak 0,1 gr sampel A, B, C, D, dan E dimasukkan ke dalam teflon bom digesti tipe *Parr 4745*; ditambahkan akuades hingga semua sampel terendam; masing-masing ditambahkan dengan 1 mL larutan HNO₃ konsentrasi 13%, 39%, dan 65%, dan 0,5 mL larutan HF dengan konsentrasi yang digunakan berdasarkan hasil optimasi. Kemudian, dimasukkan ke dalam bom digesti tipe *Parr 4745* dan sampel diekstraksi selama 3 jam pada suhu 150°C. Sampel selanjutnya disebut sebagai sampel A₁₋₃, B₁₋₃, C₁₋₃, D₁₋₃, dan E₁₋₃.

Optimasi waktu ekstraksi

Sebanyak 0,1 gr sampel A, B, C, D, dan E dimasukkan ke dalam teflon bom digesti tipe *Parr 4745*; ditambahkan akuades hingga semua sampel terendam; masing-masing ditambahkan dengan 1 mL larutan HNO₃ dan 0,5 mL larutan HF, dengan

konsentrasi masing-masing yang digunakan berdasarkan hasil optimasi. Kemudian, dimasukkan ke dalam bom digesti tipe *Parr* 4745 dan sampel diekstraksi dengan variasi waktu 3 jam, 5 jam, 7 jam, dan 9 jam pada suhu 150°C. Sampel selanjutnya disebut sebagai sampel A_{a-d}, B_{a-d}, C_{a-d}, D_{a-d}, dan E_{a-d}.

Validasi metode

Sebanyak 0,1 gr SRM sedimen sungai jenis SRM 1645 produksi NBS dimasukkan ke dalam teflon bom digesti tipe *Parr* 4745; ditambahkan akuades hingga semua sampel terendam; masing-masing ditambahkan dengan 1 mL larutan HNO₃ dan 0,5 mL larutan HF, dengan konsentrasi masing-masing yang digunakan berdasarkan hasil optimasi. Kemudian, dimasukkan ke dalam bom digesti tipe *Parr* 4745 dan sampel diekstraksi berdasarkan waktu hasil optimasi pada suhu 150°C. Sampel selanjutnya disebut sebagai sampel F.

Pelarut HNO₃ 4N + HCl 0,7N (Agemian & Chau 1977)

Sebanyak 0,1 gr sampel A, B, C, D, dan E dimasukkan ke dalam teflon bom digesti tipe *Parr* 4745; ditambahkan akuades hingga semua sampel terendam; masing-masing ditambahkan dengan 1 mL larutan HNO₃ 4N dan 0,5 mL larutan HCl 0,7N. Kemudian, dimasukkan ke dalam bom digesti tipe *Parr* 4745 dan sampel diekstraksi berdasarkan waktu hasil optimasi pada suhu 150°C. Sampel selanjutnya disebut sebagai sampel A₁, B₁, C₁, D₁, dan E₁.

Pelarut HCl 0,5N (Agemian & Chau 1977)

Sebanyak 0,1 gr sampel A, B, C, D, dan E dimasukkan ke dalam teflon bom digesti tipe *Parr* 4745; ditambahkan akuades hingga semua sampel terendam; masing-masing ditambahkan dengan 1,5 mL larutan HCl 0,5N. Kemudian, dimasukkan ke dalam bom digesti tipe *Parr* 4745 dan sampel diekstraksi berdasarkan waktu hasil optimasi pada suhu 150°C. Sampel selanjutnya disebut sebagai sampel A_a, B_a, C_a, D_a, dan E_a.

Analisis dengan AAS (Spektronik Serapan Atom)

Teflon bom digesti tipe *Parr* 4745 dicuci dengan akuades, kemudian setiap larutan sampel yang terdapat logam Cr dan Cu hasil ekstraksi dimasukkan ke dalam wadah teflon, ditambahkan akuades hingga 1/3 volume wadah teflon. Selanjutnya diuapkan dalam bejana pasir di atas *electric stove* 300 Watt hingga volumenya hampir kering sebanyak 3 kali. Hasilnya disaring, ditempatkan ke dalam labu ukur 10 mL dan ditambahkan akuades hingga tanda batas, kemudian dimasukkan ke dalam vial polietilen 25 mL dan diberi label. Larutan yang mengandung Cr dan Cu selanjutnya diukur dengan AAS dengan panjang gelombang yang sesuai.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Ekstraksi padat cair

