

INTEGRATED GAS-LIQUID SEPARATOR-REACTOR FOR DETERMINATION Sn(II) AT TRACE LEVELS IN SOLUTION

Reaktor Separator Gas-Cair Terintegrasi untuk Penentuan Sn(II) pada Level Renik dalam Larutan

A. Sentosa Panggabean^{1,*}, M. Bachri Amran², Buchari², and Subur P. Pasaribu¹

¹Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Mulawarman University, Jl. Barong Tongkok Samarinda-75119

²Analytical Chemistry Research Group, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Bandung Institute of Technology, Jl. Ganesa 10 Bandung-40132

Received September 8, 2009; Accepted November 18, 2009

ABSTRACT

The determination of Sn(II) ion at trace levels using integrated gas-liquid separator-reactor with hydride generation-quartz furnace atomic absorption spectrophotometer (HG-QFAAS) has been done. This modified gas-liquid separator at various sizes was able to increase sensitivity in the determination of Sn(II) in solution. The acid reagent mixing techniques, sample and reductant optimally occurs in a coil reaction before they are going to the gas-liquid separators. The optimum conditions of parameter measurement in the determination of Sn ion with HG method are influenced by type and concentration of acid, and the concentration of reductant has been evaluated. This optimum parameters can increase of analytical performance simultaneously, which is shown by detection limit $3.74 \mu\text{g L}^{-1}$ for $100 \mu\text{L}$ injection volume (3.74 pg Sn). The accuracy of measurement shown by the % recovery of the Sn determination in natural water sample at > 95%, indicate this technique is good to be applied for tin analysis at picogram level.

Keywords: Sn, hydride generation, gas-liquid reactor separator, QFAAS

PENDAHULUAN

Timah (Sn) adalah logam yang banyak ditemukan di alam dalam bentuk mineral kasiterit atau batu timah, SnO_2 . Logam Sn bersifat lunak, sehingga mudah ditempa serta tahan terhadap korosi. Atas dasar sifat fisiknya ini, Sn banyak digunakan dalam industri makanan sebagai pembungkus bahan makanan dan kaleng minuman. Sn juga digunakan sebagai bahan paduan logam. Sn dapat membentuk ikatan kovalen dengan satu atau lebih atom karbon membentuk sejumlah senyawa organologam (timah organik) yang disebut organotin [1]. Salah satu senyawa organotin yang paling luas digunakan adalah tributiltin (TBT). Senyawa ini banyak digunakan sebagai bahan *antifouling* karena mempunyai sifat biosida [2].

Metode penentuan Sn dalam sampel alam selama ini dilakukan dengan mengukur secara langsung dengan AAS, akan tetapi kelemahannya ada pada batas deteksinya yang hanya berkisar pada tingkat konsentrasi mg/L (ppm) [3]. Sementara keberadaan senyawa Sn di alam ditemukan dengan tingkat konsentrasi renik. Untuk itu diperlukan suatu metode yang lebih sensitif untuk dapat mendeteksi Sn tersebut. Beberapa detektor yang lebih sensitif telah digunakan untuk meningkatkan deteksi Sn ini seperti: ICP-MS [4], ICP-AES [4], ETAAS

[6-7], GFAAS [8] dan MS [9]. Umumnya batas deteksinya dapat mencapai $\mu\text{g/L}$ (ppb), akan tetapi metode-metode ini sangat sulit dikembangkan pada laboratorium-laboratorium yang ada di Indonesia, karena kurangnya ketersediaan peralatan pengukuran dan biaya analisisnya yang sangat mahal.

Metode pembangkit hidrida (*hydride generation*, HG) yang digabungkan dengan AAS telah banyak dikembangkan untuk penentuan logam As, Bi, Cd, Ge, Pb, Sb, Sn, Hg, Te dan Se [10-11]. Prinsip dasar metode ini adalah pembentukan hidrida-logam dalam separator gas cair pada sistem pembangkit hidrida dengan zat reduktor NaBH_4 atau NaBEt_4 dalam medium asam. Hidrida-logam yang terbentuk selanjutnya dialirkan ke dalam suatu sel tabung kuarsa dengan zat reduktor NaBH_4 atau NaBEt_4 dalam medium asam. Hidrida-logam yang terbentuk selanjutnya dialirkan ke dalam suatu sel tabung kuarsa yang diletakkan di atas nyala AAS atau *heating mantle*, tempat atomisasi terjadi dalam sel tabung kuarsa tersebut oleh sinar dari lampu katoda yang melewatinya. Kelebihan dari metode ini adalah limit deteksi dan kepekaannya dapat ditingkatkan, karena telah terjadi pemisahan dalam bentuk hidrida-logam gas, sehingga proses atomisasi dapat dilakukan pada suhu sekitar $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ [12]. Pada proses ini diharapkan faktor kehilangan selama proses atomisasi dapat diminimalkan, dan yang paling penting metode ini

* Corresponding author. Tel/Fax : +62-81321424615
Email address : s304gabe@mail.chem.itb.ac.id

dapat dikembangkan di laboratorium dengan peralatan yang lebih sederhana serta biaya yang lebih murah.

