

PRAKONSENTRASI ION Cu(II) MENGGUNAKAN RESIN BERBASIS MIKROKAPSUL Ca-ALGINAT SECARA *OFF-LINE* DENGAN METODE KOLOM

Aman S. Panggabean^{1*}, Subur P. Pasaribu¹, Ika Y. L. Sari¹

¹*Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Mulawarman*

ABSTRAK

Pangabean dkk., 2012. Prakonsentrasi Ion Cu(II) Menggunakan Resin Berbasis Mikrokapsul Ca-Alginat Secara *Off-Line* Dengan Metode Kolom

Penelitian tentang pengembangan teknik prakonsentrasi ion logam Cu(II) dengan menggunakan kolom yang berisi resin Ca-Alginat telah dilakukan. Teknik prakonsentrasi ini dilakukan secara *off-line*, yaitu sampel air dimasukkan ke dalam kolom, dielusi dengan HCl 1,5 M, kemudian eluatnya ditampung dan diukur dengan spektrofotometer serapan atom. Beberapa parameter penting pada teknik prakonsentrasi ini telah dipelajari. Dari hasil penelitian diperoleh kondisi optimum untuk retensi ion Cu(II) yaitu pada pH 4, volume sampel 4 mL, volume eluen HCl 2 mL dengan konsentrasi 1,5 M, dan kapasitas retensi 3,8269 mg Cu/g resin. Kinerja analitik metode ini sangat baik untuk analisis ion Cu(II) ditunjukkan dari pengukuran nilai batas deteksi sebesar 3,73 µg/L dengan tingkat kebolehlulangan yang dinyatakan sebagai nilai persentase koefisien variansi sebesar 1,2669 %. Metode ini dapat diaplikasikan untuk analisis ion Cu(II) pada sampel air dari lingkungan dengan nilai perolehan kembali > 95 %, dengan menggunakan teknik spike terlihat bahwa matriks sampel yang berasal dari Sungai Mahakam dan Sungai Karang Mumus tidak mempengaruhi hasil pengukuran.

Kata kunci : Prakonsentrasi, Resin Ca-Alginat, Cu(II), Spektrofotometer Serapan Atom

ABSTRACT

Pangabean et al., 2012. Preconcentration of Cu(II) ion using microcapsule Ca-Alginate resin by using column technique.

Research about developing preconcentration technique of Cu(II) ion by using column technique filled with Ca-Alginate resin has been carried out. The preconcentration technique was developed by *off-line* method, water samples were passed through the column and eluted with 1.5 M HCl. The eluate was taken and detected by atomic absorption spectrophotometer. The important parameters for preconcentration technique had been studied. The optimum conditions obtained for the retention of Cu(II) ion was at pH 4, sample volume of 4 mL, the eluate volume of 2 mL with concentration of 1.5 M HCl, and retention capacity of 3.8269 mg Cu/g resin. The analytical performance of this method is good which are shown by the limit of detection of 3.73 µg/L and the reproducibility level shown by the percentage of the coefficient variance of 1.2636 %. The method could be applied for the determination of Cu(II) ion in the water samples from environment with a recovery percentage of > 95% by using the spike method it was shown that matrice of water from Mahakam and Karang Mumus Rivers did not effect the results of measurement.

Keywords : Preconcentration, Ca-Alginate resin, Cu, Atomic Absorption Spectrophotometer

PENDAHULUAN

Tembaga (Cu) merupakan suatu unsur yang penting dan berguna untuk metabolisme. Cu dapat mempengaruhi rasa pada air dan menimbulkan rasa yang tidak enak pada konsentrasi diatas 10 mg/L. Menurut Palar, (1994) keberadaan Cu dalam perairan ditemukan dalam bentuk ion dan senyawa CuCO₃, Cu(OH)₂. Biasanya jumlah Cu yang terlarut dalam perairan laut adalah 0,002 - 0,005 ppm (Apsari dan Fitriastri, 2010). Kebutuhan tubuh per hari akan Cu adalah 0,05 mg/Kg berat badan. Pada kadar tersebut

tidak terjadi akumulasi Cu pada tubuh manusia normal (Aritonang, 2009).

