

EVALUASI PENGGUNAAN CHEMICAL MODIFIER PADA ANALISIS LOGAM DAN SEMI LOGAM DENGAN GRAPHITE FURNACE ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

EVALUATION OF MODIFIER CHEMICAL FOR METAL AND METALLOIDS ANALYSIS BY GRAPHITE FURNACE ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

Rosi Ketrin

Pusat Penelitian Kimia – Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia
Kawasan PUSPIPTEK Serpong, Tangerang Selatan, Banten 15314
Email: rosi006@lipi.go.id

Diterima : 15 September 2015, Revisi : 22 Oktober 2015, Disetujui : 24 Nopember 2015

ABSTRAK

*Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GF-AAS) bukan suatu metode baru dalam analisis kimia, khususnya untuk analisis logam dan semi logam, hanya saja ternyata masih banyak laboratorium di Indonesia yang belum menggunakan teknik ini dengan benar, padahal bila digunakan dengan benar, maka akan memberikan hasil yang sangat unggul dan dapat menjadi metode acuan. Pada kajian ini dibahas berbagai gangguan yang terjadi pada analisis dengan GF-AAS seperti gangguan spektral, gangguan fisika dan gangguan kimia sertapenggunaan berbagai *chemical modifier* yang merupakan hal penting dalam analisis dengan GF-AAS, tetapi seringkali diabaikan penggunaannya karena dianggap sulit. Perlu untuk dicatat bahwa level penyerapan tertinggi dari setiap analit adalah berbeda meskipun digunakan *modifier* dan suhu pengabuan yang sama, sehingga perlu dilakukan pemilihan *chemical modifier* yang tepat untuk setiap unsur analit maupun matriks sampelnya.*

Kata kunci: GF-AAS, gangguan spektral, gangguan fisika, gangguan kimia, *chemical modifier*

ABSTRACT

Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GF-AAS) is not a new method in chemical analysis, especially for metals and metalloids, unfortunately there are a lot of laboratories in Indonesia that still not used it correctly, whereas if used it correctly, the method will be an excellent and can be a reference method. This review focus on the kinds of interferences in the GF-AAS such as spectral, physic and chemical interferences and also the use of a lot of kinds of chemical modifier that very important part in analysis by GF-AAS, however it is often unused because of the difficulty. It is noted that highest absorption level from each analyte is different even though used the same modifier and ashing temperature, therefore the selection of chemical modifier is important to find the appropriate modifier for each analyte and their matrixes.

Keyword: GF-AAS, spectral interferences, physic interferences, chemical interferences, chemical modifier

PENDAHULUAN

Teknik *Atomic Absorption Spectrometry* (AAS) dengan pengatoman secara elektrotermal atau lebih dikenal dengan nama *Graphite Furnace AAS* (GF-AAS) merupakan teknik yang populer khususnya untuk analisis renik yaitu analisis sampel dengan konsentrasi analit sangat rendah, karena sensitivitasnya yang unggul. Keunggulan lainnya dibandingkan dengan *Flame-AAS* (FAAS) adalah penggunaan sampel dengan volume atau massa yang terbatas, yaitu kurang dari 1 mL atau beberapa milligram, serta tidak diperlukan preparasi untuk beberapa jenis sampel. Teknik ini pertama kali dikenalkan oleh ilmuwan Rusia bernama B. L. L'vov pada tahun 1961, dan sejak itu terus dikembangkan hingga saat ini⁽¹⁾.

Pada GF-AAS, *atomizer* berupa tabung grafit kecil yang dihubungkan dengan tungku sebagai ganti pembakar. Atomisasi pada tungku grafit (*graphite furnace*) sangat efisien hingga mendekati 100 %, dibandingkan dengan nyala yang hanya 0.1 % saja⁽²⁾, di mana proses atomisasi terjadi dalam ruang tabung grafit yang kecil, sehingga atom-atom bebas terkonsentrasi mengakibatkan sensitivitas menjadi tinggi, bahkan dapat meningkat hingga 2 atau 3 order konsentrasi (100 hingga 1000 kali). Pada sistem ini, *power supply* dan *controller* dapat diatur sedemikian rupa sehingga perubahan suhu dalam tabung grafit atau tungku tersebut dapat dikendalikan melalui program tertentu⁽³⁾. Seluruh prosesnya berjalan secara otomatis, sehingga tidak terlalu membutuhkan perhatian operator selama pengukuran. Namun terdapat beberapa kekurangan dari GF-AAS dibandingkan dengan FAAS, yaitu presisi rendah, waktu pengukuran lebih lama, metode pengukuran lebih kompleks, sehingga memerlukan keahlian yang lebih tinggi serta sangat signifikan terhadap adanya kontaminasi⁽⁴⁾.