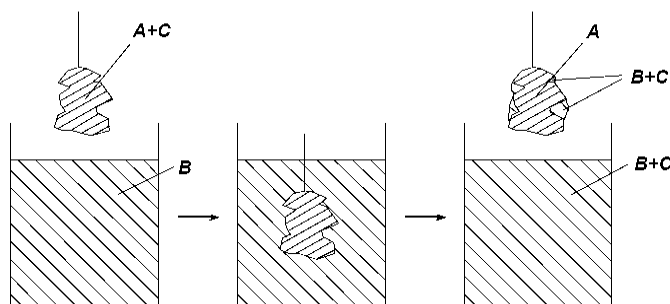
Prinsip ekstraksi padat-cair adalah adanya kemampuan senyawa dalam suatu matriks yang kompleks dari suatu padatan, yang dapat larut oleh suatu pelarut tertentu. Beberapa hal yang harus diperhatikan untuk tercapainya kondisi optimum ekstraksi antara lain: senyawa dapat larut dalam pelarut dengan waktu yang singkat, pelarut harus selektif melarutkan senyawa yang dikehendaki, senyawa analit memiliki konsentrasi yang tinggi untuk memudahkan ekstraksi, serta tersedia metode memisahkan kembali senyawa analit dari pelarut pengekstraksi (Gamse 2002).

Suatu materi padat dapat mengalami difusi kedalam larutan hingga meningkatkan konsentrasi larutan tersebut. Bahan tereskrak yang berada dalam matriks materi yang inert, lambat laun akan terlarut dalam larutan, demikian pula spesies pelarut akan terdistribusi dalam materi padat tersebut hingga mengalami keadaan kesetimbangan. Begitu juga diasumsikan bahwa logam berat yang terperangkap dalam matriks sedimen akan mengalami kesetimbangan distribusi dengan spesies pelarut HF dan HNO₃. Kenyataannya, logam Cr dan Cu dapat terdifusi secara berbeda dalam variasi dan komposisi pelarut HF dan HNO₃. Hasil ini didasarkan serapan larutan sedimen terhadap sumber garis resonansi menggunakan AAS setelah ekstraksi. Keadaan kesetimbangan dari distribusi analit dalam materi padat inert dengan spesies pelarut dinyatakan dalam Gambar 1.

Gambar 1 menjelaskan, bahan analit C yang berada dalam matriks materi padat inert B yang berada diantara pelarut C, secara perlahan sebagian analit dapat larut dalam pelarut tersebut hingga mencapai keadaan kesetimbangan. Proses ini akan menyisakan materi padat inert, dimana matriksnya terdapat sebagian spesies pelarut B dan sisa analit hasil kesetimbangan ekstraksi.

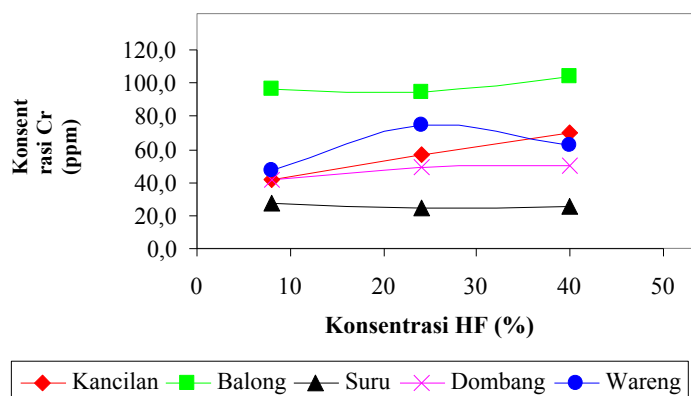
Optimasi pelarut dalam ekstraksi padat cair

Jenis pelarut dan konsentrasi pelarut merupakan salah satu faktor yang dapat mempengaruhi hasil ekstraksi.



A: materi padat inert ; B: pelarut; C: bahan terekstrak (analit)

Gambar 1. Kesetimbangan ekstraksi padat cair (Gamse 2002).



Gambar 2. Kurva hubungan konsentrasi logam Cr yang dapat diekstraksi (ppm) versus konsentrasi HF (%).

Seperti diketahui bahwa kerja senyawa asam sebagai pelarut sangat baik, antara lain karena kemampuan reduksi ion hidrogen oleh logam lebih aktif daripada hidrogen, bereaksinya ion hidrogen dengan anion asam lemah, sifat oksidasi dari asam serta kecenderungan anion asam untuk membentuk kompleks dengan logam yang larut (Underwood 1999). Sampel sedimen yang telah dipreparasi selanjutnya diekstraksi dengan variasi konsentrasi dan komposisi pelarut HF dan HNO_3 untuk mengetahui pelarut manakah yang memiliki kemampuan terbaik dalam mendapatkan logam berat Cr dan Cu dari matriks sedimen.