Pada penelitian ini telah dikembangkan metode penentuan ion Sn (II), dengan menggunakan metode HG-QFAAS. Pada proses pembentukan hidrida, telah dikembangkan suatu reaktor separator gas-cair terintegrasi pada sistem pembangkit hidrida yang mampu meningkatkan kinerja analitik dari metode ini. Ukuran reaktor separator gas-cair sangat berpengaruh dalam proses pembentukan hidrida-logam. Untuk itu perlu dicari ukuran reaktor separator gas-cair yang optimal agar pengukuran juga maksimal. Beberapa faktor-faktor yang sangat berpengaruh pada penentuan ion Sn(II) dengan metode ini adalah jumlah volume sampel, konsentrasi asam dan jenis asam, konsentrasi NaBH_4 dan laju alir asam dan reduktan yang digunakan. Dari hasil penelitian ini telah dipelajari kinerja analitik yang meliputi; penentuan daerah rentang linear pengukuran, batas deteksi, kebolehlulangan dan aplikasi metode ini terhadap sampel air alam. Metode analisis yang dikembangkan ini dapat digunakan sebagai alternatif penentuan ion Sn dalam sampel larutan.

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah larutan standar Sn(II) 1000 mg L^{-1} , CH_3COOH , H_2SO_4 , NH_4OH , HCl , NaBH_4 0,4% (dilarutkan dalam NaOH 0,05%, b/v). Semua bahan dengan kualitas pro analisis (Merck) dan aquabides *HPLC grade* (18 M Ω).

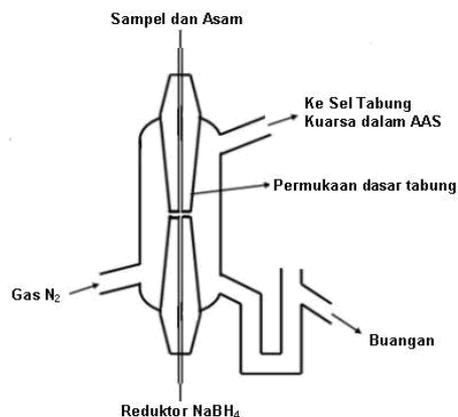
Alat

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah peralatan gelas yang umum digunakan dalam laboratorium, seperangkat alat pembangkit hidrida yang dilengkapi pompa peristaltik dan reaktor separator gas-cair, spektrofotometer serapan atom (*double beam* GBC[®] - Avanta 6506) yang dilengkapi tungku kuarsa (EHG-3000) serta sistem rekorder, perangkat lunak pengolahan data Origin[™] 7.0.

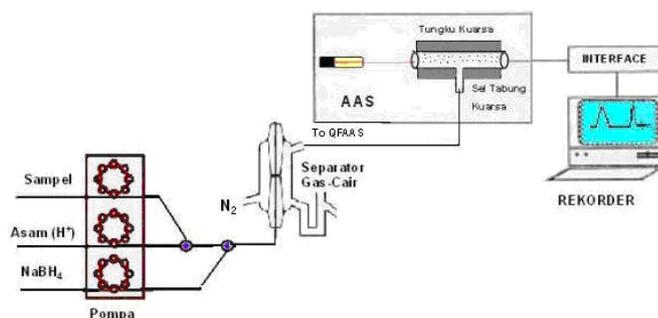
Prosedur Kerja

Pembuatan Separator Gas-Cair Pada Sistem Pembangkit Hidrida

Reaktor separator gas-cair adalah tempat berlangsungnya proses pembentukan hidrida-logam sebelum dialirkan ke nyala AAS. Ukuran reaktor separator gas-cair diatur dengan memvariasikan ukuran panjang dan diameternya tabung, masing-masing $9,0 \times 3,0 \text{ cm}$; $7,5 \times 2,5 \text{ cm}$ dan $6,0 \times 2,0 \text{ cm}$. Diameter dalam



Gambar 1. Separator gas cair pembangkit hidrida



Gambar 2. Rangkaian peralatan HG-AAS terintegrasi

tabung tempat pemasukan sampel, asam dan reduktan adalah $0,5 \text{ mm}$, seperti ditunjukkan pada Gambar 1.

Sampel dan reduktan dimasukkan ke dalam separator melalui pompa peristaltik, dengan sistem pemasukan analisis aliran kontinu (*flow injection analysis, FIA*) [13].

Optimasi Rangkaian Separator Gas-Cair Yang Terintegrasi Pada Sistem HG-AAS

Reaktor separator gas-cair yang telah dibuat, dirangkai seperti pada Gambar 2.