Dari hasil uji banding laboratorium yang diadakan oleh Pusat Penelitian Kimia setiap tahunnya, terlihat bahwa cukup banyak laboratorium di Indonesia yang sudah memiliki dan memakai GF-AAS khususnya untuk analisis logam dalam air minum, namun ternyata belum menggunakan teknik ini dengan benar dan belum memanfaatkan kelebihan-kelebihan yang ada. Padahal bila digunakan dengan benar, maka akan memberikan hasil yang sangat unggul dan dapat menjadi metode acuan⁽⁵⁾.

Pada kajian ini dibahas berbagai gangguan yang terjadi pada analisis dengan GF-AAS serta penggunaan berbagai *chemical modifier* yang merupakan hal penting dalam analisis dengan GF-AAS. Diharapkan dengan adanya kajian ini, *chemical modifier* dapat diterapkan dan tidak lagi diabaikan penggunaannya karena dianggap sulit.

Gangguan pada Analisis dengan GF-AAS⁽⁶⁾

Gangguan yang dapat terjadi pada analisis dengan GF-AAS dibagi dalam tiga kelompok besar, yaitu gangguan spektral, gangguan fisika dan gangguan kimia.

Gangguan Spektral

Gangguan spectral disebabkan oleh adanya penyerapan (absorpsi) dari background. Tingginya konsentrasi dari matriks yang terevaporasi selama tahapan atomisasi menyebabkan terjadinya penghamburan cahaya. Adanya spesi molekul yang terevaporasi menyebabkan absorpsi molekul pada garis spektrum yang lebar sehingga mengganggu absorpsi dari atom analit. Biasanya gangguan ini terjadi pada sampel dengan matriks alkali-halida yang tinggi, karena itu konsentrasi alkali-halida dalam sampel perlu dijaga agar sekecil mungkin.

Emisi sinar dari *atomizer* yang panas juga dapat mencapai detector

menyebabkan distorsi dari sinyal background. Hal ini perlu untuk diperhatikan khususnya bila ingin melakukan pengukuran pada daerah sinar tampak atau pada saat menggunakan sumber sinar dengan intensitas yang rendah.

Secara umum gangguan spektral dapat diatasi dengan penggunaan koreksi background, baik dengan koreksi deuterium ataupun dengan koreksi Zeeman.

Gangguan Fisika

Gangguan fisika disebabkan oleh perbedaan sifat fisik antara sampel dan standard seperti viskositas atau tegangan permukaan. Meskipun ada beberapa perbedaan tahapan suhu selama atomisasi, tetapi perbedaan ukuran sampel atau posisi sampel di dalam *atomizer* dapat mengakibatkan variasi dari sinyal respon yang masuk ke detector. Gangguan fisika ini dapat diatasi dengan penggunaan surfaktan atau metode standard adisi.

Gangguan Kimia

Gangguan kimia adalah yang paling banyak terjadi pada analisis dengan GF-AAS karena itu perlu diketahui dengan jelas cara untuk mengatasinya.

Gangguan dari anion atau kation lain dalam sampel matriks seperti oksidan atau halida dapat menyebabkan kehilangan analit karena terjadinya penguapan dari senyawa analit halida atau analit-oksidan. Gangguan ini dapat dihilangkan dengan penggunaan komposisi standard dan sampel yang semirip mungkin (*close matching*) atau dengan prosedur ekstraksi pelarut.

Pada beberapa unsur tertentu, pembentukan atom bebas berjalan sangat lambat sehingga memungkinkan untuk bereaksi dengan grafit membentuk karbida yang stabil. Namun, hal ini dapat diminimalkan dengan penggunaan grafit yang dilapisi *pyrolysis coating*.

Memory effect juga sering terjadi khususnya untuk unsur-unsur yang dapat membentuk oksida yang stabil seperti V, Mo, W, sehingga mengganggu pada pengukuran berikutnya. Hal ini hanya dapat diatasi dengan menerapkan suhu pirolisis yang tinggi untuk meyakinkan bahwa tidak ada lagi unsur yang tertinggal pada permukaan grafit.

Sebagian besar gangguan kimia disebabkan oleh adanya residu dari komponen matriks sampel yang menghalangi terbentuknya atom bebas dari analit atau bereaksi dengan atom analit pada fasa atomisasi, sehingga mengurangi jumlah atom bebas analit. Dapat pula terjadi kehilangan analit selama proses pirolisis karena analit yang memang bersifat *volatile* atau mudah menguap pada suhu pirolisis yang digunakan atau analit bereaksi dengan matriks sampel membentuk senyawa yang *volatile*.