Pelarut HF

Optimasi konsentrasi pelarut HF dilakukan dengan variasi konsentrasi pelarut 8%, 24%, dan 40%. Gambar 2 dan 3 merupakan profil konsentrasi logam Cr dan Cu yang dapat diekstraksi dari sampel sedimen Sungai

Kancilan, Balong, Suru, Dombang, dan Wareng pada 3 konsentrasi HF yang berbeda. Berdasarkan kurva tersebut, konsentrasi HF optimum adalah 40% pada ekstraksi logam Cr untuk masing-masing sampel sedimen sungai, yaitu Kancilan, Balong, dan Dombang; sedangkan konsentrasi optimum sungai Suru dan Wareng berturut-turut adalah 8% dan 24%. Konsentrasi logam Cr tertinggi terdapat dalam sampel sedimen Sungai Balong dengan konsentrasi sebesar 103,619 ppm, sedangkan konsentrasi logam Cr terendah terdapat dalam sampel sedimen Sungai Suru dengan konsentrasi sebesar 24,466 ppm.

Adapun pada ekstraksi logam Cu untuk masing-masing sampel sedimen sungai, yaitu Kancilan, Balong, dan Wareng masing-masing didapatkan konsentrasi HF optimum sebesar 40%; sedangkan konsentrasi optimum sungai Suru dan Dombang berturut-turut adalah 8% dan 24%. Gambar 3 menunjukkan konsentrasi

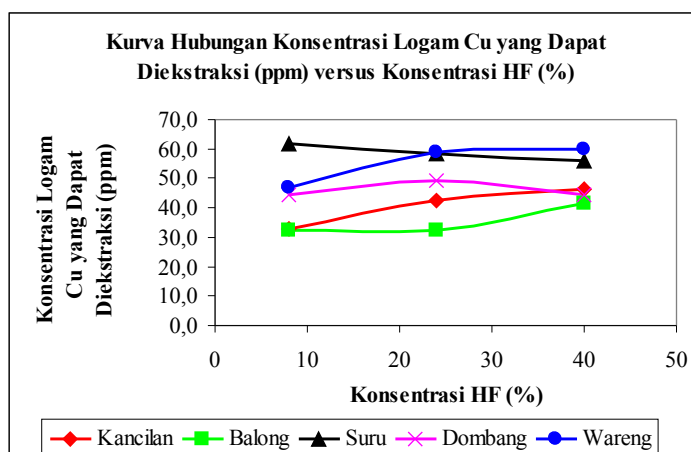
logam Cu tertinggi terdapat dalam sampel sedimen Sungai Suru dengan konsentrasi sebesar 61,770 ppm, sedangkan konsentrasi logam Cu terendah terdapat dalam sampel sedimen Sungai Balong dengan konsentrasi sebesar 32,178 ppm.

Adanya perbedaan konsentrasi optimum dari pelarut HF dalam mengekstraksi logam berat dalam kelima sedimen sungai menunjukkan kandungan spesies logam berat yang berbeda dalam sedimen. Interaksi pelarut diantara spesies dalam sedimen juga dipengaruhi oleh muatan terlarut (*dissolved load*), muatan tersuspensi (*suspended load*) dan muatan dasar (*bed load*) dari sedimen sungai yang analisis. Selain itu perbedaan konsentrasi logam Cr dan Cu dalam kelima sedimen sungai berkaitan dengan tingkat pencemaran di lingkungan wilayah sungai. Relatif banyaknya

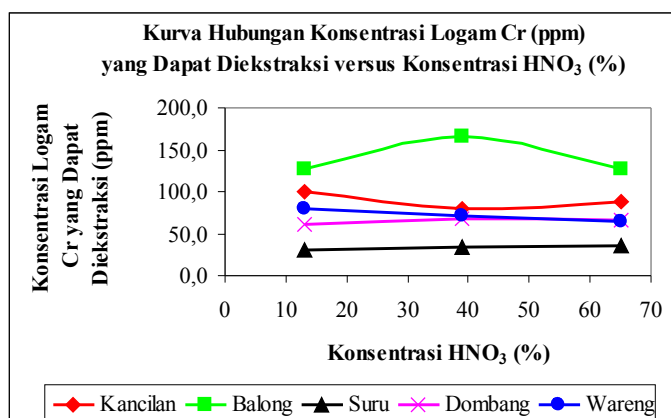
logam yang dapat terekstrak dari sedimen, dapat disimpulkan bahwa konsentrasi optimum untuk HF adalah 40 %.

