

PENENTUAN NILAI KETIDAKPASTIAN ANALISIS MERKURI (HG) PADA DAUN SINGKONG MENGGUNAKAN METODE *SOLID SAMPLING ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY*

UNCERTAINTY DETERMINATION IN THE ANALYSIS OF MERCURY IN CASSAVA LEAVE USING SOLID SAMPLING ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY

Iwan Sumarlan^{1*}, Suhufa Alfarisa²

¹Program Studi Kimia, Fakultas MIPA Universitas Mataram, Jalan Majapahit No 62, Mataram Lombok, 83125, Nusa Tenggara Barat, Indonesia

²Program Studi Fisika Universitas PGRI Palembang, Jln. Ahmad Yani. No. 9. Palembang 30116. Indonesia

*Email: i.sumarlan@unram.ac.id

Diterima: 11 Juli 2018. Disetujui: 20 September 2018. Dipublikasikan: 30 September 2018

Abstrak. Merkuri (Hg) merupakan logam berat yang berbahaya bagi tubuh apabila keberadaannya melebihi ambang batas. Penentuan Hg telah banyak dilakukan salah satunya dengan menggunakan instrumen AAS (*Atomic Absorption Spectrophotometry*). Pada penelitian ini, analisis kandungan Hg dari daun singkong dilakukan dengan menggunakan SS AAS (*Solid Sampling Atomic Absorption Spectrophotometry*) di mana sampel dalam bentuk padatan. Preparasi sampel daun singkong dilakukan dengan menggunakan alat *freeze dryer*, sebuah alat pengering pada suhu rendah. Dari data percobaan diperoleh nilai akurasi sebesar 98,65% dan presisi sebesar 98,34%, batas deteksi 0,00029 ng/g. Konsentrasi Hg yang diperoleh di sampel daun singkong sebesar 335,069 ng/g dengan nilai ketidakpastian relatif sebesar 3,7274 ng/g dan nilai ketidakpastian diperluas sebesar 7,4548 ng/g.

Kata kunci: SS AAS, Ketidakpastian, Merkuri, Presisi, Akurasi, Batas deteksi.

Abstract. Mercury (Hg) is one of the dangerous toxic metal for the human body. Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS) may apply for Hg sample detection. In this research, Hg in cassava leaf was analyzed using Solid Sampling Atomic Absorption Spectrophotometry (SS AAS) in which the sample was in the solid form. The preparation of sample was done using Freeze Dryer to dry sample in the low temperature. The experimental result showed that the SS AAS method has accuracy of 98.65 % with the precision of 98.34% and the limit of detection of 0.00029 ng/g. Hg concentration in the sample was also found to be 335.069 ng/g with its relative uncertainty and wide uncertainty is 3.7274 ng/g and 7.4548 ng/g respectively.

Key words: SS AAS, Uncertainty, Mercury, Precision, Accuracy, Limit of Detection

PENDAHULUAN

Merkuri (Hg) merupakan logam berat berbahaya dan bersifat toksik bagi tubuh. Logam ini dapat terakumulasi di dalam tanaman baik di bagian daun, akar maupun batang. Penentuan kadar merkuri pada sampel tanaman relatif sulit dilakukan karena sifatnya yang sangat sensitif terhadap suhu [1-3]. Salah satu alat yang dapat digunakan untuk mendeteksi Hg dalam bentuk serbuk adalah SS-AAS. Untuk analisis secara langsung dapat digunakan dan memberikan banyak kemudahan, dibanding menggunakan bahan cair. Bahan padatan tidak memerlukan pelarut ataupun pengenceran melainkan melalui penimbangan dan langsung dilakukan pembakaran dalam tungku grafit [4]. Prinsip kerja alat ini mirip dengan AAS, yaitu logam yang terkandung didalam sampel diubah menjadi atom bebas. Atom bebas tersebut mengabsorpsi radiasi dari sumber cahaya yang kemudian diukur pada panjang

gelombang tertentu menurut jenis logam dari cuplikan yang dianalisis [5].