Secara umum, gangguan kimia dapat diatasi dengan penggunaan *chemical modifier*.

CHEMICAL MODIFIER

Chemical modifier adalah suatu senyawa yang ditambahkan baik ke dalam sampel maupun standard untuk mengurangi gangguan atau mengisolasi analit ke dalam bentuk tertentu yang memungkinkan terjadinya pemisahan penyerapan atom antara analit dengan matriks atau senyawa pengganggu. *Chemical modifier* yang ideal adalah senyawa yang tidak hanya mengurangi atau menghilangkan efek gangguan dari background atau senyawa pengganggu, tetapi juga dapat meningkatkan sensitivitas dari analit⁽⁶⁾.

Cara kerja dari *chemical modifier* adalah sebagai berikut⁽⁸⁾:

1. Masking senyawa pengganggu dengan cara mengubah bentuk senyawa pengganggu tersebut sehingga tidak mengganggu atomisasi analit. Dengan cara ini pula, pembentukan karbida

antara analit dengan karbon pada permukaan tabung grafit dapat dihindari.

2. Menghilangkan senyawa pengganggu dengan cara membentuk senyawa baru dengan senyawa pengganggu yang biasanya berasal dari matriks sampel di mana senyawa yang terbentuk memiliki titik didih yang rendah sehingga dapat dengan mudah menguap pada suhu pengabuan. *Modifier* ini disebut juga sebagai zat penyublim.
3. Mencegah penguapan dari analit dengan cara mengubah analit ke bentuk yang lebih stabil, yang mampu bertahan pada suhu pengabuan yang tinggi. Salah satu caranya adalah dengan membentuk paduan logam *modifier*-analit di mana paduan logam ini memiliki titik leleh yang tinggi sehingga menahan penguapan analit pada fasa pengabuan. *Modifier* ini disebut juga sebagai stabilizer.

Dengan adanya *modifier*, suhu pengabuan dapat diatur ke suhu tertinggi sehingga sensitivitas dapat ditingkatkan.

Namun perlu untuk dicatat bahwa level penyerapan tertinggi dari setiap analit adalah berbeda meskipun digunakan *modifier* dan suhu pengabuan yang sama⁽⁹⁾.

Berdasarkan cara kerja tersebut di atas, terdapat 2 jenis *chemical modifier*⁽¹⁰⁾:

1. Analit *modifier* adalah senyawa yang ditambahkan untuk menstabilkan analit sehingga memungkinkan analit teratomisasi pada suhu yang lebih tinggi.
2. Matriks *modifier* adalah senyawa yang ditambahkan untuk memodifikasi matriks dari sampel sehingga matriks menjadi senyawa yang *volatile* dan dapat hilang pada suhu pengabuan.

Beberapa jenis matriks dan analit *modifier* yang sering digunakan diberikan pada Tabel 1 dan 2^(10, 11).

Tabel 1. Analit *modifier*

Analit	<i>Modifier</i>	Efek
Ag	NH ₄ H ₂ PO ₄ 1 %	Memungkinkan suhu pengabuan yang tinggi
As	Ni (50 ppm), Pd or Pt (100-2000 ppm)	Memungkinkan suhu pengabuan yang tinggi dan meningkatkan sinyal
	Ni-, Co-nitrat berlebih	Membentuk arsenide yang stabil, meningkatkan suhu pengabuan dan atomisasi
B	Ba(OH) ₂ 100 ppm atau La(NO ₃) ₃ 10000 ppm	Meningkatkan sinyal
Cd	H ₃ PO ₄ atau NH ₄ H ₂ PO ₄ 1000 ppm	Membentuk fosfat yang stabil sehingga meningkatkan suhu pengabuan
Hg	Pd 0.1%	Memungkinkan suhu pengabuan yang tinggi dan meningkatkan sinyal
	Amonium sulfidaberlebih	Membentuk HgS, meningkatkan suhu dan menstabilkan sinyal
Pb	EDTA, Na- atau NH ₄ -sitrat, oksalat (0.5-1%)	Pb distabilkan dengan pembentukan senyawa kompleks, menurunkan suhu atomisasi, memungkinkan matriks memiliki suhu didih yang tinggi
	H ₃ PO ₄ atau NH ₄ H ₂ PO ₄ 1000-5000 ppm	Membentuk fosfat yang stabil, meningkatkan suhu pengabuan
Se	Ni-, Co-nitrat berlebih	Membentuk selenida yang stabil, meningkatkan suhu pengabuan dan atomisasi
Sn	Amonium sitrat 0.1 %	Membentuk kompleks dengan sensitivitas yang tinggi
	Pd 500 ppm	Memungkinkan suhu pengabuan yang tinggi dan meningkatkan sinyal
Zn	NH ₄ H ₂ PO ₄ 1000 ppm	Membentuk fosfat yang stabil, meningkatkan suhu pengabuan