Kadar maksimum Cu pada air Golongan A (air minum) dan Golongan B (air minum dan keperluan rumah tangga) adalah 0,05 dan 0,1 mg/L dan untuk Golongan C (keperluan perikanan dan peternakan) dan Golongan D (pertanian, usaha perkotaan, serta industri) memiliki kadar maksimum Cu sebesar 0,03 dan 0,1 mg/L. Menurut Moelyo, (1996) logam-logam ini dalam sumber air cenderung terdapat dalam kadar yang sangat rendah (*trace metals*), oleh karena itu

diperlukan adanya teknik tersendiri dalam penentuan konsentrasi ion-ion logam tersebut (Suwarsa, dkk, 2008).

Teknik prakonsentrasi memberikan solusi terhadap keterbatasan alat instrumen dalam penentuan logam berat pada konsentrasi yang sangat rendah. Tahapan prakonsentrasi dengan teknik sorpsi tidak saja meningkatkan konsentrasi analit tetapi juga dapat menghilangkan efek matriks yang dapat mengganggu proses analisis, (Kouster dan Moulik, 2005). Metode prakonsentrasi dengan menggunakan resin penukar kation memiliki keunggulan dibanding cara prakonsentrasi yang lain, karena faktor kehilangan analit dapat diminimalkan, jumlah resin yang digunakan sedikit (0,1-0,5 g), serta dapat diregenerasi sehingga mampu digunakan berulang kali untuk analisis yang sama (Hirano dan Nakajima, (2005).

Alginat merupakan suatu kopolimer linear yang terdiri dari dua unit monomerik, yaitu asam D-mannuronat dan asam L-guluronat (Kirk dan Othmer, 1994). Kemampuan alginat membentuk gel terutama berkaitan dengan proporsi L-guluronat. Ditinjau secara kimia, alginat adalah seyawa kopolimer yang linear dengan posisi homopolimer 1,4 (bersilangan) β -D-manuronate dan C-5 nya epimer dengan α -L-guluronate (G). Kedua komponen tersebut bersilangan secara kovalen dalam posisi yang berbeda. Jumlah relatif dari setiap jenis posisi tergantung dari senyawa asal alginat. Logam diikat melalui pembentukan ikatan lemah dengan gugus O pada pasangan elektron bebasnya pada senyawa pembentuk alginat (Fuks, dkk, 2006).

Pada penelitian ini telah dilakukan pembuatan resin berbasis mikrokapsul Ca-alginat. Resin ini akan digunakan sebagai bahan pengisi kolom untuk tahapan prakonsentrasi ion Cu(II) dengan menggunakan aliran kolom dari atas ke bawah (*down flow*), karena lebih mudah pengoperasian laju alirnya. Keberhasilan adsorpsi dengan sistem kolom dipengaruhi oleh beberapa faktor antara lain laju alir, konsentrasi awal larutan, jumlah volume larutan, jumlah resin dan lainnya. Untuk mendapatkan kondisi yang optimum, maka perlu dilakukan penelitian dengan memvariasikan beberapa faktor dan menentukan kapasitas adsorpsi dalam sistem kolom tersebut. Metode ini diharapkan dapat menanggulangi keterbatasan peralatan instrumen yang digunakan dan dapat mendeteksi keberadaan ion logam berat lainnya diperairan pada tingkat konsentrasi runut.

BAHAN DAN METODE

Bahan dan Alat

Alat yang digunakan dalam penelitian ini yaitu : spektrofotometer serapan atom (Shimadzu AA-6400),

neraca analitik (Ohaus Mettler), pH meter Orion model 420A, magnetik stirrer dan peralatan-peralatan gelas.

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah natrium alginat, CaCl_2 , larutan standar Cu 1000 mg/L, H_2SO_4 , HCL, NaOH, semuanya dengan kualitas pro analysis (E'Merck), akuabides dan sampel air Sungai Karang Mumus, sampel air Sungai Mahakam.

Pembuatan Mikro Kapsul Ca-Alginat

Disiapkan 50 mL larutan CaCl_2 0,1 M ke dalam *beaker glass*. Ditambahkan 1% Na-Alginat setetes demi setetes dengan buret sambil diaduk dengan magnetik stirer hingga terbentuk mikro kapsul Ca-Alginat. Setelah terbentuk mikro kapsul dikeringkan pada suhu ruang \pm 24 jam. Selanjutnya resin yang telah kering dapat ditentukan retensinya terhadap ion Cu(II).