Hasil pembentukan hidrida-logam yang terjadi dalam separator gas-cair dialirkan ke dalam sel tabung kuarsa yang terletak di atas nyala AAS dengan gas nitrogen ultra-murni. Absorbansi dicatat dengan sistem rekorder yang terintegrasi pada komputer dan selanjutnya diolah dengan perangkat lunak pengolahan data Origin[™] 7.0. Kondisi analitik parameter AAS saat pengukuran ditunjukkan pada Tabel 1.

Untuk mencari ukuran reaktor separator gas-cair yang paling optimum, dilakukan percobaan dengan menginjeksikan sebanyak $100 \mu\text{L}$ larutan standar Sn (II) $500 \mu\text{g/L}$. Konsentrasi CH_3COOH $0,5 \text{ M}$ dan NaBH_4 $0,6\%$, serta laju alir asam dan reduktan 2 mL/menit dibuat tetap untuk masing-masing ukuran separator gas-cair yang tersedia. Hasil serapannya diukur dengan detektor AAS. Teknik percampuran antar

Tabel 1. Kondisi analitik parameter AAS saat pengukuran

AAS GBC® - Avanta 6506	
Lampu Katoda	Sn
Panjang gelombang	224,6 nm
SBW	0,7 nm
Kuat arus lampu	6 mA
Laju alir asetilena	2 L/menit
Laju alir oksigen	7 L/menit
Laju alir nitrogen	5 L/menit

reaktan dilakukan dengan dua cara, yaitu pencampuran dalam koil reaksi sebelum menuju separator gas-cair dan pencampuran langsung terjadi dalam separator gas-cair. Hasil absorbansi yang paling besar untuk salah satu ukuran separator gas-cair, digunakan untuk pekerjaan selanjutnya.

Penentuan kondisi optimum pengukuran ion Sn(II) dengan Metode HG-QFAAS

Untuk memperoleh kondisi pengukuran yang optimum untuk penentuan ion Sn(II) dilakukan dengan memvariasikan berbagai parameter yang berpengaruh terhadap hasil pengukuran seperti; jenis dan konsentrasi asam yaitu HCl, HNO₃, H₂SO₄ dan CH₃COOH, dan konsentrasi NaBH₄. Untuk masing-masing pengukuran dilakukan perulangan sebanyak 3 kali.

Pengaruh Jenis Asam dan Konsentrasi Asam.

Optimasi jenis asam, dilakukan dengan memvariasikan beberapa jenis asam, sedangkan volume sampel, konsentrasi NaBH₄ dibuat tetap. Konsentrasi larutan asam dibuat tetap 0,5 M. Jenis asam yang dipelajari pengaruhnya pada penelitian ini adalah HCl, HNO₃, H₂SO₄ dan CH₃COOH. Dari percobaan yang telah dilakukan, akan diperoleh jenis asam yang memberikan respon yang optimal. Asam ini digunakan pada penelitian selanjutnya dengan memvariasikan konsentrasinya, sementara sampel ion Sn 500 µg/L, NaBH₄ 0,6% dibuat tetap. Konsentrasi asam optimal tersebut divariasikan pada konsentrasi 0,01; 0,05; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 dan 0,9 M.

Pengaruh Konsentrasi NaBH₄. Setelah ditemukan volume sampel, jenis dan konsentrasi asam yang optimal, selanjutnya divariasikan konsentrasi NaBH₄ dan ketiga parameter di atas dibuat tetap. Variasi konsentrasi NaBH₄ adalah 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; dan 1,0% (NaOH 0,05%, b/v).

Kinerja Analitik Metode HG-QFAAS Untuk Penentuan Konsentrasi Sn(II)

Pada tahap ini dilakukan berbagai pengukuran yang meliputi penentuan kebolehlungan pengukuran, daerah rentang linear (kurva kalibrasi), batas deteksi, serta akurasi pengukuran, dengan menggunakan kondisi yang optimum yang diperoleh di atas.

Penentuan Kebolehlungan Pengukuran.

Kebolehlungan (*repeatability*) ditentukan dengan mengukur absorbansi larutan standar Sn 100 µg/L berulang kali (n = 7) dengan kondisi pengukuran yang sama pada kondisi yang optimum seperti di atas. Kebolehlungan ditunjukkan dengan % KV (koefisien variansi).