Pelarut HNO₃

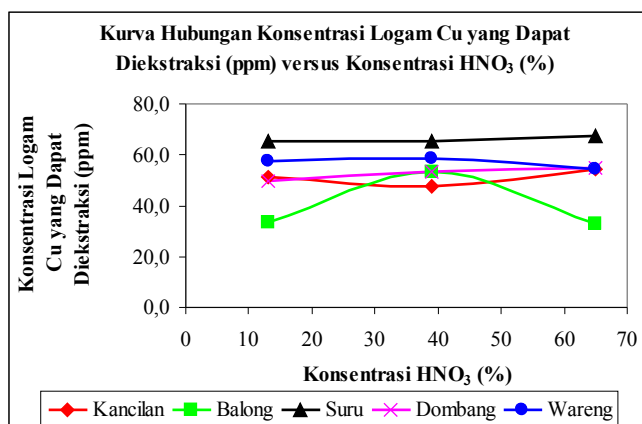
Optimasi konsentrasi pelarut HNO₃ dilakukan dengan variasi konsentrasi 13%, 39%, dan 65%. Gambar 4 dan 5 merupakan profil konsentrasi logam Cr dan Cu yang dapat diekstraksi dari sampel sedimen Sungai Kancilan, Balong, Suru, Dombang, dan Wareng pada 3 konsentrasi HNO₃ yang berbeda. Berdasarkan gambar tersebut, konsentrasi HNO₃ optimum adalah 13% pada ekstraksi logam Cr untuk masing-masing sampel sedimen sungai Kancilan dan Wareng, Adapun konsentrasi optimum untuk sedimen Sungai Balong dan Dombang adalah 39%, dan sungai Suru adalah 65%.



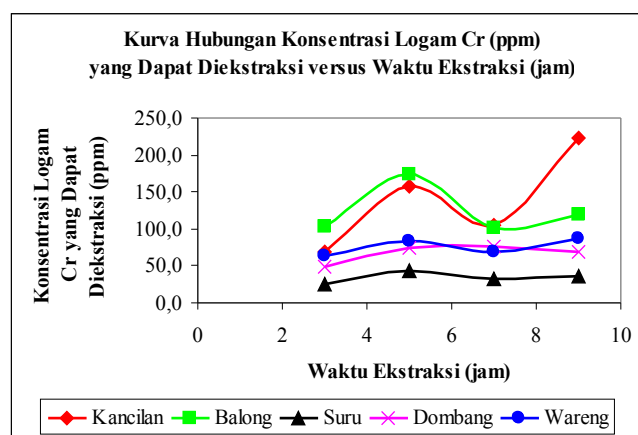
Gambar 3. Kurva hubungan konsentrasi logam Cu (ppm) yang dapat diekstraksi versus Konsentrasi HF (%).



Gambar 4. Kurva hubungan konsentrasi logam Cr yang dapat diekstraksi versus konsentrasi HNO₃.



Gambar 5. Kurva hubungan konsentrasi logam Cu yang dapat diekstraksi versus konsentrasi HNO₃.



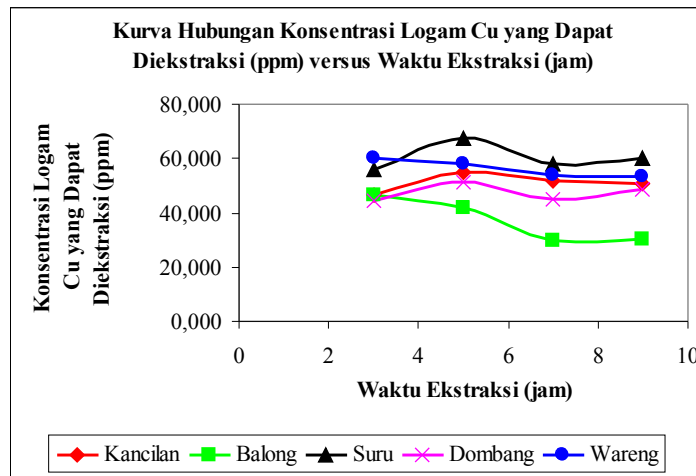
Gambar 6. Kurva hubungan konsentrasi logam Cr (ppm) yang dapat diekstraksi versus waktu ekstraksi (jam).