Optimasi Prakonsentrasi

Pengaruh pH Asam

Pada tahap ini digunakan metode *Batch*, sebanyak 0,1 gram resin Ca-Alginat dimasukkan ke dalam botol film plastik. Kemudian, 10 mL larutan dengan pH larutan divariasikan menjadi 3-8 dimasukkan ke dalam botol film tersebut, diaduk dan didiamkan selama \pm 24 jam. Resin kemudian dikeringkan dan direndam dengan larutan Cu(II) 1 mg/L, diaduk selama 10 menit. Perendaman dilakukan selama 1 jam dan nilai absorbansi filtratnya diukur menggunakan alat AAS. Dari pengukuran akan didapatkan pH optimum dari resin Ca-Alginat dalam menyerap ion logam Cu(II).

Kapasitas retensi Ca-Alginat

Sebanyak 0,1 gram resin Ca-Alginat dimasukkan kedalam botol film plastik. Kemudian, 10 mL larutan Cu(II) dengan variasi konsentrasi 1, 2, 4, 6, 8, 10 dan 12 mg/L pada pH optimum, diaduk selama 10 menit. Perendaman dilakukan selama 1 jam dan nilai absorbansi Cu(II) diukur menggunakan alat AAS.

Pengaruh konsentrasi asam

Ke dalam kolom yang telah berisi Ca-Alginat dimasukkan 3 mL larutan standar Cu(II) 1 mg/L. Ion Cu(II) yang teretensi selanjutnya dielusi dengan 6 mL HCl yang konsentrasinya dibuat bervariasi: 0,1 - 2 M. Eluat diukur absorbansi ion Cu(II) menggunakan alat AAS. Dari hasil pengukuran akan didapatkan konsentrasi optimum asam sebagai eluen.

Pengaruh volume Cu

Ke dalam kolom yang telah berisi Ca-Alginat dimasukkan variasi volume larutan standar Cu(II) 1

mg/L yaitu 0,5 - 5 mL. Ion Cu(II) yang teretensi selanjutnya dielusi oleh HCl dengan konsentrasi optimum sebanyak 6 mL. Dilakukan penampungan eluat untuk masing-masing fraksi, kemudian eluat yang ditampung diukur menggunakan alat AAS. Dari hasil pengukuran akan didapat volume optimum Cu(II) sebagai eluen.

Pengaruh volume asam

Ke dalam kolom yang telah berisi Ca-Alginat dimasukkan 4 mL larutan standar Cu(II) 1 mg/L. Ion Cu(II) yang teretensi selanjutnya dielusi oleh HCl dengan konsentrasi optimum dan dengan berbagai variasi volume, 1 - 10 mL. Dilakukan penampungan eluat, kemudian eluat yang ditampung diukur menggunakan alat AAS. Dari hasil pengukuran akan didapat volume optimum asam sebagai eluen.

Kinerja Analitik

Kebolehlulangan (*Reproducibility*)

Dilakukan pengukuran absorbansi larutan Cu(II) 0,1 mg/L secara berulang kali ($n=7$) dengan kondisi optimum dengan prosedur yang sama seperti diatas.

Linearitas

Absorbansi Larutan Cu(II) dengan variasi konsentrasi: 5 - 500 $\mu\text{g/L}$ diukur absorbansinya menggunakan alat AAS , pada kondisi optimum dan prosedur yang sama seperti diatas. Dengan memplotkan Konsentrasi Cu(II) -vs- Absorbansi dapat diperoleh persamaan garis regresi kurva kalibrasi.

Batas deteksi (*Limit of Detection, LOD*)

Dalam penelitian ini LOD ditentukan dengan mengukur harga absorbansi dari konsentrasi Cu(II) terkecil yang masih dapat ditentukan dan dibedakan dari absorbansi yang diberikan oleh blanko dengan beberapa kali pengukuran. Limit deteksi dinyatakan sebagai perbandingan absorabansi standar (S) terhadap absorbansi blanko (N) atau $S/N=3$ (LIPI, 2003).

Aplikasi Terhadap Sampel dari Alam

Pengaruh matriks

Untuk menentukan pengaruh matriks terhadap penentuan ion Cu(II) dalam sampel air dari alam, dilakukan penentuan % *recovery* dengan metode Spike. Perlakuan dilakukan dengan kondisi pengukuran optimum, dan absorbansinya diukur dengan alat AAS.