Kurva Kalibrasi dan Penentuan Persamaan Garis Regresi. Pada percobaan ini dilakukan pengukuran untuk mencari daerah rentang linear pengukuran dengan memvariasikan konsentrasi larutan seri standar ion Sn, dengan parameter volume injeksi sampel, konsentrasi dan jenis asam, konsentrasi NaBH₄ serta laju alir asam dan NaBH₄ dibuat tetap. Variasi konsentrasi Sn(II) yang digunakan adalah 10, 30, 50, 70, 100, 150 dan 200 µg/L. Untuk masing-masing pengukuran dilakukan perulangan sebanyak 3 kali. Dari percobaan ini akan diperoleh persamaan garis regresi untuk pengukuran Sn (II) dengan memplotkan absorbansi terukur dengan konsentrasi larutan seri standar.

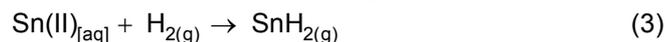
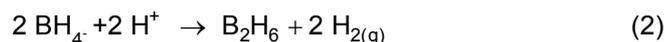
Penentuan Batas Deteksi Pengukuran. Batas deteksi ditentukan dengan pengukuran harga absorbansi terkecil yang masih dapat ditentukan dan dibedakan dari sinyal yang diberikan oleh blanko dengan beberapa kali pengukuran (n = 20). Batas deteksi dinyatakan sebagai perbandingan sinyal standar (S) terhadap sinyal blanko (N) atau S/N = 3.

Pengaruh Matriks dan Perolehan Kembali (% Recovery). Reaktor-separator gas-cair yang telah dibuat dan divalidasi untuk penentuan Sn(II) dengan metode HG-QFAAS, selanjutnya diuji cobakan terhadap sampel air yang diambil dari sungai Cikapundung dan sungai Cidurian yang mengalir di kota Bandung, serta sampel yang berasal dari laboratorium. Sampel yang diambil dari badan air sungai ditambahkan HCL(p) sekitar 1%, lalu diawetkan dalam pendinginan es. Perlakuan untuk pengukuran sampel dilakukan sama seperti di atas. Untuk mengetahui pengaruh matriks sampel terhadap penentuan Sn dilakukan dengan metode *spike*. Sebelum larutan contoh diperlakukan, diukur terlebih dahulu kadar Sn-nya (Cs). Selanjutnya ke dalam labu takar 100 mL ditambahkan 1 mL larutan Sn 10 ppm (setara dengan larutan Sn 100 µg L⁻¹) dan diencerkan dengan masing-masing larutan contoh sampai tanda batas. Hasil yang diperoleh (Csp) dibandingkan dengan larutan Sn 100 µg L⁻¹ (Cd) dan larutan contoh aslinya. Dari hasil pengukuran larutan sampel *spike* dapat diketahui pengaruh suatu matriks sampel terhadap ion tersebut.

$$\% \text{ Recovery} = \frac{C_{sp}}{C_d + C_s} \times 100 \% \quad (1)$$

HASIL DAN PEMBAHASAN

Untuk meningkatkan tingkat deteksi pengukuran ion Sn(II) dengan FAAS dapat dilakukan dengan metode pembangkit hidrida (HG). Pada metode ini ion Sn(II) terlebih dahulu diderivatisasi menjadi bentuk hidrida, baru di atomisasi dalam nyala AAS [10], seperti pada reaksi berikut ini :



Untuk memperoleh hasil pengukuran yang optimal dicari ukuran reaktor separator gas-cair terintegrasi yang paling optimum, pengukuran kinerja analitik, serta aplikasi metode HG-QFAAS terhadap sampel air yang berasal dari alam.

Optimasi Ukuran Geometri Separator Gas-Cair

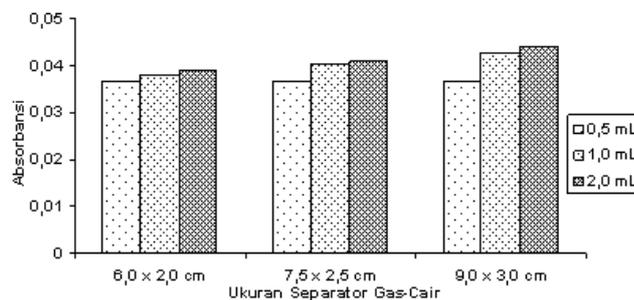
Pada optimasi ini, absorbansi larutan standar Sn(II) ($500 \mu\text{g L}^{-1}$) diukur dengan menggunakan berbagai ukuran reaktor separator gas-cair yang dibuat. Pada tahap ini konsentrasi CH_3COOH dan reduktan NaBH_4 dibuat tetap. Teknik pencampuran antar reaktan dibedakan, yaitu pencampuran dalam koil reaksi sebelum menuju separator gas-cair dan pencampuran langsung terjadi dalam separator gas-cair.