Untuk memperoleh data yang akurat perlu ditentukan estimasi ketidakpastiannya. Pada alat SS-AAS ini, penentuan ketidakpastian relatif lebih sederhana karena cuplikan yang telah dipreparasi langsung ditimbang dengan alat timbangan yang terhubung dengan alat SS-AAS. Estimasi ketidakpastian pengukuran termuat pada dalam pedoman ISO 17025. Untuk itu laboratorium pengujian harus juga mempunyai dan menerapkan prosedur untuk mengestimasi ketidakpastian pengukuran tersebut. Dalam hal-hal tertentu sifat dasar metode pengujian dapat menghambat penghitungan ketidakpastian pengukuran yang teliti secara metrologis dan absah secara statistik [6-7].

Tanaman pangan sangat mungkin mengandung logam berat seperti merkuri [8-11]. Hal ini tentu akan sangat berdampak buruk bagi kesehatan manusia. Pada penelitian ini akan dilakukan estimasi ketidakpastian hasil pengujian

unsur Hg pada daun singkong yang diperoleh di daerah Kaliadem Yogyakarta pada tahun 2007 pasca erupsi merapi.

METODE PENELITIAN

Bahan: Nitrogen cair, Daun Singkong, Silika Gel, SRM (CRM, *certified reference material*)

Alat: Freeze Drying Lyovac GT 2, Trivac vacuum pump, Bell jar, gelas akrilik pada "Drying Chamber", Penumbuk Stainless Steel, Mortar Agat, Ayakan 100 mesh, seperangkat alat SS - AAS (AAS 5 EA, ZEISS, PC komputer dengan System Operasi (SO) /22.1 dan AAS 5 EA *Control Soft Ware*), Lampu Katoda Rongga Hg, Tungku Grafit, Timbangan Mikro, Homogeniser Spex

HASIL DAN PEMBAHASAN

Kurva kalibrasi dibuat untuk mengetahui hubungan antara absorbansi dengan sampel merkuri. Dari data

Table 2 Perhitungan regresi linier untuk memperoleh persamaan linier guna menghitung kadar Hg dalam daun singkong.

No	Xi	Yi	Xi-Xr	(Xi-Xr) ²	Yi-Yr	(Yi-Yr) ²	(Xi-Xr)(Yi-Yr)
1	0,0000	0,001	-0,0161	0,259x10 ⁻³	-0,666	0,443500	0,010722
2	0,2790	0,547	-0,0039	0,152x10 ⁻³	-0,12	0,014400	0,000468
3	0,3400	0,662	0,0077	0,001x10 ⁻³	-0,005	0,000025	0,000006
4	0,5420	0,910	0,0077	0,059x10 ⁻³	0,247	0,061000	0,001902
5	0,6740	1,211	0,0135	0,182x10 ⁻³	0,544	0,295900	0,007344
	Xr:0,0161	Yr:0,667	0	5,174x10 ⁻³	0	0,8148	0,020442

Dari Tabel 2 diperoleh X rerata = 0,0161, Y rerata = 0,667, a = 0,0308 dan b = 39,510 dan r = 0,9956 sehingga diperoleh persamaan Y = 39,510x + 0,0308

Tabel 3. Perhitungan untuk batas deteksi dan variansi residual (s)

No	Xi	Yi	Y*	(Yi-Y*) ²
1	0,0000	0,001	0,0308	0,0009
2	0,2790	0,547	0,5128	0,0012
3	0,3400	0,662	0,6194	0,0018
4	0,5420	0,910	0,9711	0,0033
5	0,6740	1,211	1,2002	0,0001
Jumlah	0,0805	2,593		0,0073

Nilai Y* diperoleh melalui persamaan Y = 39,510x+0,0308

$$S_{y/x} = S_d = \sqrt{\sum(Y - Y^*)^2 / n - 2}$$

$$S_{y/x} = S_d = \sqrt{0,0073/3}$$

$$S_{y/x} = S_d = 0,0493$$

$$S \text{ (variansi Residual)} = 0,0073/2 = 0,0024$$

$$\text{Batas deteksi} = 0,00029 \text{ ng}$$

kurva kalibrasi akan diperoleh nilai regresi linier (r). kurva kalibrasi dibuat menggunakan *reference material NIST 1515 apple leave* yang telah disertifikasi oleh *Bureau of Analytical Standar*. Kurva kalibrasi SRM 1515 ditunjukkan pada table 1. Dari table 1 diperoleh persamaan regresi liniernya seperti pada Tabel 2.