Penentuan konsentrasi Cu(II) pada sampel air dari alam

Penentuan konsentrasi ion Cu(II) dalam sampel air dilakukan berdasarkan kondisi optimum seperti yang telah dilakukan pada prosedur sebelumnya. Sampel air diambil dari Sungai Karang Mumus dan Sungai Mahakam yang mengalir dikota Samarinda.

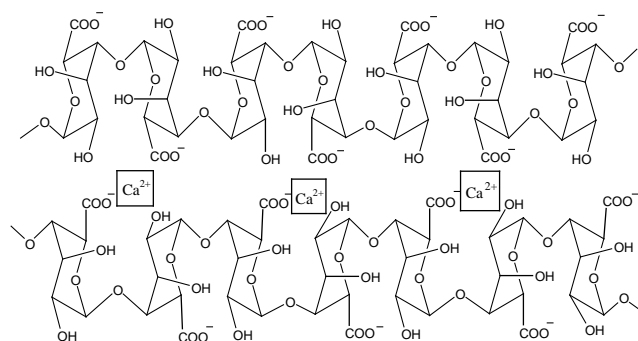
HASIL DAN PEMBAHASAN

Pembuatan Mikro Kapsul Ca-Alginat

Penelitian sebelumnya pernah dilakukan untuk mencari kation-kation divalent yang mampu berikatan stabil dengan alginat. Kation- kation tersebut antara lain Ba^{2+} , Ca^{2+} dan Sr^{2+} . Dari hasil penelitian inilah diperoleh bahwa Ca^{2+} memiliki tingkat kestabilan yang cukup baik bila dipasangkan dengan alginat sedangkan untuk Ca^{2+} dan Sr^{2+} mengalami penurunan tingkat kestabilan ketika dipasangkan dengan alginat (Mørch et al., 2006).

Alginat dapat membentuk gel dengan adanya kation-kation divalen seperti Ca^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} dan Zn^{2+} , ikatan silang terjadi karena adanya kompleks khelat antara ion-ion divalent dengan anion karboksilat dari blok G-G (Joudra, 2003). Interaksi ion logam dengan gugus COO^- dari alginat terjadi pada inter dan intra molekul. Disamping interaksi ion logam dengan gugus COO^- dari algiant, gugus OH dari polimer juga ikut (Zhang, 1990).

Alginat juga berpotensi menyumbang 10 ligan oksigen dari kedua rantai yang parallel yaitu masing-masing dari OH atom C2 dan C3, ikatan O yang menghubungkan 1-4 dan sebuah gugus karboksil serta cincin O dari residu tetangganya (Gambar 1).



Gambar 1. Struktur alginat sebagai ligan

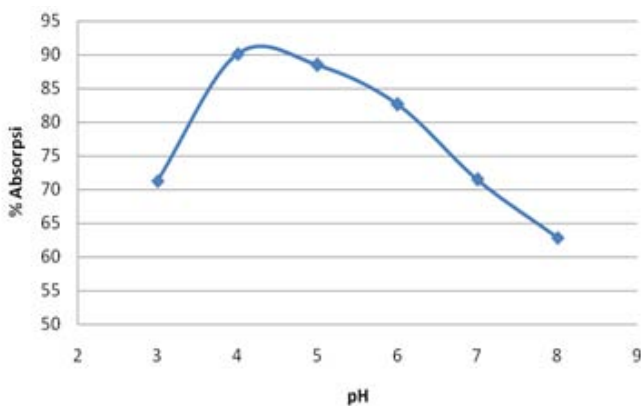
Alginat yang tidak larut menunjukkan reaksi seperti resin pertukaran ion. Kemampuan dari ion-ion logam divalent berikatan dengan alginat tergantung pada jumlah relatif dari unit asam D-mannuronat dan L-guluronat dalam alginat. Pembentukan gel alginat terjadi karena adanya pertukaran ion Na^+ dengan kation divalent, sehingga dari yang bersifat larut dalam air menjadi tidak larut dalam air (Zhang, 1990).