Pencampuran dalam koil reaksi sebelum separator gas-cair

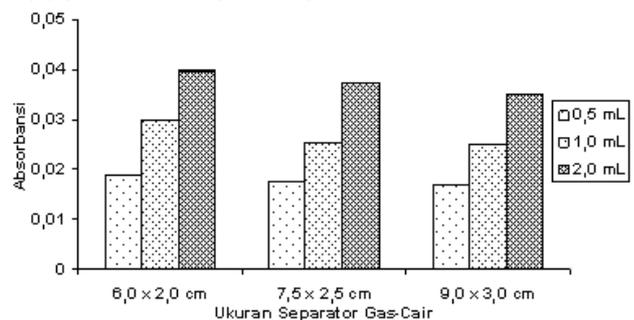
Dalam teknik ini reaksi pembentukan hidrida antara sampel, asam dan reduktan terjadi dalam koil pencampuran. Hidrida yang terbentuk selanjutnya masuk ke separator gas-cair dan diteruskan ke sel kuarsa yang diletakkan di atas nyala AAS dengan gas N_2 . Pada penelitian ini, sejalan dengan semakin besar ukuran separator gas-cair maka nilai absorbansi yang terukur menjadi lebih besar. Hal ini disebabkan makin luas volume tabung, maka volume ekspansinya makin besar pula, sehingga proses pemisahan aerosol cair dan gas berlangsung sempurna dalam separator gas-cair, populasi hidrida yang dihasilkan makin besar, seperti ditunjukkan pada Gambar 3.

Pencampuran langsung dalam separator gas-cair

Dalam teknik ini reaksi pembentukan hidrida antara sampel dengan larutan asam dan reduktan terjadi langsung dalam separator gas-cair. Pada penelitian ini diperoleh makin kecil ukuran separator gas-cair maka nilai absorbansi terukur yang dihasilkan lebih besar. Hal ini disebabkan dalam tabung separator yang lebih besar akan mengakibatkan proses transfer populasi hidrida yang terbentuk dalam separator gas-cair ke AAS akan



Gambar 3. Kurva pengukuran absorbansi standar Sn(II) pada sistem pencampuran dalam koil reaksi



Gambar 4. Kurva pengukuran absorbansi standar Sn(II) pada sistem pencampuran dalam separator gas-cair

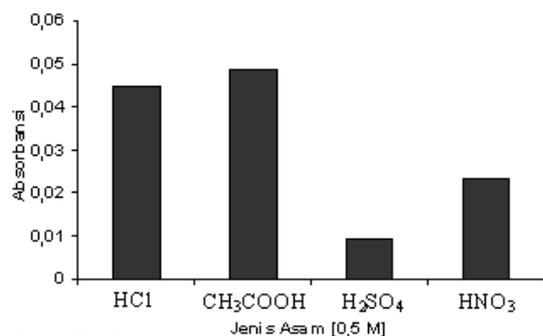
semakin lambat, sehingga intensitas sinyal yang dihasilkan lebih kecil dan melebar, seperti ditunjukkan pada Gambar 4.

Dari kedua teknik pencampuran dapat disimpulkan bahwa, teknik pencampuran dalam koil reaksi sebelum menuju separator gas-cair dengan ukuran $9,0 \times 3,0$ cm lebih baik dibandingkan teknik pencampuran langsung dalam separator. Hal ini ditunjukkan oleh nilai absorbansi pengukuran yang lebih besar dan puncak yang dihasilkan lebih sempit.

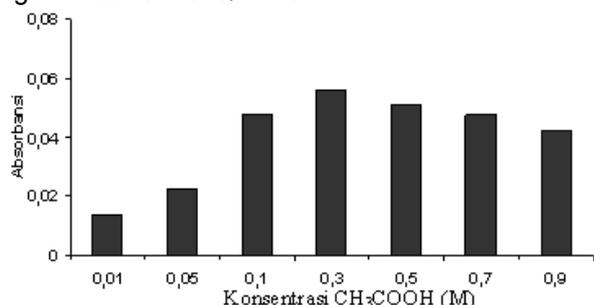
Optimasi Jenis Asam yang Digunakan

Larutan asam diperlukan sebagai pemberi suasana agar reaksi reduksi pada ion Sn dapat terjadi. Pada tahap ini, jenis asam divariasikan dan konsentrasinya dibuat tetap. Hal ini dilakukan untuk memperoleh jenis asam yang paling optimal dalam proses pembentukan hidrida, seperti ditunjukkan pada Gambar 5.

