

## RASIO ASAM NITRAT DAN SULFAT DALAM ANALISIS LOGAM KADMIUM, TEMBAGA, BESI, DAN TIMBAL PADA LIMBAH CAIR MENGUNAKAN ICPE

Ida Bagus Made Asmara Dwipa<sup>1\*</sup>, Iryanti E. Suprihatin<sup>1,2</sup>, Ida Bagus Putra Manuaba<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Program Magister Kimia Terapan, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam,  
Universitas Udayana, Denpasar-Bali, Indonesia

<sup>2</sup> Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Udayana,  
Jimbaran-Badung, Bali, Indonesia

[\\*gusdwich.dwipa23@gmail.com](mailto:gusdwich.dwipa23@gmail.com)

**ABSTRAK:** Penggunaan bahan kimia yang efisien dalam proses analisis sangat menarik dan perlu untuk dikembangkan. Pada penelitian ini dipelajari penggunaan variasi rasio asam nitrat dan sulfat dalam proses destruksi basah untuk analisis logam Cd, Cu, Fe dan Pb dalam limbah cair. Berdasarkan penelitian yang dilakukan, dapat disimpulkan volume yang ditambahkan untuk memperoleh hasil paling baik adalah 1,5 mL asam nitrat dan 0,5 mL asam sulfat untuk logam Cd, Cu, dan Pb, dan 2,0 mL asam nitrat untuk logam Fe. Dengan protokol ini maka total asam yang dapat dihemat adalah 8 mL/sampel dan mengurangi limbah cair sebanyak 40 mL/sampel.

**Kata kunci:** Destruksi Basah, Analisis Logam, *Plasma Emission Spectroscopy*.

**ABSTRACT:** Efficiency of chemical uses in the analysis process is necessary and thus needs to be developed. In this study, we investigated nitric and sulfuric acid ratio (v/v) used in wet digestion process to analyze Cd, Cu, Fe and Pb metals in waste water. The research found that the best analytical results were obtained when 1.5 mL nitric acid and 0.5 mL sulfuric acid were used for digesting Cd, Cu, and Pb metals, or 2.0 mL nitric acid for Fe. With this protocol, total acid that can be saved is 8 mL per sample and liquid waste is reduced by 40 mL per sample.

**Keywords:** Wet digestion, Metal Analysis, Plasma Emission Spectroscopy

## 1. PENDAHULUAN

*Green Chemistry* merupakan pendekatan untuk mengatasi masalah lingkungan baik itu dari segi bahan kimia yang dihasilkan, proses ataupun tahapan reaksi yang digunakan. Konsep ini menegaskan tentang suatu metode yang didasarkan pada pengurangan penggunaan dan pembuatan bahan kimia berbahaya baik itu dari sisi perancangan maupun proses. Bahaya bahan kimia yang dimaksudkan dalam konsep *Green Chemistry* ini meliputi berbagai ancaman terhadap kesehatan manusia dan lingkungan, termasuk toksisitas, bahaya fisik, perubahan iklim global, dan penipisan sumber daya alam [1].

Dalam analisis sampel diperlukan suatu metode yang dapat memberikan informasi untuk pengambilan suatu keputusan dan penetapan kebijakan. Oleh karenanya diperlukan protokol analisis yang ketat, terutama dalam penggunaan bahan kimia. Penggunaan bahan kimia yang efisien dan ramah lingkungan sangat menarik dan perlu untuk dikembangkan. Salah satu tahapan dalam analisis sampel adalah tahap preparasi sampel, contohnya adalah destruksi sampel yang sangat sering dilakukan dalam analisis logam berat [2].

Pada dasarnya ada dua jenis destruksi yang dikenal dalam analisis kimia yaitu destruksi basah (oksidasi basah) dan destruksi kering (oksidasi kering) [3]. Destruksi basah digunakan untuk mengoksidasi bahan organik dari sampel atau untuk mengekstraksi unsur-unsur dari matriks anorganik dengan penambahan asam pekat atau campurannya [4]. Metode destruksi basah lebih baik karena tidak banyak bahan yang hilang dengan suhu destruksi yang sangat tinggi [5].