Pengikatan Ca-Alginat Terhadap Ion Logam Cu

Ikatan yang terjadi antara mikro kapsul Ca-Alginat dengan ion logam Cu berupa ikatan Van Der Waals. Logam diikat melalui pembentukan ikatan lemah dengan gugus O pada pasangan elektron bebasnya pada senyawa pembentuk alginat (Fuks, dkk, 2006). Sehingga O yang memiliki elektron pasangan bebas mampu mengikat ion logam Cu(II) pada gugus O yang tidak terikat oleh Ca dalam pembentukan gel. Pengikatan secara lemah antara logam Cu dan Ca-Alginat inilah yang digunakan sebagai teknik sorpsi-desorpsi dalam tahapan prakonsentrasi pada penelitian ini.

Optimasi Prakonsentrasi Pengaruh pH

Pada penentuan pengaruh penyerapan ion Cu terhadap pH resin digunakan metode *Batch*, dan hasil pengukurannya dapat dilihat pada Gambar 2.



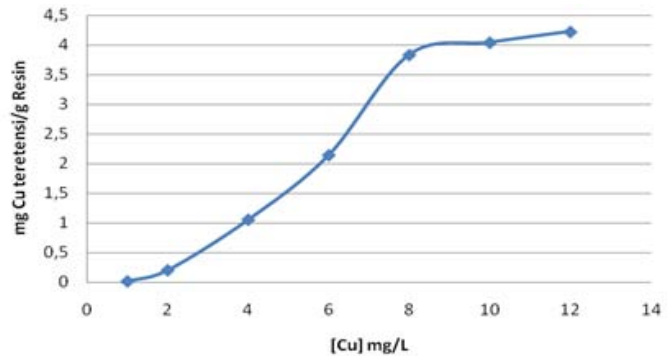
Gambar 2. Pengukuran % penyerapan ion Cu pada berbagai variasi pH

Gambar 2. Pada pH 3 ion logam Cu(II) belum terserap secara maksimal oleh resin Ca-alginat. Pada pH 4 dan 5, ion Cu sudah terabsorpsi di atas 75 %, sedangkan pada pH di atas 7 terjadi penurunan % penyerapan yang sangat ekstrim. Hal ini disebabkan pada kondisi basa ($\text{pH} > 6$), ion logam Cu(II) sudah membentuk hidoksida ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) yang berbentuk endapan, sehingga diasumsikan ion Cu sudah tidak bisa diserap oleh resin Ca-alginat. Untuk pengukuran

selanjutnya digunakan larutan pH 4 untuk mengkondisikan resin Ca-alginat.

Kapasitas Retensi

Kapasitas retensi adalah kemampuan resin Ca-Alginat dalam menyerap ion logam Cu (II). Pada penentuan kapasitas retensi, dilakukan perendaman resin Ca-Alginat ke dalam larutan standar Cu(II) pada berbagai variasi konsentrasi. Hasil pengukuran dapat dilihat pada Gambar 3.

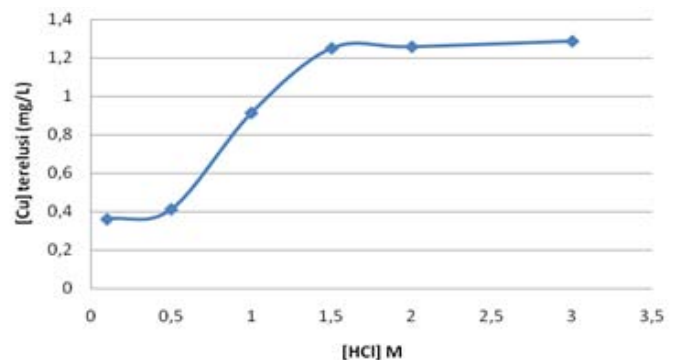


Gambar 3. Penentuan Kapasitas retensi

Dari hasil penelitian diperoleh bahwa kapasitas retensi dari resin Ca-alginat adalah sebesar 3,8269 mg Cu/gram resin. Angka ini berarti bahwa resin Ca-Alginat mampu menyerap 3,8269 mg ion logam Cu(II) untuk setiap 1 gram resin nya. Besaran kapasitas retensi ini sudah cukup baik dan akan sangat menentukan bagaimana teknik prakonsentrasi ini harus dilakukan, jika nantinya resin Ca-alginat digunakan sebagai material pengisi mini kolom pada tahapan prakonsentrasi

Pengaruh Konsentrasi Asam

Penelitian ini mempergunakan HCl sebagai eluen dengan pertimbangan baiknya hasil proses elusi serta eluen juga diharapkan tidak merusak resin yang ada pada kolom. Pada penelitian ini dilakukan menggunakan metode kolom.