Pada penentuan ion Sn dengan metode HG-QFAAS, penggunaan H_2SO_4 dan HNO_3 sebagai pembuat suasana asam tidak maksimal. Hal ini disebabkan kedua asam ini bersifat oksidator, sehingga dapat mengganggu proses reaksi reduksi-oksidasi dalam pembentukan hidrida-logam dalam separator gas-cair. Pada konsentrasi yang sama, pH H_2SO_4 dan HNO_3 lebih rendah dibanding CH_3COOH . Hal ini menunjukkan proses reaksi reduksi-oksidasi



Gambar 5. Pengaruh jenis asam pada penentuan Sn dengan metode HG-QFAAS



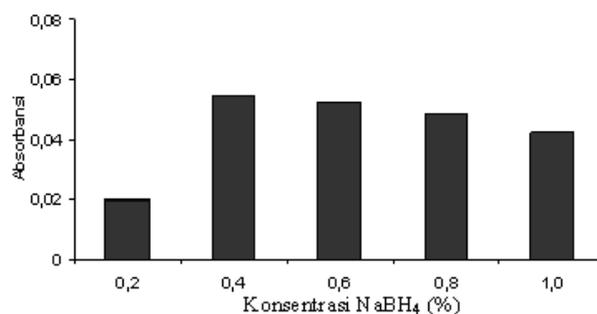
Gambar 6. Pengaruh konsentrasi CH₃COOH pada penentuan Sn (II) dengan metode HG-QFAAS

dalam separator gas-cair sangat dipengaruhi oleh pH larutan. Pada pH yang lebih rendah, kualitas hidrida-logam yang dihasilkan akan menurun. Dari Gambar 5. dapat diketahui, CH₃COOH memberikan sinyal yang lebih baik dibandingkan dengan jenis asam yang lain. Untuk pekerjaan selanjutnya asam ini yang digunakan pada proses pembentukan hidrida.

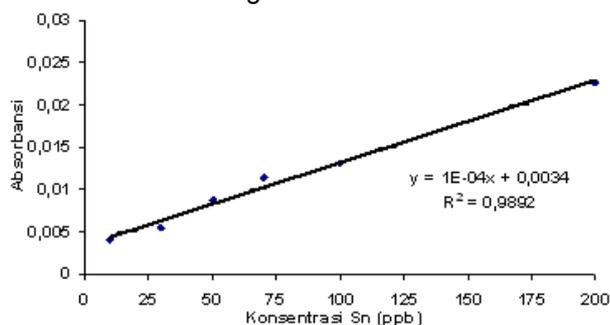
Optimasi Konsentrasi CH₃COOH

Konsentrasi asam yang encer atau lebih pekat sangat berpengaruh dalam proses pembentukan hidrida. Pada tahap ini CH₃COOH dibuat bervariasi pada berbagai konsentrasi, sementara konsentrasi standar Sn(II) dan reduktan dibuat tetap. Hasil pengukuran ditunjukkan pada Gambar 6.

Dari Gambar 6 dapat diketahui bahwa konsentrasi optimum CH₃COOH yang digunakan adalah 0,3 M. Pada konsentrasi asam terlalu besar, akan terjadi pengenceran terhadap hasil reaksi, karena perbandingan antara jumlah H₂ yang dihasilkan terhadap jumlah atom Sn terlalu besar (ada kelebihan gas H₂). Pengenceran produk ini dapat menyebabkan intensitas sinyal menjadi berkurang. Asumsi yang lain menunjukkan pada konsentrasi asam yang lebih tinggi menghasilkan gas CO₂ yang lebih banyak. Gas CO₂ yang terbentuk akan mengganggu proses pembentukan hidrida-logam, sehingga pembentukan populasi hidrida-Sn tidak maksimal [9,14].



Gambar 7. Pengaruh konsentrasi NaBH₄ pada penentuan ion Sn dengan metode HG-QFAAS



Gambar 8. Kurva kalibrasi penentuan Sn(II) dengan metode HG-QFAAS

Pengaruh Konsentrasi NaBH₄

Untuk mengetahui pengaruh konsentrasi NaBH₄ pada proses pembentukan hidrida, dilakukan dengan memvariasikan konsentrasi NaBH₄ pada konsentrasi asam dan standar Sn(II) dibuat tetap, seperti ditunjukkan pada Gambar 7.

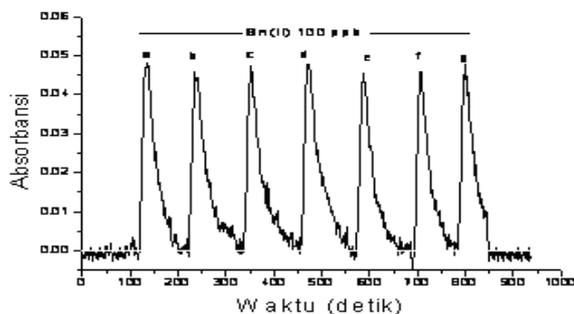
Dari Gambar 7 ditunjukkan bahwa konsentrasi NaBH₄ yang paling optimal pada penelitian ini adalah 0,4%. Pada konsentrasi NaBH₄ yang lebih tinggi akan mengakibatkan jumlah gas H₂ yang terbentuk semakin banyak, sehingga dapat mengurangi populasi hidrida-logam yang terbentuk. Pada kondisi ini reaksi akan berjalan terlalu cepat, sehingga ada sejumlah uap air yang ikut masuk ke dalam nyala AAS, yang dapat mengganggu proses atomisasinya.