Asam kuat yang digunakan dalam destruksi basah untuk analisis dengan Spektroskopi Serapan Atom [6] atau *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy (ICPE)* adalah kombinasi asam sulfat dan asam nitrat pekat. Metode spektroskopi ini digunakan secara luas

untuk penentuan konsentrasi unsur logam dalam jumlah kecil atau *trace level* [7]. Sampel yang dianalisis harus dalam bentuk larutan yang homogen [8], seperti air laut [9], maupun limbah cair laboratorium [10] yang didestruksi dengan menggunakan asam kuat.

Menurut Standar Nasional Indonesia, jumlah asam sulfat dan asam nitrat yang digunakan masing-masing adalah 5 mL untuk 50 mL sampel. Penggunaan asam pekat dalam destruksi basah dengan jumlah tertentu dapat diminimalisir sesuai dengan konsep *Green Chemistry*. Penggunaan bahan kimia yang efisien dan ramah lingkungan [11] sangat menarik dan perlu untuk dikembangkan.

Pada artikel ini dilaporkan pengaruh variasi volume asam nitrat dan asam sulfat dalam proses destruksi basah dalam penentuan konsentrasi logam Cd, Cu, Fe dan Pb menggunakan ICPE. Agar sesuai dengan konsep *Green Chemistry*, yaitu penghematan bahan baku atau pereaksi, total volume asam nitrat dan sulfat serta sampel yang digunakan diperkecil (untuk selanjutnya disebut sebagai "*microscale*")

## 2. PERCOBAAN

### Bahan dan Peralatan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah sampel limbah artifisial, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pekat (17,63 M), HNO<sub>3</sub> pekat (14,65 M), standar multielemen, kertas saring, dan akuades.

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah peralatan gelas, seperti gelas kimia, labu ukur, batang pengaduk, pipet ukur, timbangan analitik, dan seperangkat alat ICPE-9000 Shimadzu.

### Pembuatan Larutan Standar

Sebanyak 1 mL standar multi elemen 1000 mg/L diencerkan dengan HNO<sub>3</sub> 10% hingga 100 mL sehingga terbentuk

larutan baku 10 mg/L. Kemudian, larutan diencerkan dengan

HNO<sub>3</sub> 10% dengan menggunakan labu ukur 50 mL hingga tanda batas dengan variasi konsentrasi 0,0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; dan 1,0 mg/L. Selanjutnya, larutan tersebut diukur dengan ICPE-9000 Shimadzu.

### Pembuatan Limbah Artifisial

Limbah artifisial adalah limbah buatan yang sudah diketahui konsentrasinya. Pembuatannya dilakukan dengan mengencerkan larutan standar 100 mg/L. Sebanyak 5,0 mL larutan standar dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL kemudian ditambah akuades hingga tanda batas dan dihomogenkan sehingga diperoleh larutan dengan konsentrasi 5 mg/L. Larutan ini kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur 1000 mL kemudian ditambahkan akuades hingga tanda batas dan dihomogenkan sehingga diperoleh larutan dengan konsentrasi 0,500 mg/L.

### Preparasi Sampel dengan Metode Destruksi Basah

Tahapan preparasi sampel sesuai dengan metode SNI dengan modifikasi volume sampel menjadi 10 mL, serta volume asam nitrat dan asam sulfat divariasikan seperti disajikan pada Tabel 1 dengan volume total 2,0 mL.

