

**PENGARUH MEDIUM REAKSI HCl PADA ANALISIS SPESIASI ARSENITE
(H₃AsO₃) DAN ARSENATE (H₃AsO₄) DENGAN METODA HG-AAS**

Damris Muhammad

Program Studi Pendidikan Kimia FKIP Universitas Jambi, Kampus Mandalo Darat Jambi

Email: damrism@gmail.com

ABSTRAK

Medium reaksi HCl dalam analisis spesiasi arsenite dan arsenate memberikan pengaruh terhadap absorbansi kedua spesies dengan menggunakan metode *HG-AAS*. Analisis arsenite didalam arsenate memungkinkan bilamana medium reaksi yang digunakan HCl 0,03 M dan NaBH₄ 0,03%. Konsentrasi arsenate dapat ditentukan dari selisih konsentrasi total dengan konsentrasi arsenite. Analisis konsentrasi total dilakukan pada konsentrasi HCl tinggi dengan penambahan KI sebagai zat pra-reduksi sebelum analisis dilakukan.

Kata kunci: arsenit, arsenat, spesiasi, HCl, NaBH₄, KI

ABSTRACT

Effects of HCl reaction medium on speciation analysis of arsenite and arsenate in aqueous sample using HG-AAS method were described. Analysis of arsenite in the presence of arsenate is possible when the reaction medium of HCl 0,03 M and NaBH₄ 0,03% was used. Concentration of arsenate species was calculated from the difference between total arsen concentration and arsenite. Total concentration analysis was conducted at higher HCl concentrations with addition of KI as a pre-reducing agent to the sample before the analysis.

Keywords: arsenite, arsenate, speciation, HCl, NaBH₄, KI

PENDAHULUAN

Analisis spesiasi suatu unsur adalah sangat penting karena distribusi, mobilitas dan toksisitas unsur di lingkungan banyak ditentukan oleh spesiasinyaⁱ. Disamping itu spesiasi juga penting untuk memperkirakan dampak keberadaan suatu unsur terhadap kualitas lingkungan. Dalam hal ini disamping jumlah atau konsentrasi total yang ada keberadaan suatu unsur secara fisik di lingkungan lebih menentukan^{ii,iii,iv}.

Arsen adalah salah satu unsur yang lebih awal diketahui efek toksisitasnya terhadap manusia^v, akan tetapi pengetahuan

tentang toksisitas tersebut disebabkan oleh spesies arsen tertentu relatif baru diketahui.

Beberapa spesies arsen diketahui bersifat sangat toksik terhadap manusia sedangkan spesies yang lain tidak toksik^{vi}. Dari studi pajanan arsen melalui pernapasan dan melalui oral diketahui bahwa sifat karsinogen arsen disebabkan oleh spesies arsen anorganik sedangkan spesies organik bersifat non toksik^{iii,vii}. Spesies anorganik dapat ditemukan dalam dua bentuk yaitu sebagai arsenite yaitu spesies arsen oksidasi +3 dan arsenate spesies arsen oksidasi +5. Spesies arsenite bersifat lebih

toksik dibandingkan spesies arsenate dan keduanya dapat ditemukan bersamaan larut dalam air sungai atau air bawah tanah (Damris, 2005). Arsine (AsH_3) adalah spesies arsen yang paling toksik diantara spesies arsen lainnya, tetapi keberadaannya di lingkungan jarang ditemukan.

Penentuan konsentrasi total arsen dalam suatu sampel untuk pemeriksaan kualitas lingkungan memberikan informasi yang terbatas dan dapat menyesatkan sehingga tidak dapat dijadikan dasar untuk memperkirakan dampak unsur tersebut terhadap lingkungan. Pemeriksaan setiap spesies yang ada memberikan informasi yang akurat untuk pemeriksaan kualitas lingkungan.