Tabel 2. Matriks *modifier*

Analit	Spesi pengganggu	Modifier	Efek
Cd, Cu, Pb	NaCl	NH ₄ NO ₃ atau NH ₄ oxalate 2 %	Menghilangkan NaCl melalui pembentukan NH ₄ Cl (reduksi pada absorpsi non-atomic)
Cu	NaClO ₄ , alkali halida, Al-, Mg-halida	Na ₂ O ₂ 3000 ppm	Secara substansi mengurangi gangguan yang disebabkan oleh garam-garam tersebut pada air laut
Cr, Ni	Air laut	Mg(NO ₃) ₂ atau HNO ₃ 1%	Menurunkan sinyal latar belakang, meminimalkan gangguan
Mo, Mn, Pb, V	Air laut	Asam askorbat 10%	Menekan gangguan matriks
Pb	Darah	0.1% Triton X-100	Dispersing agent – zat pengurai
Al, Cr, Mn	Serum dan darah	Triton X-100 encer	

Ada beberapa cara yang dapat digunakan untuk menyuntikkan *modifier* ke dalam tabung grafit⁽¹²⁾:

1. Injeksi *modifier* bersamaan dengan sampel.
2. *Wet pre-injection* di mana *modifier* dimas tabung grafit tetapi tetap dibiarkan dalam keadaan basah hingga sampel masuk.
3. *Dry pre-injection* di mana *modifier* dimasukkan lebih dulu ke dalam tabung grafit dan dikeringkan sehingga melapisi permukaan tabung grafit baru kemudian sampel dimasukkan.

Ketiga cara tersebut ternyata dapat diterapkan dengan hasil yang tidak jauh berbeda dalam hal sensitivitas dan *recovery*, namun pilihan *pre-injection* dengan kondisi basah ternyata memberikan nilai presisi yang jauh lebih baik.

HASIL DAN PEMBAHASAN

*Asam nitrat dan ammonium nitrat (0.1-5.0 %)*¹³

Baik asam nitrat maupun ammonium nitrat digunakan untuk menghilangkan halida selama fasa pengabuan. Ammonium nitrat bereaksi dengan garam halida membentuk ammonium halida yang dapat menguap dengan mudah pada 350 °C,

sedangkan asam nitrat bereaksi membentuk gas hidrogen halida yang biasanya menguap pada fasa pengeringan (*drying*). Kation akan tertinggal sebagai garam nitrat yang kemudian terdekomposisi menjadi bentuk oksidanya pada saat dipanaskan dan logam alkali oksida yang bersifat *volatile*. Natrium klorida misalnya, tidak akan menguap sampai suhu sekitar 1200 °C. Dengan adanya ammonium nitrat, terjadi reaksi pertukaran membentuk ammonium klorida yang menguap pada 350 °C, diikuti oleh penguapan natrium oksida pada sekitar 700 °C. Jadi suhu pengabuan yang diperlukan untuk menghilangkan natrium klorida dari 1200 °C turun menjadi 700 °C, di mana analit logam seperti Pb tidak akan hilang pada suhu ini. Ammonium nitrat ini menunjukkan hasil yang sangat baik untuk analisis Cd dan Pb dalam beras⁽¹⁴⁾.

Asam nitrat merupakan *modifier* yang disukai karena selain mudah untuk ditangani, juga mudah didapat dalam kemurnian tinggi. Selain itu, asam nitrat memang selalu ditambahkan ke dalam larutan sampel dan standard untuk menurunkan pH dan menstabilkan logam analit dalam larutan. Untuk tujuan modifikasi matriks, asam nitrat harus ditambahkan hingga sedikit melebihi konsentrasi halida yang ada di dalam sampel. Asam nitrat dengan konsentrasi yang tinggi harus ditangani dengan hati-

hati, dan sebaiknya hanya digunakan konsentrasi minimum yang diperlukan untuk memberikan efek terhadap sampel. Perlu diingat bahwa standard harus juga diperlakukan sama dengan sampel. Salah satu contoh penggunaan asam nitrat sebagai *modifier* adalah analisis Zn dalam tanah⁽¹⁵¹⁵⁾.