Konsentrasi logam Cr tertinggi terdapat dalam sampel sedimen Sungai Balong dengan konsentrasi sebesar 165,500 ppm, sedangkan konsentrasi logam Cr terendah terdapat dalam sampel sedimen Sungai Suru dengan konsentrasi sebesar 30,700 ppm. Variasi konsentrasi pelarut HNO₃ dinyatakan dalam Gambar 4.

Perolehan konsentrasi logam Cu setelah ekstraksi sampel sedimen didapatkan konsentrasi HNO₃ optimum untuk masing-masing sampel sedimen sungai, yaitu Kancilan, Suru, dan Dombang adalah sebesar 65%, sedangkan sampel sedimen Sungai Balong dan Wareng didapatkan sebesar 39% (Gambar 5). Konsentrasi HNO₃ optimum pada ekstraksi logam Cu adalah 65% karena konsentrasi HNO₃ optimum pada ekstraksi logam Cu untuk ketiga sampel sedimen sungai adalah 65%.

Konsentrasi logam Cu tertinggi terdapat dalam sampel sedimen Sungai Suru dengan konsentrasi sebesar 67,327 ppm, sedangkan konsentrasi logam Cu terendah terdapat dalam sampel sedimen Sungai Balong dengan konsentrasi sebesar 32,772 ppm.

Secara keseluruhan, konsentrasi pelarut HF dan HNO₃ optimum berturut-turut adalah 40% dan 65%. Konsentrasi optimum menunjukkan terjadi keadaan kesetimbangan yang paling maksimal antara logam yang diekstraksi dengan pelarut yang digunakan. Dasar semua prosedur ekstraksi dideskripsikan dengan hukum kesetimbangan distribusi. Suatu unsur didistribusikan antara dua pelarut yang tidak saling bercampur sehingga rasio konsentrasi (angka banding) pada kedua pelarut adalah tetap pada suhu konstan.



Gambar 7. Kurva hubungan konsentrasi logam Cu (ppm) yang dapat diekstraksi versus waktu ekstraksi (jam).

Tabel 1. Data validasi metode.

Logam	Metode	Konsentrasi logam (ppm)		Ketepatan (%)
		Hasil analisis	Sertifikat SRM 1645	
Cr	Standar kalibrasi	22627,208	29600	84,810
	Standar adisi	29449,621		99,492
Cu	Standar kalibrasi	111,14	109	102,461

Konstanta spesifik sistem dideskripsikan sebagai koefisien distribusi, K_d .

$$K_d = \frac{c_u}{c_l}$$

Dengan

c_u adalah konsentrasi spesies dalam pelarut u
 c_l adalah konsentrasi spesies dalam pelarut l

Penting untuk dicatat bahwa angka banding c_u/c_l hanya konstan jika zat yang terlarut mempunyai massa relatif yang sama untuk kedua pelarut tersebut. Angka banding distribusi ini tidak bergantung pada spesi molekul lain apapun yang mungkin ada. Nilai angka banding berubah dengan sifat dasar kedua pelarut, sifat dasar zat terlarut, dan suhu (Vogel 1990).

Konsentrasi HF lebih berpengaruh terhadap ekstraksi logam dari sedimen dibandingkan dengan HNO_3 karena kecenderungan kemampuan HF melarutkan silika yang terikat dalam sedimen, sehingga logam yang terikat dengan silika dapat diekstraksi. Kemampuan HF dalam mengekstraksi semakin

berkurang dengan semakin berkurangnya konsentrasi HF sehingga berkurang pula silika yang dapat dilarutkan. Hal ini menyebabkan penurunan logam (yang terikat dengan silika) yang dapat diekstraksi sehingga, berkurang pula konsentrasi logam yang diperoleh.

Optimasi waktu ekstraksi

Optimasi waktu ekstraksi dilakukan untuk mengetahui waktu optimum ekstraksi logam yang terdapat dalam sedimen sungai. Gambar 6 dan 7 di bawah ini merupakan kurva konsentrasi logam Cr dan Cu yang dapat diekstraksi dari sedimen Sungai Kancilan, Balong, Suru, Dombang, dan Wareng pada 4 waktu ekstraksi yang berbeda. Optimasi waktu ekstraksi dilakukan dengan variasi waktu, yaitu 3 jam, 5 jam, 7 jam, dan 9 jam.