Berbagai metoda analisis spesiasi arsen dalam sampel lingkungan banyak tersedia seperti dilaporkan oleh banyak peneliti^{9, viii}. Metoda yang paling banyak digunakan adalah yang didasarkan pada pemisahan setiap spesies yang ada sebelum tahapan analisis. Bagaimanapun, metoda tersebut relatif mahal untuk keperluan analisis rutin dilaboratorium. Metoda HG-AAS (Hydride Generation - Atomic Absorption Spectrometry) adalah alternatif yang banyak digunakan karena memberikan beberapa keuntungan seperti sederhana, cepat dan akurat serta presisi tinggi dengan biaya yang relatif murah. Disamping itu metoda ini tidak

memerlukan pemisahan spesies yang ada dalam tahapan analisis.

Analisis arsen dengan metoda HG-AAS didasarkan pada reaksi pembentukan arsine antara spesies arsenite dan arsenate dengan reduktor NaBH_4 . Karena perbedaan efisiensi reaksi pembentukan arsine antara kedua spesies maka dapat dimanfaatkan untuk tujuan analisis spesiasi dengan memvariasikan suasana medium reaksi^{ix}. Tujuan yang ingin dicapai dalam studi ini adalah untuk mempelajari pengaruh media reaksi dalam analisis spesiasi arsenite dan arsenate dalam sampel air.

METODE PENELITIAN

Alat tambahan AAS yaitu VGA accessories digunakan untuk menghasilkan arsine dan alat ini adalah alat aliran kontinue (continuous flow). Larutan sampel arsen yang mengandung HCl dialirkan dengan laju 8 ml/min dan zat pereduksi NaBH_4 dialirkan dengan laju 1 ml/min. Campuran arsine dan cairan dialirkan melalui kumparan reaksi (reaction coil) sepanjang 100 cm dan arsine dipisahkan dari cairan dalam gas-liquid separator dengan bantuan aliran nitrogen menuju quartz cell yang dipanaskan dengan nyala sehingga arsine teratomisasi dan absorbansi dapat diukur^x.

Semua alat gelas dicuci dalam 1M HCl selama 24 jam dan dicuci dengan air

distilasi. Semua bahan kimia adalah analytical grade. Berbagai konsentrasi NaBH_4 distabilisasi dengan NaOH dan semua larutan arsen standar disiapkan dalam medium HCl dengan menambahkan zat pre-reduksi atau tanpa zat pre-reduksi.

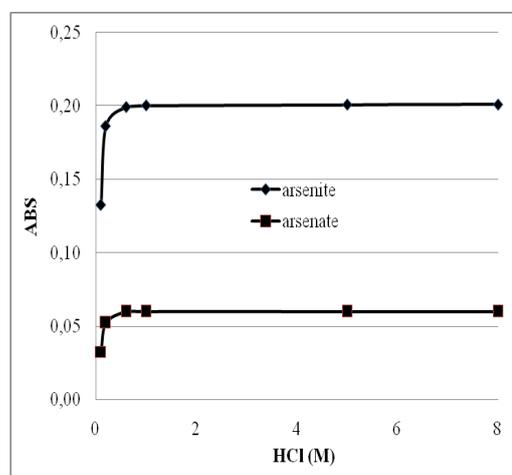
HASIL DAN PEMBAHASAN

Penentuan Absorbansi Arsenite dan Arsenate

Tahap awal dari studi ini adalah mempelajari absorbansi untuk masing-masing arsenite dan arsenate pada berbagai konsentrasi asam HCl dengan tanpa penambahan zat pre-reduksi. Hal ini dilakukan dengan mempelajari kedua spesies secara terpisah dan absorbansi yang dihasilkan dibandingkan. Untuk memastikan pengukuran absorbansi dilakukan dengan tepat, maka kalibrasi dilakukan secara reguler untuk mengecek stabilitas absorbansi yang diberikan.

Gambar 1 memberikan absorbansi arsenate dan arsenite masing-masing $10 \mu\text{g/L}$ pada berbagai konsentrasi HCl dan konsentrasi NaBH_4 yang tetap pada $0,1\%$ (b/v). Dari gambar dapat diketahui bahwa konsentrasi asam HCl sebagai medium reaksi mempengaruhi absorbansi arsenite dan arsenate. Secara umum peningkatan konsentrasi asam HCl diikuti dengan peningkatan absorbansi kedua spesies arsen, terutama pada konsentrasi HCl yang rendah. Pada konsentrasi HCl 2M atau lebih

absorbansi kedua spesies relatif stabil tidak berubah. Bagaimanapun, absorbansi arsenite selalu lebih tinggi dari absorbansi yang diberikan oleh arsenate pada semua konsentrasi asam yang dipelajari.