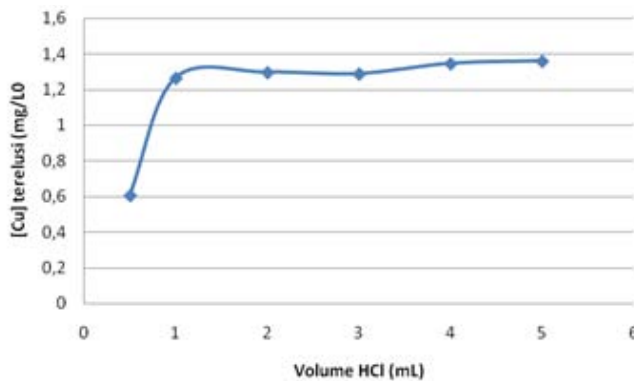


Gambar 4. Pengaruh Konsentrasi Eluen HCl

Pada Gambar 4. makin tinggi konsentrasi eluen HCl yang digunakan untuk mengelusi ion logam Cu(II) hasil prakonsentrasi dalam kolom resin, maka makin tinggi pula jumlah ion logam Cu(II) yang terelusi. Pada konsentrasi eluen HCl diatas 1,5 M, jumlah ion Cu(II) yang terelusi cenderung tidak berbeda secara signifikan, hal ini menunjukkan bahwa pada konsentrasi 1,5 M HCl tersebut, semua ion Cu yang teretensi dalam resin sudah terelusi semua, sehingga untuk pekerjaan selanjutnya konsentrasi ini digunakan untuk mengelusi logam Cu(II) dalam resin.

Pengaruh Volume Asam

Pada penentuan pengaruh jumlah volume eluen HCl, dilakukan pengukuran konsentrasi ion logam Cu(II) dengan memvariasikan jumlah volume eluen HCl yang digunakan untuk mengelusi ion logam Cu(II) dalam kolom resin, dengan jumlah volume sampel dan konsentrasi eluen HCl dibuat tetap.



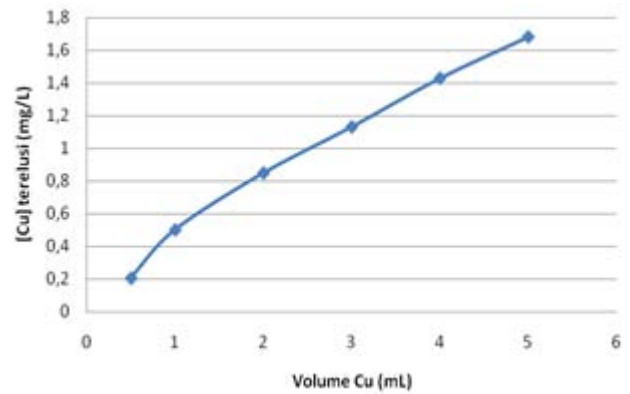
Gambar 5. Pengaruh Variasi Volume Asam HCl

Pada Gambar 5, volume asam HCl di atas 2 mL jumlah ion logam Cu(II) terelusi tidak berbeda secara signifikan dengan konsentrasi eluen selanjutnya, sehingga volume optimum asam HCl yang digunakan untuk mengelusi ion logam dalam resin adalah 2 mL.

Pengaruh Volume Cu

Pada penentuan pengaruh jumlah volume Cu(II), dilakukan pengukuran konsentrasi larutan ion logam Cu(II) dengan memvariasikan jumlah volume ion logam Cu(II) ke dalam kolom resin dengan konsentrasi ion logam Cu(II) serta volume dan konsentrasi eluen HCl tetap.

Pada Gambar 6, makin besar jumlah volume Cu(II) yang digunakan dalam kolom resin, makin tinggi pula konsentrasi ion logam Cu(II) yang terelusi oleh HCl. Data ini berarti bahwa jumlah volume sampel yang digunakan tidak memberikan perbedaan yang signifikan. Pada penelitian selanjutnya jumlah volume Cu(II)/sampel yang digunakan sebanyak 4 mL.