Berdasarkan Gambar 6 dan 7 didapatkan waktu ekstraksi optimum untuk kedua logam adalah 5 jam pada keempat sungai yang lain kecuali sungai Wareng, dengan waktu ekstraksi optimum untuk Cu selama 3 jam. Walaupun demikian, konsentrasi logam yang didapatkan setelah ekstraksi tidak berbeda signifikan.

Waktu 5 jam menjadi optimum karena setelah waktu tersebut, hasil ekstraksi cenderung turun. Hal ini disebabkan karena disamping pelarutnya telah mencapai keadaan kesetimbangan jumlah logam yang terkstrak, juga dapat disebabkan setelah 5 jam dimungkinkan ada spesies lain yang dapat terkstrak dalam pelarut, sehingga mempengaruhi keadaan kesetimbangan jumlah logam yang sudah ada.

Keberhasilan teknik ekstraksi juga dipengaruhi oleh pemilihan bejana digesti asam. Ketepatan pemilihan tipe bom memberikan prosedur cepat untuk sampel padat atau digesti yang mempunyai beberapa kelebihan penting dibandingkan dengan preparasi sampel metode konvensional. *Parr* bom digesti asam mengkombinasikan sifat kimia khas dari PTFE (*polytetrafluoroethylene*) yang bersifat inert dengan kelebihan bejana tertutup bertekanan. Bom digesti ini akan mempercepat digesti (yang akan diproses secara lambat jika diberi perlakuan dalam wadah terbuka pada tekanan atmosfer) serta analisis sampel padat tanpa kehilangan elemen penting dan tanpa kontaminan (Lamble & Hill 1998, Anonim 2008).

Validasi metode

Ketepatan dalam analisis kimia adalah ukuran perbedaan atau kedekatan antara rata-rata hasil uji dengan nilai sebenarnya. Nilai ketepatan ditentukan berdasarkan besarnya penyimpangan data hasil uji dengan nilai sebenarnya dengan bahan pembanding bersertifikat (Standard Reference Material/SRM) yang telah diketahui kadar unsur tertentu yang tercantum dalam sertifikat. Ketepatan suatu metode dinyatakan baik jika didapatkan persentase sebesar 90-110% (Purwanto 2007).

Pengujian ketepatan pada penentuan logam Cr dan Cu dalam sedimen sungai dilakukan validasi metode dengan menggunakan konsentrasi HF dan HNO₃ dan waktu ekstraksi optimum. Masing-masing hasil konsentrasi logam Cr dan Cu yang didapatkan dalam penelitian ini dibandingkan dengan SRM (Standard Reference Material) seri SRM 1645 produksi NBS. Tabel 1 menunjukkan hasil dengan lengkap.

Menentukan nilai ketepatan logam Cr dan Cu pada awalnya menggunakan metode standar kalibrasi untuk kedua logam, tetapi karena hasil yang didapatkan untuk logam Cr nilai

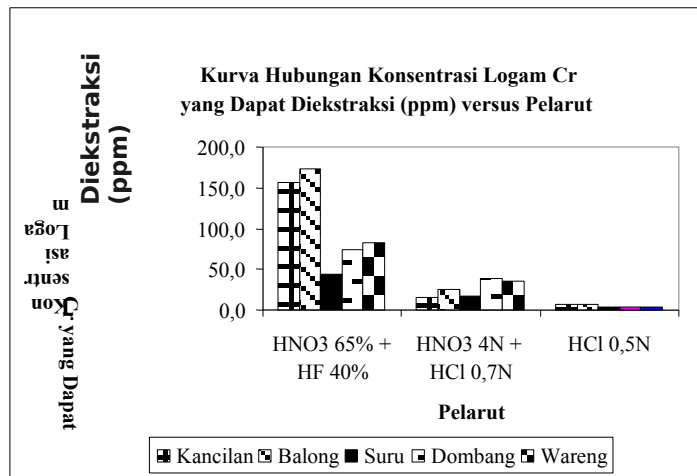
ketepatannya relatif rendah, maka digunakan metode standar adisi. Namun tidak demikian halnya dengan logam Cu yang telah menunjukkan nilai ketepatan yang baik. Hasil yang lebih baik bagi nilai ketepatan logam Cr menggunakan metode standar adisi ini disebabkan karena dalam metode standar adisi menggunakan larutan standar dari campuran sampel itu sendiri.

Berdasarkan Tabel 1. didapatkan hasil nilai ketepatan yang terbaik untuk logam Cr dan Cu masing-masing 99,492% dan 102,461% \approx 100%, sehingga dapat dikatakan bahwa metode ini cukup baik dengan nilai keakuratan diatas 95%.