Kinerja Analitik Metode HG-QFAAS Untuk Penentuan Konsentrasi Sn(II)

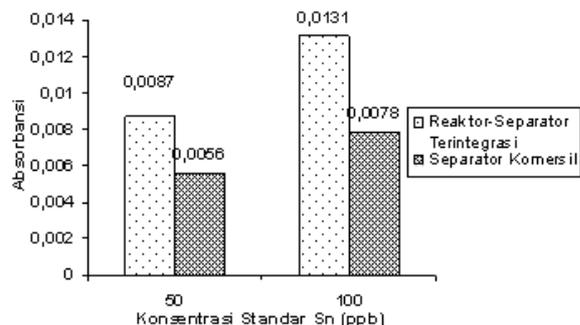
Berdasarkan berbagai optimasi yang telah dilakukan, selanjutnya dapat dilakukan penentuan kinerja analitik metode HG-QFAAS untuk analisis ion Sn(II).

Penentuan Kurva Kalibrasi

Pengukuran berbagai variasi konsentrasi Sn(II) dilakukan pada kondisi optimum yang diperoleh, seperti ditunjukkan pada Gambar 8.



Gambar 9. Profil kromatogram keboleholungan Sn (II) 100 ppb pada berbagai pengukuran



Gambar 10. Perbandingan reaktor-separator gas-cair terintegrasi dan separator komersial

Tabel 2. Perbandingan limit deteksi pengukuran ion Sn pada berbagai metode

Metode	Limit Deteksi ($\mu\text{g/L}$)	Massa minimum terdeteksi (pg Sn)
AAS Langsung	4650	4650
HG-FAAS	71,06	71,06
HG-QFAAS terintegrasi	3,74	3,74

Tabel 3. Penentuan Sn pada sampel air dengan metode HG-FAAS

Sampel	[Sn] $\mu\text{g L}^{-1}$	Sn ditambahkan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Sn ditemukan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recovery (%)
S. Cikapundung	DLD	100	$95,7 \pm 0,38$	95,73
S. Cidurian	DLD	100	$96,9 \pm 0,47$	96,98
Sampel Lab	100	100	$99,3 \pm 0,36$	99,36

DLD: Dibawah Limit Deteksi

Dari Gambar 8. daerah rentang linear konsentrasi Sn(II) 10 – 200 ppb diperoleh persamaan garis regresi: $Y = 0,0001X + 0,0034$ dengan koefisien korelasi (R) = 0.9892. Hasil ini menunjukkan pengukuran yang sangat baik untuk analisis ion Sn(II) dalam larutan sampel.

Penentuan Batas Deteksi Pengukuran

Batas deteksi ditentukan dengan pengukuran harga absorbansi terkecil yang masih dapat ditentukan dan dibedakan dari sinyal yang diberikan oleh blanko dengan beberapa kali pengukuran. Batas deteksi dinyatakan sebagai perbandingan sinyal standar (S) terhadap sinyal blanko (N) atau $S/N = 3$.

Dari hasil penelitian yang diperoleh, batas deteksi untuk penentuan ion Sn(II) dengan metode HG-QFAAS adalah $3,74 \mu\text{g/L}$ untuk volume injeksi sampel $100 \mu\text{L}$ (massa minimum terdeteksi adalah $3,74 \text{ pg Sn}$). Jika dibandingkan dengan pengukuran ion Sn(II) secara langsung FAAS dan dengan metode HG-FAAS, ditunjukkan pada Tabel 2.

Dari Tabel 2. ditunjukkan bahwa metode HG-QFAAS terintegrasi dengan reaktor separator gas-cair termodifikasi, yang dikembangkan dapat meningkatkan sensitivitas pengukuran sebanyak 1200 kali dibanding pengukuran dengan FAAS langsung. Hal ini menunjukkan metode yang dikembangkan sangat baik digunakan dalam analisis ion Sn(II) dalam konsentrasi rendah.

Penentuan Keboleholungan Pengukuran

Keboleholungan (*repeatability*) ditentukan dengan mengukur absorbansi larutan standar Sn(II) 100 ppb berulang kali dengan kondisi yang sama seperti pengukuran di atas. Keboleholungan ditunjukkan dengan % KV (koefisien variansi). Hasil pengukurannya ditunjukkan pada Gambar 9.

Dari hasil penelitian yang diperoleh, % KV untuk penentuan ion Sn(II) 100 ppb dengan metode HG-QFAAS adalah 1,12%. Hasil ini menunjukkan suatu kinerja yang cukup baik untuk analisis Sn(II) pada tingkat konsentrasi rendah.