Gambar 1. Absorbansi H_3AsO_3 dan H_3AsO_4 masing-masing $10 \mu\text{g/L}$ sebagai fungsi konsentrasi HCl dan NaBH_4 $0,6\%$ (b/v)

Perbedaan absorbansi di atas dapat dijelaskan berdasarkan pada efisiensi reaksi pembentukan arsine oleh spesies arsenite dan arsenate. Perbedaan ini telah dihubungkan dengan tetapan ionisasi pertama kedua spesies¹⁵. Harga pK_{a1} arsenate ($2,20$) yang rendah berarti protonasinya terbatas dibandingkan arsenite dengan asam dengan pK_{a1} ($9,22$) yang tinggi. Akibatnya spesies yang terprotonasi dengan NaBH_4 dalam membentuk arsine (AsH_3) menjadi terbatas. Disamping itu reaksi pembentukan arsine dari arsenate merupakan reaksi redoks dua tahap yang berlangsung lebih lambat dari pada reaksi satu tahap arsenite^{xi}.

Perlu ditegaskan bahwa hasil yang diberikan pada Gambar 1 diperoleh dengan kondisi operasional AAS standar seperti diberikan pada manual AAS. Pada kondisi operasional standar ini tidak ada satu kondisi (konsentrasi) HCl sebagai medium reaksi yang memberikan absorbansi yang setara. Hal ini mengindikasikan bahwa penentuan arsen total dengan keberadaan kedua spesies arsenite dan arsenate dapat memberikan hasil yang lebih rendah (*under estimate*).

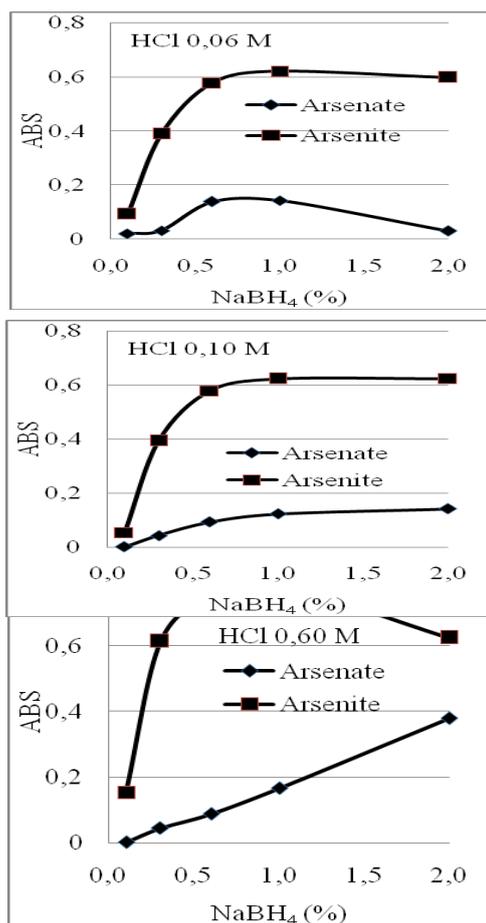
Gambar 1 di atas mengindikasikan bahwa pada konsentrasi HCl yang lebih kecil absorbansi kedua spesies lebih rendah dibandingkan pada konsentrasi HCl yang tinggi. Dari sini menimbulkan pertanyaan apa yang terjadi bila konsentrasi HCl yang lebih rendah digunakan pada NaBH₄ yang juga divariasikan dan apakah pada kondisi tersebut mungkin untuk menurunkan absorbansi arsenate sampai level yang dapat diabaikan.