Tabel 1. Variasi Perbandingan Volume HNO<sub>3</sub> dan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dalam Percobaan

Perlakuan	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
P <sub>1</sub>	2,0	0
P <sub>2</sub>	1,5	0,5
P <sub>3</sub> (SNI)	1,0	1,0
P <sub>4</sub>	0,5	1,5
P <sub>5</sub>	0	2,0

### 3. HASIL dan PEMBAHASAN

#### Konsentrasi Logam Kadmium, Tembaga, Besi dan Timbal

Tabel 2 menunjukkan hasil analisis logam kadmium, tembaga, besi dan timbal dengan variasi rasio asam nitrat dan asam sulfat. Secara keseluruhan, P<sub>2</sub> (volume asam nitrat : asam sulfat, 1,5 mL : 0,5 mL) menunjukkan nilai konsentrasi rata-rata yang paling tinggi untuk analisis logam Cd, Cu, dan Pb yaitu berturut-turut 0,492; 0,498; dan 0,496 mg/L, sedangkan konsentrasi rata-rata paling tinggi untuk logam Fe dihasilkan pada P<sub>1</sub> (volume asam nitrat 2,0 mL) yaitu 0,495 mg/L.

Gambar 1 menunjukkan konsentrasi rata-rata dari masing-masing perlakuan lebih kecil dari yang seharusnya yaitu 0,500 mg/L. Data tersebut juga menunjukkan bahwa setiap rasio volume asam nitrat dan asam sulfat yang ditambahkan pada masing-masing perlakuan memberikan nilai analisis yang berbeda. Kelebihan volume asam sulfat terhadap asam nitrat atau sebaliknya memberikan respon yang berbeda untuk logam yang dianalisis, mungkin karena perbedaan sifat seperti kelarutan logam terhadap ion sulfat maupun ion nitrat.

Berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan, pada analisis setiap logam, setiap perlakuan menunjukkan perbedaan yang nyata. P<sub>3</sub> merujuk pada SNI dengan perbandingan asam nitrat dan asam sulfat yang 1 : 1 (1 mL asam nitrat, 1 mL asam sulfat) untuk 10 mL sampel. P<sub>3</sub> ini dipakai sebagai pembanding dari setiap perlakuan sehingga diperoleh data mengenai perbandingan asam nitrat dan asam sulfat yang optimum berdasarkan konsentrasi limbah artifisial.

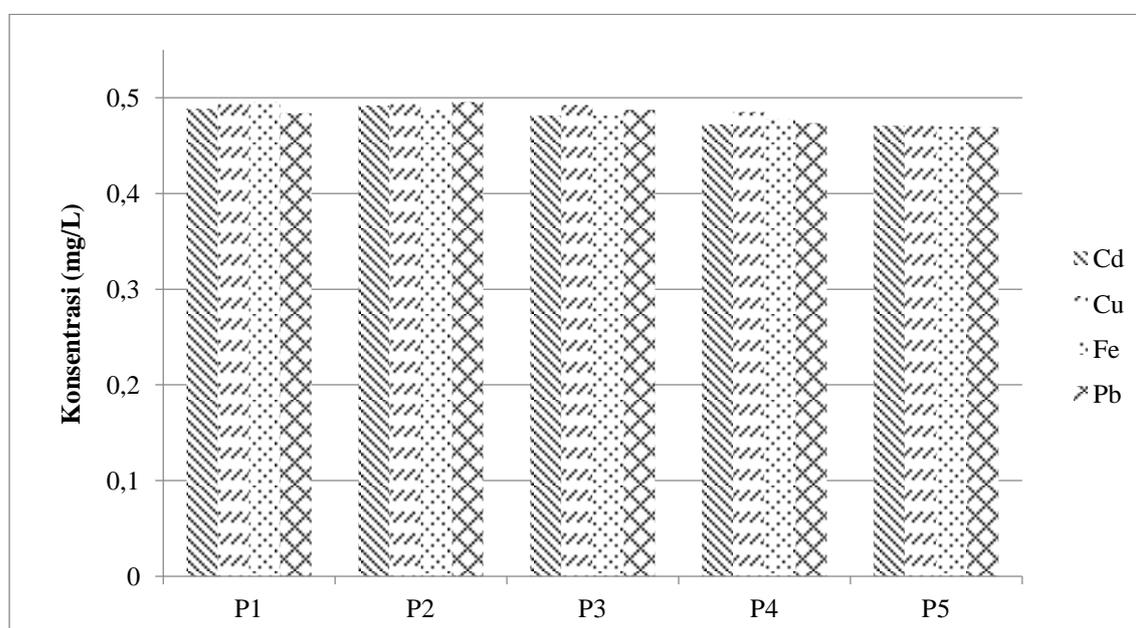
Secara keseluruhan P<sub>2</sub> menunjukkan hasil yang paling tinggi jika dibandingkan dengan perlakuan lain. Dibandingkan dengan P<sub>3</sub> yang merupakan prosedur SNI