Nikel (10-50 ug setiap injeksi)

Banyak senyawa arsen, misalnya halida dan oksida, yang bersifat *volatile* dan menguap pada suhu di bawah 500 °C. Nikel telah digunakan selama bertahun-tahun untuk menstabilkan beberapa unsur semi logam seperti As, Sb, Bi, Se dan Te dalam grafit furnace. Garam nikel akan tereduksi menjadi logamnya oleh karbon di dalam grafit tabung grafit, kemudian unsur analit akan bereaksi dengan logam nikel membentuk senyawa dengan suhu yang stabil misalnya nikel arsenide. Nikel arsenida dikatakan merupakan senyawa yang stabil karena memiliki titik didih pada 1200 °C. Dengan penambahan nikel pada sampel, suhu pengabuan maksimum dapat dinaikkan hingga 1100 °C sehingga memungkinkan untuk menghilangkan semua matriks yang mengganggu tanpa kehilangan analit arsen.

Garam dari logam transisi lain juga dapat digunakan seperti nikel, misalnya tembaga atau kadmium ternyata merupakan *modifier* yang efektif untuk unsur dalam satu kelompok dengan arsen dan selenium⁽¹⁶⁾. Hanya saja karena penggunaan *modifier* ini membutuhkan konsentrasi yang tinggi, maka tabung grafit akan terkontaminasi dengan logam *modifier* ini dan dapat menyebabkan masalah lain jika tabung grafit yang sama digunakan untuk analisis unsur renik lainnya.

Logam nikel sebagai *modifier* menunjukkan hasil yang baik pada analisis total As dan beberapa spesi arsen dalam urine⁽¹⁷⁾, boron dalam air minum, air

sungai dan air limbah⁽¹⁸⁾, serta cadmium dan timbal dalam air minum dan air kemasan⁽¹⁹⁾.

Amonium fosfat (50-100 µg setiap kali injeksi)

Ammonium fosfat digunakan untuk menstabilkan analit seperti Pb, Sn, dan Cd. Fosfat dari logam-logam ini memiliki suhu yang stabil yang memungkinkan suhu pengabuan pada 700-800 °C tanpa kehilangan analit. Selain itu, molekul fosfat dapat membantu menguapkan halida dari matriks sampel.

Ammonium fosfat berada dalam 2 macam bentuk, bentuk basa tunggal yaitu ammonium dihidrogen fosfat ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) dan bentuk basa ganda diamonium hydrogen fosfat ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$). Keduanya memiliki fungsi *modifier* yang sama. Pemilihan antara kedua *modifier* ini adalah berdasarkan pada tingkat kemurnian dan level kontaminasinya. Salah satu kekurangan dari *modifier* ini adalah level sinyal dari background dapat naik dengan meningkatnya konsentrasi fosfat yang digunakan dan pada beberapa panjang gelombang menunjukkan adanya absorpsi dari molekul fosfat ini. *Modifier* ini menunjukkan hasil yang baik pada analisis Cd dan Pb dalam air keran, air sungai dan salju^(20,21). Selain bentuk amoniumnya, asam fosfat juga dapat digunakan untuk analisis Zn dalam tanah⁽¹⁵⁾ serta Cd dan Pb dalam susu⁽²²⁾. Campuran ammonium dihidrogen fosfat dan magnesium nitrat ternyata merupakan *modifier* yang baik untuk analisis Pb dan Cd di dalam daun teh⁽²³⁾.

Magnesium nitrat (50-500 µg setiap kali injeksi)

Magnesium nitrat sering digunakan bersamaan dengan paladium, tetapi juga disarankan untuk digunakan sebagai *modifier* tunggal. Anion nitrat menjadi

sumber oksigen untuk menghancurkan senyawa organik dalam matriks sampel, sedangkan magnesium oksida yang memiliki bentuk kisi kristal terbuka akan secara efektif mengikat logam lain di dalam kisi-kisi kristalnya yang tidak akan dilepaskan hingga dicapai suhu tertentu di mana kisi kristal akan pecah dengan sendirinya. Dengan demikian dimungkinkan penggunaan suhu pengabuan yang tinggi. *Modifier* ini digunakan untuk analisis Cd dan Pb dalam madu⁽²⁴⁾, dalam wine⁽²⁵⁾, dalam urine⁽²⁶⁾, analisis Be dalam sampel lingkungan⁽²⁷⁾, serta Co, Cr, Mn dalam serum tikus⁽²⁸⁾.

Paladium (2-50µg setiap kali injeksi)

Paladium merupakan *modifier* yang terbilang baru yang digunakan dalam analisis dengan GF-AAS. *Modifier* ini bekerja dengan cara membentuk paduan logam antara analit dengan paladium, misalnya Pd-Se atau Pd-Pb⁽²⁹⁾. Paladium sangat efektif karena memiliki titik didih yang tinggi, sehingga analit dapat distabilkan pada suhu tinggi. Selain itu, paladium tidak mengurangi waktu hidup dari tabung grafit dan tidak memberikan sinyal *background* pada panjang gelombang analit sehingga tidak mengganggu absorpsi dari analit⁽³⁰⁾. Penggunaan Paladium sebagai *modifier* terbukti efektif untuk analisis Pb dalam darah⁽³¹⁾, serta Ni dan V dalam minyak mentah⁽³²⁾.