Pengaruh konsentrasi NaBH₄ pada konsentrasi HCl 0,06-0,6M

Pengaruh penggunaan 0.1-2.0% NaBH₄ dan HCl konsentrasi rendah (0.06, 0.1, dan 0.6M) pada absorbansi arsenite dan arsenate ditunjukkan pada Gambar 2. Dari gambar tampak bahwa penggunaan NaBH₄ di atas 1.0% memberikan sedikit pengaruh terhadap absorbansi, khususnya pada penggunaan HCl 0.1 and 0.6M. Sebaliknya, peningkatan

konsentrasi NaBH₄ lebih besar dari 1.0% dan menggunakan HCl 0.06M menghasilkan penurunan absorbansi kedua spesies dan penurunan yang lebih besar terjadi pada arsenate.

Penggunaan konsentrasi NaBH₄ yang lebih tinggi sampai 2.0% pada konsentrasi HCl 0.06 and 0.6M HCl tidak menghasilkan peningkatan absorbansi. Konsentrasi NaBH₄ yang lebih tinggi tidak dapat digunakan karena absorbansi tidak stabil. Hal ini diperkirakan disebabkan oleh (1) konsentrasi NaBH₄ yang lebih besar 1.0% memberikan larutan yang keruh (satu indikasi terdapat partikel yang tidak larut) yang mengendap dan memberikan larutan jernih bila dibiarkan dalam waktu lama. Endapan akan larut bila bercampur dengan asam dalam kumparan reaksi dan dikarenakan terjadi konsentrasi tinggi yang tidak merata menyebabkan absorbansi yang tidak stabil. Penyaringan larutan atau memisahkannya dari endapan dapat mereduksi secara parsial ketidakstabilan absorbansi. (2) penggunaan konsentrasi NaBH₄ yang tinggi disamping menghasilkan arsine juga menghasilkan gas H₂; kedua gas dapat menyebabkan absorbansi tidak stabil. Beberapa gelembung gas dari larutan tampak pada bagian atas gas-liquid separator bila menggunakan konsentrasi NaBH₄ yang tinggi.



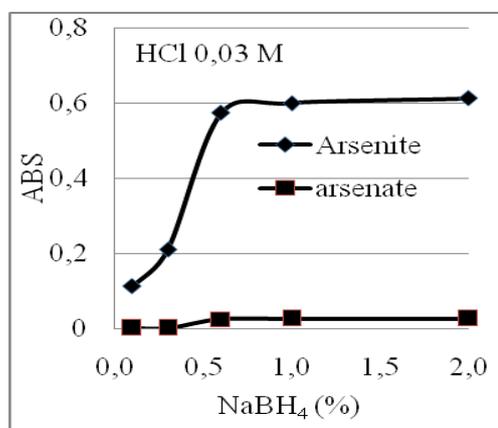
Gambar 2. Pengaruh konsentrasi NaBH₄ pada konsentrasi HCl yang rendah(0,06-0,60M)

Gambar 2 juga menunjukkan bahwa penggunaan NaBH₄ kecil dari 0,6% menghasilkan absorbansi yang menurun. Sebaliknya penggunaan konsentrasi HCl lebih besar dari 0.6M dan konsentrasi NaBH₄ yang rendah menghasilkan intensitas absorbansi untuk arsenite yang medium sedangkan arsenate memberikan absorbansi yang lebih rendah. Secara jelas terlihat bahwa penurunan konsentrasi HCl dari 0,6 menjadi 0,06 dengan menggunakan 2,0% NaBH₄ menghasilkan penurunan absorbansi arsenate yang signifikan. Hal ini

mengindikasikan ada kemungkinan bahwa penggunaan konsentrasi asam yang lebih rendah untuk menurunkan absorbansi arsenate sehingga hanya arsenite saja yang memberikan absorbansi.

Penentuan arsenite pada konsentrasi HCl 0,03 M

Gambar 3 memberikan bahwa penggunaan HCl 0,03 M dan NaBH₄ 2% menghasilkan absorbansi arsenite yang cukup tinggi tapi masih belum bisa menurunkan absorbansi arsenate ke tingkat yang dapat diabaikan. Penurunan konsentrasi HCl dari 0,03M menjadi 0,01M dengan konsentrasi NaBH₄ yang sama menurunkan absorbansi kedua spesies. Penggunaan HCl yang lebih rendah menyebabkan absorbansi kedua spesies menjadi lebih rendah. Penurunan absorbansi dapat dijelaskan dengan peningkatan konsentrasi NaOH yang digunakan dalam menstabilkan reduktor NaBH₄.