Tabel 2. Konsentrasi Kadmium, Tembaga, Besi dan Timbal pada Setiap Perlakuan

Perlakuan	Konsentrasi			
	Cd (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Pb (mg/L)
P <sub>1</sub>	0,486 ± 0,002	0,496 ± 0,001	0,495 ± 0,001	0,484 ± 0,001
P <sub>2</sub>	0,492 ± 0,001	0,498 ± 0,001	0,488 ± 0,001	0,496 ± 0,002
P <sub>3</sub> (SNI)	0,482 ± 0,002	0,493 ± 0,001	0,482 ± 0,001	0,488 ± 0,001
P <sub>4</sub>	0,472 ± 0,001	0,485 ± 0,001	0,478 ± 0,001	0,474 ± 0,001
P <sub>5</sub>	0,471 ± 0,002	0,478 ± 0,001	0,470 ± 0,001	0,470 ± 0,002
p**	0,686	1,000	0,775	0,431

Keterangan :

p\*\* : Homogenitas varians pada  $p > 0,05$



Gambar 1. Konsentrasi rata-rata hasil analisis logam kadmium, tembaga, besi, dan timbal

untuk analisis logam, P<sub>2</sub> menunjukkan perbedaan yang nyata dengan hasil yang lebih akurat dari perlakuan lain, sehingga lebih sesuai untuk diterapkan.

Campuran asam sulfat pekat dan asam nitrat pekat banyak digunakan untuk mempercepat proses destruksi. Kedua asam ini merupakan oksidator yang kuat. Dengan penambahan oksidator ini akan menurunkan suhu destruksi sampel yaitu pada suhu 350<sup>0</sup>C. Dengan demikian

komponen yang dapat menguap atau terdekomposisi pada suhu tinggi dapat dipertahankan dalam sampel yang berarti konsentrasi yang terbaca akan lebih mendekati yang seharusnya [5].

Berdasarkan penelitian ini, untuk analisis logam kadmium, tembaga, dan timbal, rasio volume efektif asam kuat yang digunakan adalah 0,5 mL asam sulfat dan 1,5 mL asam nitrat untuk 10 mL sampel limbah yang merupakan skala kecil (*microscale*). Berbeda halnya dengan

logam besi, hasil paling baik diperoleh dengan menggunakan 2,0 mL asam nitrat saja.

Dengan menggunakan jumlah sampel yang sedikit atau skala kecil, dari 10 mL sampel yang telah diberi perlakuan, sampel yang tersisa berkisar antara 2 dan 4 mL. Sebaliknya, dengan skala normal (sesuai SNI) yaitu 50 mL, mengingat tabung *autosampler* hanya dapat menampung paling banyak 12,5 mL, limbah yang dihasilkan 6,5 – 8,5 mL, ditambah dengan sisa yang tidak digunakan yaitu 37,5 mL, maka jumlah limbah untuk masing-masing perlakuan menjadi 39,5 – 41,5 mL per sampel (jumlah ini diukur langsung dengan menggunakan gelas ukur).

Dilihat dari segi ekonomi, asam kuat yang ditambahkan dalam prosedur asli (SNI) terbuang cukup banyak. Dengan metode skala kecil, jumlah total asam kuat yang digunakan adalah 2 mL untuk 10 mL sampel, sedangkan SNI 10 mL untuk 50 mL sampel. Perbandingan jumlah total asam kuat dengan jumlah sampel untuk skala kecil dengan model normal (SNI) adalah sama yaitu 1 : 5. Dalam hal ini, prosedur dengan menggunakan skala kecil lebih unggul jika dilihat dari segi ekonomi karena mampu menghemat sebagian besar pereaksi. Selain itu, jumlah limbah yang tersisa jauh lebih sedikit sehingga efektif untuk mengurangi jumlah limbah yang terbuang.