Gambar 6. Pengaruh Variasi Volume Cu(II)

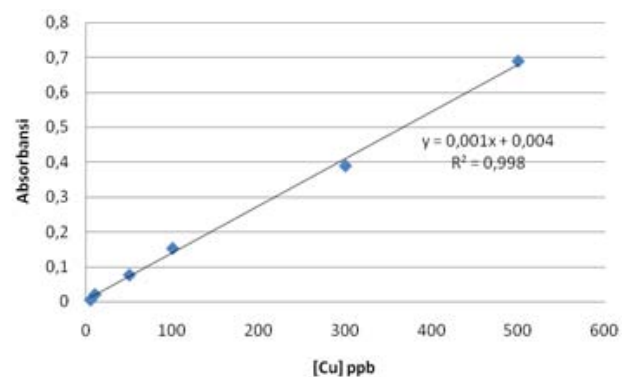
Kinerja Analitik

Presisi (Kebolehlulangan)

Tingkat kebolehlulangan yang dinyatakan dengan koefisien variasi (KV) yang diperoleh dari hasil pengukuran di atas adalah sebesar 1,2669 %. Hasil ini cukup baik mengingat % KV yang masih diperbolehkan adalah ≤ 5 % (LIPI, 2003).

Linearitas

Penentuan linearitas dilakukan untuk memperoleh persamaan garis regresi dari kurva kalibrasi larutan seri standar, yaitu dengan memvariasikan konsentrasi larutan standar ion Cu(II) pada rentang konsentrasi 10 - 500 ppb dan diukur absorbansinya dengan alat AAS. Dari hasil pengukuran diperoleh suatu persamaan garis regresi: $y = 0,001x + 0,004$, dengan nilai R sebesar 0,998. Nilai R menunjukkan linearitas yang diperoleh cukup baik dengan rentang dinamik $1 \pm 0,05$. Dalam suatu penetapan, harga regresi sebaiknya > 0,99 (Miller dan Miller, 1975).



Gambar 7. Kurva Kalibrasi Ion Logam Cu(II)

Penentuan Limit Deteksi

Dari hasil penelitian yang dilakukan untuk prakonsentrasi ion logam Cu(II) dengan resin Ca-Alginat, batas deteksi yang diperoleh adalah 3,73 µg/L. Sedangkan untuk nilai LOD sebelum prakonsentrasi didapatkan nilai 0,0372 mg/L. Artinya

pengembangan teknik prakonsentrasi ini memberikan peningkatan LOD sebesar 10,05 kali dibandingkan dengan analisis ion Cu(II) secara langsung dalam alat AAS. Teknik prakonsentrasi yang dikembangkan ini cukup baik karena dapat memberikan massa minimum hasil pengukuran pada kisaran $\mu\text{g/L}$ (ppb).

Aplikasi Metode pada Sampel Air dan Pengaruh Matriks

Tujuan akhir dari penelitian ini adalah mengaplikasikan teknik prakonsentrasi yang dikembangkan untuk analisis ion Cu(II) dalam sampel air. Untuk mengetahui apakah matriks sampel air dapat

mengganggu hasil pengukuran, dilakukan dengan menentukan persen perolehan kembali (% *recovery*) dengan metode *spike*. Untuk menentukan % perolehan kembali dengan cara *spike*, sampel air dan blanko ditambahkan dengan sejumlah tertentu larutan standar analit yang diketahui konsentrasinya. Selanjutnya konsentrasi analit ditentukan dalam sampel air dan blanko tersebut, dan dibandingkan sehingga diperoleh % perolehan kembali (Panggabean dkk, 2010).

Dari hasil penelitian yang dilakukan untuk pengukuran % perolehan kembali ion logam Cu(II) dengan resin Ca-Alginat dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Nilai perolehan kembali (% *recovery*) ion logam Cu(II)

Sampel	Cu(II), $\mu\text{g L}^{-1}$		Recovery %
	Added	Found	
Sungai Mahakam	0	104,48 \pm 4,27	-
	100	212,77 \pm 3,71	96,10 \pm 0,37
Sungai Karang Mumus	0	116,44 \pm 13,72	-
	100	219,62 \pm 17,65	98,55 \pm 0,76

Hasil perolehan kembali (% *recovery*) yang dihasilkan untuk analisis sampel air memberikan nilai > 95 %, yang menunjukkan bahwa akurasi metode yang dikembangkan ini cukup baik. Berdasarkan hal tersebut dapat disimpulkan bahwa teknik ini dapat digunakan untuk analisis ion logam Cu(II) dalam sampel air pada tingkat rendah ($\mu\text{g/L}$).