Aplikasi Metode HG-QFAAS Terhadap Sampel Air Dari Alam

Reaktor separator gas-cair yang telah dibuat dan divalidasi untuk penentuan Sn(II) ini juga diuji cobakan terhadap sampel air yang diambil dari sungai Cikapundung dan sungai Cidurian serta sampel yang berasal dari laboratorium. Untuk melihat pengaruh matriks terhadap penentuan Sn dilakukan dengan metode *spike*. % *recovery* yang diperoleh cukup memadai yaitu $> 95\%$, seperti ditunjukkan pada Tabel 3.

Peningkatan Sinyal

Uji peningkatan sinyal ini dilakukan dengan membandingkan absorbansi yang dihasilkan oleh reaktor separator gas-cair terintegrasi dengan separator gas-cair komersial yang ada (berasal dari buatan pabrik, EHG 3000 GBC) pada konsentrasi standar Sn 50 dan 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Hasil pengukuran seperti terlihat pada Gambar 10.

Dari hasil penelitian ini diperoleh data bahwa reaktor-separator gas-cair terintegrasi memberikan peningkatan sinyal sebesar 1,55 kali untuk 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$ dan 1,51 kali untuk 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Terjadinya peningkatan sinyal yang cukup berarti ini antara lain disebabkan oleh efektifnya fungsi reaktor-separator gas-cair yang terintegrasi yang telah dikembangkan.

KESIMPULAN

Reaktor separator gas-cair yang dimodifikasi dengan berbagai ukuran dan terintegrasi ke dalam sistem HG-QFAAS, ternyata dapat meningkatkan sensitivitas penentuan ion Sn(II) dalam larutan. Separator gas-cair yang paling baik adalah dengan panjang tabung 9,0 cm dan diameter tabung 3,0 cm, dengan teknik percampuran antara reagen asam, sampel dan reduktan berlangsung dalam koil reaksi sebelum ke separator gas-cair. Kinerja analitik yang diperoleh cukup memadai, ditunjukkan dengan kebolehlungan 1,12%, limit deteksi 3,74 $\mu\text{g L}^{-1}$ untuk volume injeksi sampel 100 μL (3,74 pg Sn), sensitivitas untuk penentuan Sn(II) dengan metode ini 1200 kali lebih baik dari metode penentuan Sn(II) secara langsung dengan FAAS. Akurasi pengukuran sangat baik, ditunjukkan dengan % *recovery* penentuan Sn(II) dalam sampel air > 95%, menunjukkan teknik ini layak digunakan untuk analisis ion Sn hingga orde pikogram.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih kami ucapkan kepada DP₂M-DIKTI Jakarta melalui Proyek Penelitian Hibah Bersaing XV 2007/2008. Juga kepada Pemerintahan Propinsi Kalimantan Timur dan Pemerintahan Daerah Kutai Kertanegara atas bantuan dana penelitian yang diberikan.

DAFTAR PUSTAKA

1. Greenwood, N.N. and Earnshaw, A., 1989, *Chemistry of Elements*, Pergamon Press. Oxford.
2. Leroy, M.J.F., Quevauviller, P., Donard, O.F.X., and Astruc, M., 1998, *Pure Appl. Chem.*, 70, 2051-2064.
3. Attar, K.M., 1996, *Appl. Organomet. Chem.*, 10, 317-337.
4. Garcia, E.S., Alonso, J.I.G., and Sanz-Medel, S., 1995, *J. Mass Spectrom.*, 32, 542-549.
5. Pohl, P. and Zyrnicki, W., 2002, *Anal. Chim. Acta*, 468, 71-79.
6. Gotti, M., Rivaro, P., and Frache, R. 2001, *J. Anal. At. Spectrom.*, 16, 270-274.
7. Moreda-Piñeiro, J., López-Mahía, P., Muniategui-Lorenzo, M., Fernández-Fernández, E., and Prada-Rodríguez, D. 2002, *Anal. Chim. Acta.*, 461, 261-271.
8. Juris Meija, J., Mester, Z., and D'Ulivo, A. 2007, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 18, 337-345.
9. Haug, H.O. and Yiping, L., 1995, *Spectrochim. Acta, Part B*, 50, 1311-1324.
10. Kumar, A.R. and Riyazuddin, P., 2005, *Anal. Sci.*, 21, 1401-1410.
11. Anthemidis, A.N., Zachariadis, G.A., and Stratis, J.A., 2005, *Anal. Chim. Acta.*, 547, 237-242.
12. Nakahara, T., 2005, *Anal. Sci.*, 21, 477-484.
13. Ritschdorff, E.T., Fitzgerald, N., McLaughlin, R.G.J., and Brindle, I.D., 2005, *Spectrochim. Acta, Part B*, 60, 139-143.
14. Grutter, U.M., Hitzke, M., Kresimon, J., and Hirner, A.V., 2001, *J. Chromatogr. A*, 938, 225-236.