Beberapa studi menunjukkan bahwa paladium akan lebih efektif pada saat direduksi menjadi logamnya sesaat setelah masuk ke dalam tabung grafit. Karena itu adalah menjadi hal umum untuk menambahkan zat pereduksi seperti asam askorbat, gliserol, atau hidroksilamin hidroklorida ke dalam larutan palladium^(30,33,34). Campuran kedua larutan ini adalah tidak stabil, di mana lambat laun akan meninggalkan endapan dari logam paladium di dasar larutan. Bila

memungkinkan adalah menggunakan gas hydrogen, biasanya 5 % hidrogen di dalam gas argondapat secara efektif mereduksi paladium. Pada teknik ini tidak dibutuhkan larutan pereduksi, sehingga cara ini lebih disukai. Metode ini berhasil diterapkan untuk analisis Cd, Pb, Tl dalam sampel yang mengandung 2% HCl⁽³⁵⁾.

Paladium biasanya digunakan bersamaan dengan magnesium nitrat dan campuran ini dikenal sebagai *modifier* universal yang dapat digunakan untuk segala situasi. Adanya *modifier* universal sangat membantu untuk mengembangkan metode yang terbaik yang dapat diterapkan untuk berbagai analit dalam berbagai jenis sampel, terutama sampel organik seperti sampel biologi dan makanan⁽³⁶⁻⁴¹⁾.

Modifier lainnya

Selain digunakan sebagai zat pereduksi pada campuran *modifier* dengan paladium, asam askorbat juga digunakan sebagai *modifier* yang berdiri sendiri, untuk menghilangkan gangguan dari magnesium klorida pada analisis Mn⁽⁴²⁾. Selain asam askorbat, ternyata asam oksalat juga dapat digunakan sebagai *modifier* untuk menghilangkan gangguan dari magnesium sulfat pada analisis Pb dalam air laut⁽⁴³⁾.

Contoh *modifier* lainnya adalah dietilditiokarbamat (DDTC) yang digunakan untuk analisis platinum, paladium, dan rhodium dalam sampel biologi dan lingkungan⁽⁴⁴⁾, politetrafluoroetilen (PTFE) atau Teflon untuk analisis kromium dalam air permukaan dan sampel yang mengandung CuCl₂, di mana teflon bereaksi dengan kromium membentuk kromium florida dan menekan pembentukan kromium karbida⁽⁴⁵⁾.

Hal-hal yang perlu menjadi pertimbangan dalam pemilihan chemical modifier⁽⁸⁾

Terdapat beberapa hal yang perlu diperhatikan dalam pemilihan *chemical modifier*, di antaranya:

1. Kontaminasi dari *modifier*. Hal ini berhubungan dengan jumlah dan kemurnian *modifier* yang ditambahkan. Pengecekan menggunakan blanko sangat diperlukan untuk melihat adanya kontaminasi ini.
2. Batasan dari efek *modifier*. Jika dengan penambahan *modifier* malah menghilangkan atau menurunkan absorbansi dari analit atau memberikan hasil recovery yang tidak memuaskan, maka perlu dipikirkan untuk mengganti jenis *modifier* atau merubah volumenya.
3. Efek kebalikan dari penambahan *modifier*. Hal ini mungkin terjadi karena adanya kelebihan jumlah *modifier* yang menghalangi atomisasi dari analit yang diukur sehingga penambahan *modifier* malah memberikan efek yang negatif.

KESIMPULAN

Karena limit deteksinya yang unggul dan minimnya jumlah sampel yang dibutuhkan, GF-AAS banyak digunakan untuk analisis logam dan semi logam dalam berbagai matriks sampel. Namun terdapat beberapa keterbatasan dari GF-AAS yaitu adanya gangguan spektral, gangguan fisika dan gangguan kimia.

Gangguan kimia terjadi bila analit dan senyawa matriks menguap atau membentuk abu pada suhu yang sama. Untuk itu diperlukan *chemical modifier* yang ditambahkan baik ke dalam standard maupun ke dalam sampel sehingga memungkinkan terjadinya perbedaan suhu penguapan atau pengabuan antara analit dengan matriks atau senyawa pengganggu. Dengan adanya *chemical modifier* ini penyerapan atom analit dan ion atau senyawa pengganggu dapat dipisahkan. Perlu untuk dicatat bahwa

level penyerapan tertinggi dari setiap analit adalah berbeda meskipun digunakan *modifier* dan suhu pengabuan yang sama, sehingga perlu dilakukan pemilihan *chemical modifier* yang tepat untuk setiap unsur analit maupun matriks sampelnya.