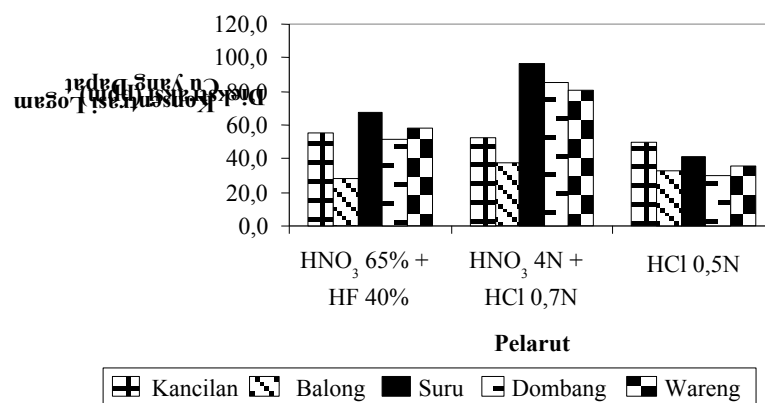
Perbandingan kemampuan pelarut HF, HNO₃ dan HCl

Konsentrasi logam Cr dan Cu yang didapatkan dengan menggunakan pelarut HF 40% + HNO₃ 65% pada kondisi optimum, selanjutnya dibandingkan dengan konsentrasi masing-masing logam yang didapatkan dengan menggunakan pelarut HNO₃ 4N + HCl 0,7N, dan HCl 0,5N, sebagaimana hasil penelitian sebelumnya.

Menurut Gambar 8 dan 9, pelarut terbaik di antara ketiga pelarut untuk ekstraksi logam Cr adalah pelarut HF 40% + HNO₃ 65%. Hal ini dapat terlihat dari konsentrasi logam Cr yang dapat diekstraksi dengan menggunakan pelarut HF 40% + HNO₃ 65% lebih tinggi dibandingkan dengan menggunakan kedua pelarut lainnya. Berdasarkan gambar tersebut juga terlihat bahwa konsentrasi logam Cr yang terekstrak dalam pelarut HNO₃ 65% + HF 45% lebih tinggi daripada logam Cu karena diduga logam Cu cenderung tidak berikatan dengan senyawa-senyawa silika yang terdapat dalam sampel sebagaimana logam Cr yang cenderung berikatan dengan senyawa silika dalam sedimen sungai. Sebagaimana diketahui, silika udah larut dalam HF daripada dalam HCl. Oleh karena itu, logam Cr yang cenderung terikat dalam silika menjadi mudah terkstraks dalam HF daripada dalam HCl (Chen & Lena 2001). Tidak demikian halnya dengan logam Cu, pelarut terbaik di antara ketiga pelarut untuk ekstraksi logam Cu adalah pelarut HNO₃ 4N + HCl 0,7N. Hal ini dapat terlihat dari konsentrasi logam Cu yang dapat diekstraksi dengan menggunakan pelarut HNO₃ 4N + HCl 0,7N lebih tinggi dibandingkan dengan menggunakan kedua pelarut lainnya.



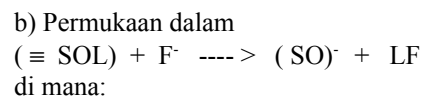
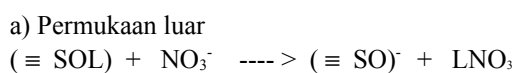
Gambar 8. Kurva hubungan konsentrasi logam Cr yang dapat diekstraksi versus pelarut.



Gambar 9. Kurva hubungan konsentrasi logam Cu yang dapat diekstraksi versus pelarut.

Kemampuan HF dalam melarutkan silika dapat dilihat dalam reaksi berikut (Wu *et al.* 1996)
 $6HF + SiO_2 \rightarrow H_2SiF_6 + 2H_2O$. Adanya logam seperti Cr yang secara hipotetik berikatan dengan SiO_2 dengan sendirinya akan larut dalam HF, sehingga dapat terekstraksi dari sedimen.

Sementara itu, beberapa reaksi kimia antara logam yang terdapat di dalam senyawa anorganik sedimen sungai dengan larutan asam yang dimungkinkan terjadi selama ekstraksi adalah sebagai berikut: (Anonim, ----)



di mana:
 $\equiv S$: gugus aktif yang terdapat di dalam sedimen sungai

H_2O, OH^- : gugus aktif organik yang terdapat di dalam sedimen sungai

L: logam

Reaksi hipotetik tersebut dapat menjawab mengapa dalam HF lebih banyak logam yang terekstraksi daripada dalam HNO_3 karena, kekuatan asam HF yang lebih kuat daripada HNO_3 dapat menjangkau logam yang terikat matriks bagian dalam sedimen.