Gambar 3. Pengaruh konsentrasi NaBH₄ pada konsentrasi HCl 0,03M pada absorbansi

Gambar 3 menunjukkan bahwa sampel yang mengandung arsenite dan arsenate dapat dianalisis arsenitenya saja bila dilakukan pada konsidi HCl 0,03 M dan NaBH₄ 0,3%. Pada kondisi ini absorbansi arsenate dapat diabaikan. Dengan demikian analisis arsenite saja dengan keberadaan arsenate memungkinkan untuk dilakukan analisis spesiasi kedua spesies. Hal ini bisa dilakukan dengan menentukan konsentrasi total arsen dengan menambahkan zat pre-reduksi KI ke dalam sampel sebelum dilakukan analisis pada konsentrasi asam HCl yang tinggi (Damris, 2005), kemudian dengan sampel yang terpisah ditentukan konsentrasi arsenite. Perbedaan antara konsentrasi total dan konsentrasi arsenite memberikan banyak konsentrasi arsenate yang terdapat dalam sampel.

$$[\text{arsenate}] = [\text{total}] - [\text{arsenite}]$$

KESIMPULAN

Medium reaksi HCl dalam analisis spesiasi arsente dan arsenate memberikan pengaruh terhadap absorbansi kedua spesies. Pada konsentrasi asam yang tinggi spesies arsenite memberikan absorbansi yang selalu lebih tinggi dari pada arsenate. Absorbansi arsenate dapat diabaikan bila reaksi medium HCl 0,03 M digunakan sehingga yang terukur adalah konsentrasi arsenite. Konsentrasi arsenate dapat ditentukan dari

selisih konsentrasi total dengan konsentrasi arsenite.

DAFTAR PUSTAKA

1. Third International Speciation Symposium, September, 1997, Port Douglas, Australia.
2. Ure A.M., and Davidson C.M., 1995 "introduction to speciation", in: chemical speciation in the environment, Ed. Ure A.M., and Davidson C.M., Blackie, Glasgow, 1-5.
3. Pacey G.E., and Ford J.A., 1981 Arsenic speciation by ion-exchange separation and graphite furnace AAS. *Talanta*. 28: 935-938.
4. Chana B.S., and Smith N.J., 1987 Urinary arsenic speciation by HPLC-AAS for monitoring occupational exposure to inorganic arsenic, *Anal Chim Acta*. 197: 177-186.
5. Sadiq, M., 1992 Toxic metal chemistry in marine environments. New York: Marcel Dekker.
6. Damris M (2004) Evolution of chemical contaminant and ecotoxicology studies-case study of arsenic. *Proceeding Seminar Nasional Pendidikan MIPA di UPI Bandung, 9 Oktober*.
7. Shraim, A., Chiswell, B., and Olszowy, H., 1999 Speciation of arsenic by hydride generation-atomic absorption spectrometry (HG-AAS) in hydrochloric

- acid reaction medium. *Talanta*. 50: 1109-1127.
8. Hakala E., and Pyy Lauri, 1992 Selective determination of toxicologically important arsenic species in urine by HPLC-HG-AAS. *Anal At Spectrom*. 7: 191-196.
9. Damris, M., 2003 Fractionation and speciation of arsenic in industrialized sediments of Port Kembla Harbour, NSW Australia. PhD Thesis. University of Wollongong, Australia.
10. Welz, B., and Melcher, M., 1981 Mutual interactions of elements in the HG-AAS. Part 1. Influence of selenium on arsenic determination. *Anal. Chim.Acta*. 131: 17-25.
11. Narsito, Agtardentos, J., and Santoso, S. J., 1990 Study of processes in the HG-AAS of Sb, As and Cd. *Anal Chim Acta*. 137: 189-199.