Table 1: Kurva kalibrasi SRM 1515

Nama	Massa SRM	Massa Hg	Absorbansi
Blanko	0,0000	0,0000	0,001
Standar 1	0,2790	0,0122	0,547
Standar 2	0,3400	0,0149	0,662
Standar 3	0,5420	0,0238	0,910
Standar 4	0,6740	0,0296	1,211

Tabel 4. Kadar hasil analisis Hg dalam SRM

No	Konsentrasi Hg pada SRM NIST 1515 (Xs)	Konsentrasi (ng/g) Hg yang terdeteksi (Xi)	(Xi-Xr) ²
1	0,0440	0,0416	0,0000090
2	0,0440	0,0438	0,0000006
3	0,0440	0,0446	0
4	0,0440	0,0461	0,0000002
5	0,0440	0,0471	0,0000063
6	0,0440	0,0427	0,0000036
7	0,0440	0,0452	0,0000004
8	0,0440	0,0456	0,0000010
9	0,0440	0,0431	0,0000023
10	0,0440	0,0468	0,0000049
	Xs=0,0440	Xr=0,0446	Σ 4,9 x 10⁻⁶

Table 5: kadar Hg pada daun singkong

No	Kadar Hg (ng/n)
1	333,84
2	348,58
3	347,00
4	351,61
5	324,97
6	321,60
7	338,52
8	321,18
9	339,95
10	323,44
Rerata	335,069±11,772

Dari Tabel 4 diperoleh nilai hasil rerata (Xr) analisis sebesar 0,0446 µg/g = 44,6 ng/g dan standar deviasi 0,000074 sehingga kadar hasil analisis Hg pada SRM menjadi 44,6 ± 0,000074 ng/g. Dari table 4 di atas juga diperoleh nilai akurasi: 98,65 % dan presisi: 98,34 %. Nilai akurasi dan presisi diperoleh melalui rumus:

$$\text{Akurasi} = \left(100 - \frac{ks-ha}{ha}\right) \times 100\%$$

$$\mu_r = \sqrt{\mu_{pnb}(I)^2 + \mu_{pnb}(II)^2 + (\mu_s/cs)^2 + (\mu_p/csp)^2 + (\mu_{cup}/ccup)^2 + (\mu_{kkl})^2}$$

di mana: µs = Ketidakpastian baku standar SRM; µp = Ketidakpastian baku percobaan standarSRM; µcup = ketidakpastian baku cuplikan; µkkal = ketidakpastian kurva kalibrasi; µpnb = ketidakpastian

Ketidakpastian pengukuran Hg pada sampel daun singkong meliputi:

1. Ketidakpastian baku penimbangan I SRM (dari sertifikat menunjukkan ketidakpastian total neraca adalah 0,0143 mg (sudah dikalikan 2):

Di mana: ks kadar Hg dalam SRM dan ha kadar Hg hasil analisis

$$\text{Presisi} = \left(100 - \frac{sd}{ha}\right) \times 100\%$$

Penentuan nilai ketidakpastian hasil analisis Hg dalam sampel daun singkong menggunakan persamaan di bawah ini.

baku penimbangan; csp = konsentrasi standar percobaan; ccup = konsentrasi cuplikan; cs = konsentrasi Hg dalam SRM

$$\sqrt{\left(\frac{0,0143}{2}\right)^2 + \left(\frac{0,74}{\sqrt{10}}\right)^2} = 0,23$$

2. Ketidakpastian baku penimbangan II sampel daun ketela (dari sertifikat menunjukkan ketidakpastian total neraca adalah 0,0143 mg (sudah dikalikan 2) =

$$\sqrt{\left(\frac{0,0143}{2}\right)^2} + \sqrt{\left(\frac{11,7723}{\sqrt{10}}\right)^2} = 3,72$$

3. Hasil eksperimen kadar Hg dalam daun singkong $335,069 \pm 11,7723$ ng/g maka ketidakpastian instrument, $\mu = 11,7723/\sqrt{10} = 3,72$ ng/g
4. Datta sertifikat NIST 1515 menunjukkan kadar Hg $0,0440 \pm 0,0039$ $\mu\text{g/g}$ maka harga baku kemurnian standar $\mu = 0,0039/2 = 1,95$ ng/g.