#### 4. SIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang dilakukan, dapat disimpulkan bahwa rata-rata konsentrasi logam Cd, Cu, dan Pb paling akurat diperoleh dengan penambahan asam nitrat: asam sulfat 1.5:0.5 mL; sedang untuk logam Fe pada penambahan 2 mL asam nitrat. Penggunaan volume sampel yang jauh lebih kecil dari metode SNI terbukti tidak mengurangi akurasi analisis. Dengan demikian protokol *microscale* layak untuk diaplikasikan, dan sesuai dengan konsep *Green Chemistry*, yaitu

penghematan bahan baku atau pereaksi, total volume asam nitrat dan sulfat serta sampel yang digunakan diperkecil, sehingga limbah setelah proses yang dihasilkan lebih sedikit.

#### 5. UCAPAN TERIMA KASIH

Pada kesempatan ini penulis ingin mengucapkan terimakasih kepada Dr. Drs. Manuntun Manurung, M.S., Dra. Ni Made Puspawati, M.Phil., Ph.D., dan Dr. Dra. Ni Made Suaniti, M.Si., yang telah memberikan saran dalam penulisan artikel ini.

#### 6. DAFTAR PUSTAKA

- [1] Anwar, M. *Kimia Hijau / Green Chemistry*. 2015.
- [2] Vries, W. de, Romkens, P.F., van Leeuwen A.M.T., dan Bronswijk, J.J.B. *Agricultural, Hydrology and Water Quality. The Netherlands National Institut of Public Health and Environment*. Netherlands. 2002.
- [3] Raimon. Perbandingan Metoda Destruksi Basah dan Kering Secara Spektrofotometri Serapan Atom. *Lokakarya Nasional. Jaringan Kerjasama Kimia Analitik Indonesia*. Yogyakarta. 1993.
- [4] Hoenig, M. Preparation Steps in Environmental Trace Element Analysis - Facts and Traps. *Talanta*. 2001. 54(6) : 1021-1038.
- [5] Sumardi. Metode Destruksi Contoh secara Kering dalam Analisa Unsur-Unsur Fe-Cu-Mn dan Zn dalam Contoh-Contoh Biologis. *Proseding Seminar Nasional Metode Analisis. Lembaga Kimia Nasional*. Jakarta: LIPI. 1981.
- [6] Kurniawan, F., Hanifah, T.A., dan Subardi, B. *Analisis Logam (Fe, Pb), Nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), dan Sulfida (S<sup>2-</sup>) pada Limbah Tambang Batubara PT. Tri*

- Bakti Sarimas di Desa Pangkalan Kuansing*. Pekanbaru: Binawidya. 2015
- [7] Kealey, D., dan Haines, P.J. *Analytical Chemistry*. London: BIOS Scientific Publishers Ltd. 2002.
- [8] Boumans, P.W.J.M. *Inductively Coupled Plasma-Emission Spectroscopy-Part 1*. John Wiley & Sons. New York. 1987.
- [9] Muhtadi, A. *Analisis Kandungan Logam Berat Hg, Cd, dan Pb pada Air dan Sedimen di Perairan Pulau Panggang-Pramuka Kepulauan Seribu, Jakarta*. Bogor: Institut Pertanian Bogor. 2009.
- [10] Trisnawati, N.N., Manuaba, I.B.P., Suprihatin, I.E. Fitodegradasi dengan Tanaman Pacing (*Speciosus Cheilocostus*) untuk Menurunkan Kandungan Pb, Cd Dan Hg Limbah Cair Laboratorium. *Cakra Kimia*. 2016. 4(1) : 77-83.
- [11] Sharma, S.K., Chaudhary, A., dan Singh, R.V. Gray Chemistry Versus Green Chemistry: Challenges and Opportunities. *Rasayan J.Chem..* 2008. 1(1) : 68-92.