KESIMPULAN

Kondisi optimum untuk ekstraksi logam Cr dan Cu dari kelima sampel sedimen sungai di semenanjung Muria didapatkan konsentrasi HF dan HNO₃ optimum berturut-turut 40% dan 65%, serta waktu ekstraksi selama 5 jam. Kondisi optimum yang telah didapatkan selanjutnya dilakukan validasi metode untuk menentukan nilai ketepatan menggunakan bahan pembanding bersertifikat (*Standard Reference Material/SRM*) yang telah diketahui kadar unsur tertentu yang tercantum dalam sertifikat. Metode ini memiliki nilai ketepatan yang cukup baik dengan nilai untuk Cr dan Cu masing-masing 84,810 % dan 100 %. Dalam membandingkan kemampuan pelarut dalam mengekstraksi logam didapatkan bahwa pelarut HF 40% + HNO₃ 65% merupakan pelarut terbaik untuk ekstraksi logam Cr, sedangkan pelarut HNO₃ 4N + HCl 0,7N merupakan pelarut terbaik untuk ekstraksi logam Cu dari sampel sedimen sungai.

Dengan demikian, konsentrasi logam Cr dan Cu hasil penelitian ini dapat digunakan sebagai data berkala AMDAL. Data tersebut dapat digunakan sebagai informasi besarnya konsentrasi kontaminan awal atau rona awal polutan sebelum dibangun PLTN Muria.

DAFTAR PUSTAKA

- Agemian H & ASY Chau. 1977. *A study of Different Analytical Extraction Methods for Nondetriral Heavy Metal in Aquatic Sediment*, Centre for Inland Waters, Waters Quality Branch, Canada
- Anonim. 1992. *Polusi Air dan Udara*, Penerbit Kanisius, Yogyakarta
- Anonim. 2008. *General Purpose Acid Digestion Bombs*, Parr Instrument Company, Illinois US
- Anonim. —. CVEN 6414 – Lecture 4, Anion Adsorption (Power Point Presentation).
- Chen, Ming & Lena QM. 2001, Compararison of Three Aqua Regia Methods for Twenty Florida Soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.* — .
- Lamble, Kathryn J & Steve JH, 1998, Microwave Digestion Procedures for Environmental Matrices vol. 123, Department of Environmental Sciences, University of Plymouth, Drake Circus, UK
- Gamse T. 2002. *Liquid-Liquid Extraction and Solid-Liquid Extraction*, Institute of Thermal Process and Environmental Engineering Graz University of Technology. Austria
- Mahanani, Sri Setiti. 2000. *Penentuan Kandungan Unsur Logam Berat dalam Air dan Sedimen Sungai Semarang dengan Metode Analisis Pengaktifan Neutron*, skripsi, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Diponegoro, Semarang
- Muzakky. 2007. *Evaluasi Kecepatan Transport Logam dalam Air Sungai di Daerah Muria*, Makalah, Pusat Teknologi Akselerator dan Proses Bahan, BATAN Yogyakarta
- Purwanto A, C Supriyanto & Samin P. 2007, *Validasi Metode Pengujian Cr, Cu, dan Pb dengan Metode Spektrometri Serapan Atom*. Prosiding PPI-PDIPTN, Pustek Akselerator dan Proses Bahan BATAN, Yogyakarta
- Underwood AL, Day RA. *Analisis Kimia Kuantitatif*. (Alih Bahasa Sopyan), Edisi ke-6. Erlangga. Jakarta
- Vogel. 1990. *Buku Teks Analisis Anorganik Kualitatif Makro dan Semimikro Bagian I* (Alih Bahasa L. Setiono dan A. Hadyana Pudjaatmaka). Penerbit Kalman Media Pusaka. Jakarta
- Willianty & Delvie. 2007. *Kajian Sebaran Logam Berat dalam Cuplikan Air Sungai dan Sedimen di Semenanjung Muria dengan Metode Analisis Aktivasi Neutron (AAN)*, Skripsi, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam. Institut Teknologi Sepuluh November. Surabaya
- Wu, 1996 dalam Chen Ming and Lena Q. Ma. Compararison of Three Aqua Regia Methods for Twenty Florida Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2001. 491.