DAFTAR PUSTAKA

1. W. J. Price, *Analytical Atomic Absorption Spectrometry*, Heyden and Son, Ltd, 1972, p. 60-62.
2. J. Kenkel, *Analytical Chemistry Refresher Manual*, Lewis Publishers, 1992, p. 187.
3. J. E. Cantle, *Atomic Absorption Spectrometry*, Elsevier Scientific Publishing Company, 1982, p. 22-23.
4. Thermo Elemental, *AAS, GFAAS, ICP or ICP-MS? Which technique should I use?- An elementary overview of elemental analysis*, 2001.
5. W. Slavin, *Atomic Spectroscopy, Journal of Research of the National Bureau of Standards* 93(3), 1988, 445-446.
6. C. W. Fuller, *Electrothermal Atomization for Atomic Absorption Spectrometry*, the Chemical Society, 1977, p. 61-64.
7. Agilent Technologies User Guide, *Analytical Methods for Graphite Tube Atomizers*, 2006, 49.
8. Shimadzu Application News A315: *Matrix modifier for furnace AA*.
9. Hitachi, *Graphite Furnace atomization analysis guide for polarized Zeeman AAS*, 1997, 6-17.
10. Merck, *Atomic Absorption Spectroscopy*, 1985.
11. E. Rothery, Varian, *Analytical methods for Graphite Tube Atomizer*, 1988, 11-15.

12. D. Johnson, Agilent Technologies Application Note: *Evaluation of Three Methods of Matrix Modifier Injection in Graphite Furnace AAS*, 2010.
13. Thermo Electron Corporation, Technical note 40699: *Analytical Method Development in Graphite Furnace AAS*.
14. H. R. Dickson, Thermo Electron Corporation, Application note 43019: *Determination of Trace Elements in Rice Products by Flame and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*, 2010.
15. W. Bogacz, Selection of Matrix Modifiers for Exchangeable Zinc Determination in Soils by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *Chemia Analityczna* 37, 1992, 635-637.
16. T. F. Brown, L. K. Zeringue, Matrix modifier for foodstuff selenium analysis by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Journal of Dairy Science* 71, 1988, 134-142.
17. D. E. Nixon, G. V. Mussmann, S. J. Eckdahl, T. P. Moyer, Total Arsenic in Urine: Palladium-Persulfate vs Nickel as a Matrix Modifier for Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometry, *Clin. Chem* 37(9), 1991, 1575-1579.
18. V. Ferraresi, P. Fornasari, Agilent Technologies Application Note: *Determination of Boron by Graphite Furnace AAS - Comparison of Different Modifier*, 2010.
19. S. Bakırdere, T. Yaroglu, N. Tırık, M. Demiroz, A. K. Fidan, O. Maruldaı, A. Karaca, Determination of As, Cd, and Pb in Tap Water and Bottled Water Samples by Using Optimized GFAAS System with Pd-Mg and Ni as Matrix Modifiers, *Hindawi Journal of Spectroscopy*, 2013, 1-7.
20. S. Imai, S. Ishikawa, Y. Kikuchi, A. Yonetani, Palladium as chemical modifier for the stabilization of volatile nickel and vanadium compounds in crude oil using graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Analytical Sciences* 20, 2004, 575-577.
21. R. Ueda, Y. Kikuchi, S. Imai, Determination of Low levels of Lead in Tap, River, Ground and Snow Waters using $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ and $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ modifiers with Tungsten-treated Pyrolytic Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Natural Science Research Univ. Tokushima* 27(3), 2013, 19-27.
22. S. L. Jeng, S. J. Lee, S. Y. Lin, Determination of cadmium and lead in raw milk by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Exp. Rep. Tpriah.* 29, 1993, 91-99.
23. P. Sarojam, Perkin Elmer Application Note: *Atomic Absorption - Analysis of Pb, Cd and As in Tea Leaves Using Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometry*, 2011.
24. H. R. Dickson, Thermo Electron Corporation, Application Note 43060: *The Analysis of Trace Elements in Honey by Flame and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*, 2010.
25. V. Nour, I. Trandafir, M. E. Ionica, Methods validation for determination of lead and cadmium in wines by means of Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Annals. Food Science and Technology* 10(1), 2009, 151-156.
26. C. J. Horng, J. L. Tsai, P. H. Horng, S. C. Lin, S. R. Lin, C. C. Tzeng, Determination of urinary lead, cadmium and nickel in steel production workers, *Talanta* 56, 2002, 1109-1115.
27. D. D. Thorat, T. N. Mahadevan, D. K. Ghosh, Determination of aluminium in the edible part of fish by GFAAS after