5. Tidakpastian baku presisi metode $0,0446 \pm 0,00074$ $\mu\text{g/g}$ maka ketidakpastian $\mu = 0,00074/\sqrt{10} = 0,23$ ng/g
6. Ketidakpastian baku kurva kalibrasi var $(X) = S^2/b^2$ dimana $S^2 = 0,0024$, $b = 39,510$.
 $\text{Var}(x) = s^2/b^2 = (0,0024)^2/(39,510)^2 = 2,6833 \times 10^{-4}$ maka ketidakpastian kurva kalibrasi $\mu(x,y) = \sqrt{\text{var}} = \sqrt{2,6833 \times 10^{-4}} = 0,02$

$$\mu r = \sqrt{(0,23)^2 + (3,72)^2 + (1,95/44)^2 + (0,23/44,6)^2 + (3,72/335,069)^2 + (0,02)^2}$$

$$\mu r = 3,7274$$

$$\mu d = 2x \mu r = 7,4548$$

KESIMPULAN

Dari data percobaan diperoleh nilai akurasi sebesar 98,65 % dan presisi sebesar 98,34%, batas deteksi 0,00029 ng/g. Konsentrasi Hg yang diperoleh di sampel daun singkong sebesar 335,069 ng/g dengan nilai ketidakpastian relatif sebesar 3,7274 ng/g dan nilai ketidakpastian diperluas sebesar 7,4548 ng/g.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Palar, 1998, *Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat*, RinelaCipta Bandung
- [2] Sukib, S., & Mutiah, M. (2016). Eliminasi Gangguan Matriks Dalam Analisis Merkuri Hg Sebagai Senyawa Kompleks Thio Michler's Keton Secara Spektrofotometri. *Jurnal Pijar Mipa*, 11(1).
- [3] Sheila, 1994, *Source and Forms of Potentially Toxic metal in Soil-plan System*, Chichester
- [4] SamindanWisjahudin, 2007, *Estimasi Ketidakpastian Analisis Hg dalam Cuplikan Ikan dan Udang dengan metode SSAAS*, Prosiding PPI-PDIPTDN Pusat Akselerator dan proses Bahan-BATAN
- [5] Wen-Yi Chen, Yu-Chun Wang dan Mao-sung Luo, 2002, *Determination of Total Mercury and Methyl Mercury in Human Hair by Using Graphite-Furnace Atomic Absorption Spectrophotometry Using 2,3-Dimercaptopropane-1-sulfonate as a Complexing Agent*, The Japan Society for Analytical Chemistry.
- [6] Zulfikah, Z., Basir, M., & Isrun, B. (2014). Konsentrasi merkuri (Hg) dalam tanah dan jaringan tanaman kangkung (*Ipomoea Reptans*) yang diberi bokashi kirinyu (*Chromolaena Odorata L.*) pada limbah tailing

penambangan emas poboya kota palu. *AGROTEKBIS*, 2(6).

- [7] Golow, A. A., & Adzei, E. A. (2002). Mercury in surface soil and cassava crop near an alluvial goldmine at Dunkwa-on-Offin, Ghana. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 69(2), 228-235.
- [8] Adjorlolo-Gasokpoh, A., Golow, A. A., & Kambo-Dorsa, J. (2012). Mercury in the surface soil and cassava, Manihot esculenta (flesh, leaves and peel) near goldmines at Bogoso and Prestea, Ghana. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 89(6), 1106-1110.
- [9] Obiri, S., Dodoo, D. K., Okai-Sam, F., Essumang, D. K., & Adjorlolo-Gasokpoh, A. (2006). Cancer and non-cancer health risk from eating cassava grown in some mining communities in Ghana. *Environmental monitoring and assessment*, 118(1-3), 37-49.
- [10] Nyanza, E. C., Dewey, D., Thomas, D. S., Davey, M., & Ngallaba, S. E. (2014). Spatial distribution of mercury and arsenic levels in water, soil and cassava plants in a community with long history of gold mining in Tanzania. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 93(6), 716-721.
- [11] Idodo-Umeh, G., & Ogbeibu, A. E. (2010). Bioaccumulation of the heavy metals in cassava tubers and plantain fruits grown in soils impacted with petroleum and non-petroleum activities. *Research Journal of Environmental Sciences*, 4(1), 33-41.