KESIMPULAN

Kondisi optimum untuk kinerja metode prakonsentrasi menggunakan resin Ca-Alginat sebagai resin pengisi kolom adalah dengan keadaan pH 4, konsentrasi eluen HCl 1,5 M, volume eluen HCl 2 mL, volume Cu(II) 4 mL, kapasitas retensi 3,8269 mg/g resin dan batas deteksi 3,73 $\mu\text{g/L}$. Tingkat kebolehan metode ini yang ditunjukkan dengan % KV cukup baik yaitu 1,2669 %. Nilai perolehan kembali (% *recovery*) metode ini cukup baik yaitu > 95 % dimana metode *spike* yang dilakukan untuk matriks sampel dari air Sungai Mahakam dan Sungai Karang Mumus tidak mengganggu hasil pengukuran.

DAFTAR PUSTAKA

Apsari, T. A dan Fitriastri, D. 2010. Skripsi Studi Kinetika Penjerapan Ion Kromium dan Ion Tembaga Menggunakan Kitosan Produk dari Cangkang Kepiting. *Skripsi*. Universitas Diponegoro. Semarang.

Aritonang, S. P. 2009. Studi Penggunaan Kitosan Nano Partikel sebagai Bahan Penyalut pada Zeolit Alam untuk Menurunkan Konsentrasi Ion Cu^{2+} dalam

Larutan The Hitam. *Tesis*. Universitas Sumatera Utara. Medan.

Fuks, L., Filipiuk, D. and Majdan, M. 2006. Transition Metal Complexes With Alginate Biosorbent. *Journal of Molecular Structure*. pp. 104-109.

Hirano, Y. and Nakajima, J. 2005. Determination of Traces of Cadmium in Natural Water Samples by Flow Injection On-Line Preconcentration- GFAAS. *J. Anal. Sci.* 17, pp. 1073-1077.

Jodra, Y and Mijangos, F. 2003. Cooperative Biosorption of Copper on Calcium Alginate Enclosing Iminodiacetic Type Resin. *Environ. Sci. Technol.* 37. pp. 4362-4367.

Koester, C. J. and A. Moulik. 2005. Trends in Environmental Analysis. *Analyst*, 126, 933-937.

LIPI. 2003. Kursus Ketelusuran Pengukuran dan Validasi Metode. Pusat Penelitian Kimia. Bandung.

Miller. J.C dan J. N Miller, 1975. Statistika Untuk Kimia Analitik Edisi Kedua. Penerbit ITB. Bandung.

Moelyo, D. M., 1996, Studi Tingkat Pencemaran Sumber Air Berdasarkan Analisis Logam Berat Kelumit Secara Spektrofotometri Serapan Atom-Tungku Karbon, *Tesis*. Departemen Kimia ITB. Bandung.

Mørch A. Donati, I. Strand, L.B. and Skajak-Braek, G. 2006. Effect of Ca^{2+} , Ba^{2+} , and Sr^{2+} on Alginate Microbeads. *Biomacromolecules*, 7, pp. 1471-1480.

Pallar, H. 2004. Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat. Cetakan Kedua. PT.Rineka Cipta. Jakarta.

Panggabean, A.S., Pasaribu, S.P., Amran, M.B. 2010. Chelating Resin as a preconcentration System for the Determination of trace lead based on Flow Injection Analysis Method. Presented at International Conference on Mathematics and Natural Sciences (ICMNS), Bandung 23 – 25 Nopember 2010.

Suwarsa, S. Buchari dan Panggabean, A.S. 2008. Pengembangan Metode Prakonsentrasi dengan Teknik

Injeksi Alir untuk Analisis Cu^{2+} dan Pb^{2+} dalam Air Aliran Sungai Citarum dan Waduk Saguling. *Jurnal Matematika dan Sains*, Vol. 13 No. 3.

Zhang, F. 1990. Training Manual of Gracillaria Culture and Seaweed Processing in Chine. Seafarming Development and Demotration Project. Chinese.