- sample pretreatment with microwave activated oxygen plasma, *Indian Journal of Chemical Technology* 10, 2003, 67-71.
28. B. Karademir, Effect of fluoride ingestion on serum levels of the trace minerals Co, Mo, Cr, Mn and Li in adult mice, *Research report Fluoride* 43(3), 2010, 174-178.
 29. K. Yasuda, Y. Hirano, T. Kamino, K. Hirokawa, Relationship between the Formation of Intermetallic Compounds by Matrix Modifiers and Atomization in Graphite Furnace-Atomic Absorption Spectrometry, and an Observation of the Vaporization of Intermetallic Compounds by Means of Electron Microscopy, *Analytical Sciences* 10, 1994, 623-631.
 30. K. Matsumoto, Palladium as a Matrix Modifier in Graphite-Furnace Atomic Absorption Spectrometry of Group IIIB - VIB Elements, *Analytical Sciences* 9, 1993, 447-453.
 31. V. A. Granadillo, J. A. Navarro, R. A. Romero, Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometric determination of Blood Lead with Palladium modification, *Invest Clin* 32(1), 1991, 27-39.
 32. I. C. F. Damin, M. G. R. Vale, M. M. Silva, B. Welz, F. G. Lepri, W. N. L. dos Santos, S. L. C. Ferreira, Palladium as chemical modifier for the stabilization of volatile nickel and vanadium compounds in crude oil using graphite furnace atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 20, 2005, 1332 – 1336.
 33. D. E. Shrader, L. M. Beach, T. M. Rettberg, Graphite Furnace AAS: Application of Reduced Palladium as a Chemical Modifier, *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 93(3), 1988, 450-452.
 34. C. G. Bruhn, C. J. Bustos, K. L. Saez, J. Y. Neira, S. E. Alvarez, A comparative study of chemical modifiers in the determination of total arsenic in marine food by tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry, *Talanta* 71, 2007, 81–89
 35. J. Creed, T. Martin, L. Lobring, J. O'Dell, Minimizing chloride interferences produced by combination acid digestion using palladium and hydrogen as a matrix modifier in Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Environ. Sci. Technol.* 26, 1992, 102-106.
 36. B. Welz, G. Schlemmer, J. R. Mudakavit, Palladium nitrate-magnesium nitrate modifier for Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 3, 1988, 695-700.
 37. M. Korenovska, M. Suhaj, Application of GF-AAS Methods for As³⁺ and As⁵⁺ Determination in Fish Products, *Chem. Pap.* 59(3), 2005, 153—156.
 38. L. Pszonicki and A. M. Essed, Palladium and Magnesium Nitrate as Modifiers for the Determination of Lead by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Chern. Anal. (Warsaw)* 38, 1993, 771-778.
 39. R. Ranau · J. Oehlenschläger · H. Steinhart, Determination of aluminium in the edible part of fish by GFAAS after sample pretreatment with microwave activated oxygen plasma, *Fresenius J Anal Chem* 364, 1999, 599–604.
 40. A. N. A. Hammid, A. Kuntom, R. Ismail, N. Pardi, Determination of Arsenic in Palm Kernel Expeller using Microwave Digestion and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry Method, *International Journal of Basic and Applied Science* 01(3), 2013, 641-649.

41. E. N. da Silva, N. Baccan, S. Cadore, Determination of Selenium, Chromium and Copper in Food Dyes by GF AAS, *J. Braz. Chem. Soc.* 24(8), 2013, 1267-1275.
42. J. P. Byrne, C. L. Chakrabarti, D. C. Gregoire M. Lamoureux and T. Ly, Mechanisms of Chloride Interferences in Atomic Absorption Spectrometry Using a Graphite Furnace Atomizer Investigated by Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 7, 1992, 371-381.
43. G. C. Y. Chan. W. T. Chan, Determination of lead in a chloride matrix by Atomic Absorption Spectrometry using electrothermal vaporization and capacitively coupled plasma atomization, *J. Anal. At. Spectrom.* 13, 1998, 209 – 214.
44. Z. Fan, Z. Jiang, F. Yang, B. Hu, Determination of platinum, palladium and rhodium in biological and environmental samples by low temperature electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with diethyldithiocarbamate as chemical modifier, *Anal. Chim. Acta* 510, 2004, 45-51.
45. W. Fuyi, J. Zucheng, Study on the determination of trace amounts of chromium by electrothermal Atomic Absorption Spectrometry with a poly (tetrafluoroethylene) slurry as a chemical modifier, *J. Anal. At. Spectrom.* 13, 1998, 539 – 542.

