

STUDY OF THE EFFECT OF ETHANOL ADDITION AND SOLUTION HEATING ON THE DETERMINATION OF AMMONIA IN WATER BY INDOPHENOL BLUE METHOD

Studi Pengaruh Penambahan Etanol dan Pemanasan Pada Penentuan Amonia dalam Air dengan Metode Indofenol Biru

Hasri

*Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam,
Universitas Negeri Makassar - Makassar, Indonesia.*

Mudasir

*Jurusan Kimia, Fakultas MIPA Universitas Gadjah Mada,
Sekip Utara, P.O. Box Bls. 21, Yogyakarta 55281, Indonesia.*

ABSTRACT

The effect of ethanol addition and solution heating on the analytical performance of the determination of ammonia in water by indophenol blue method was studied. The addition of ethanol and solution heating was intended to overcome the problem of reproducibility and sensitivity usually found in the determination of ammonia by indophenol blue method which is carried out in 100 % aqueous media. The determination of ammonia was done indirectly by reacting ammonia in the sample with hypochloride and phenol using nitroprussida as catalyst to yield blue color-intense chromophore of indophenol. The chromophore was then detected by UV-Visible spectrophotometer. The proposed method was applied for the determination of ammonia in various samples of river water located in Yogyakarta and Makassar.

Results of the study showed that ethanol addition into analytical solution and solution heating enhanced the formation of indophenol blue. The optimal heating was achieved after 90 minutes of mixing. In ethanol/water medium (50/50, v/v), indophenol blue exhibited maximum absorbance at 648 nm. The analytical performance of ammonia determination by indophenol blue method in this medium is as followed: detection limit = 0.03 ppm, relative standard deviation (RSD) = 2.50 % and the calibration curve was linear in the concentration range of 0.0 – 0.4 ppm with correlation coefficient (r) = 0.9968. Results of ammonia determination in various samples of river water showed that the highest concentration of ammonia (2.421 ppm) was found in Tallo river, Makassar, while the lowest (0.359 ppm) was shown by the river near SGM factory, Yogyakarta.

Keywords: *Ammonia, Ethanol, Spectrophotometry, Indophenol blue.*

PENDAHULUAN

Pencemaran adalah peristiwa penambahan bermacam-macam bahan dalam lingkungan sebagai akibat dari aktivitas manusia yang dapat memberikan pengaruh berbahaya terhadap lingkungan dimaksud. Pencemaran terhadap lingkungan juga dapat diartikan sebagai perubahan-perubahan sifat fisik, kimia dan biologi yang tidak dikehendaki pada udara, tanah, air, manusia atau makhluk hidup yang lain, proses-proses industri dan tempat tinggal.

Pencemaran air adalah segala bentuk pengotoran atau penambahan organisme atau zat-zat lain ke dalam air, sehingga mencapai tingkat yang mengganggu kelestarian penggunaan dan pemanfaatan perairan. Pencemaran dapat

dikelompokkan menjadi pencemaran kimiawi yang dapat berupa bahan-bahan organik, mineral, zat-zat beracun, dan pencemaran biologis yang dapat disebabkan oleh berkembangbiaknya ganggang, tumbuhan air pengganggu, kontaminasi perairan oleh mikroorganisma yang berbahaya, atau gabungan dari pencemaran kimiawi dan biologis [1].

Salah satu bahan pencemar air yang menjadi objek dalam penelitian ini adalah amonia. Amonia dalam air dapat ditemukan sebagian besar pada air permukaan. Senyawa ini dapat berasal dari air seni, tinja maupun dari oksidasi biologis bahan organik, baik pada air alam maupun air limbah industri.

Amonia (NH_3) adalah suatu gas yang tidak berwarna dan merupakan senyawa nitrogen yang

dapat berubah menjadi NH_4^+ (ion amonium) pada pH perairan yang relatif rendah. Amonia mempunyai bau yang sangat tajam, lebih ringan dari udara, larut dalam air dan mempunyai titik didih -33°C serta titik lebur -78°C .

Untuk mengetahui secara cepat tingkat pencemaran yang ditimbulkan oleh adanya amonia dalam perairan khususnya air sungai, perlu dilakukan monitoring yang berkelanjutan terhadap level amonia dalam air sehingga diperlukan penelitian-penelitian yang dapat menghasilkan suatu metode penentuan dan monitoring konsentrasi amonia dalam air yang sederhana, cepat tetapi akurat dan teliti. Ketersediaan metode yang akurat dan teliti merupakan hal yang sangat penting sebagai sarana untuk mengetahui apakah air (sungai, limbah dan lainnya) masih aman dari cemaran amonia ataukah malahan telah sebaliknya.

Dalam penelitian ini telah dilakukan kajian lebih lanjut terhadap metode penentuan amonia dalam air dengan indofenol biru terutama dari sisi perbaikan tingkat reproduibilitas dan stabilitas larutan hasil reaksi. Pendekatan yang dilakukan adalah dengan cara menambahkan etanol ke dalam larutan yang akan dianalisis serta pemanasan sampai waktu tertentu. Penambahan pelarut organik dimaksudkan untuk mempercepat tahap reaksi yang terjadi selama proses analisis serta untuk menaikkan stabilitas produk akhir senyawa indofenol biru yang merupakan spesies indikator ammonia. Dengan demikian diharapkan baik reproduibilitas maupun sensitivitas penentuan amonia dalam air dapat ditingkatkan.

METODE PENELITIAN

Pembuatan Perekasi

Larutan fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) dibuat dengan melarutkan 20 gram fenol dalam 200 mL etanol 95% sehingga diperoleh larutan dengan konsentrasi 10 % (b/v). Katalisator natrium nitroprussida $\{\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{ONO}^{4-}]\}$ disiapkan dengan melarutkan kristal zat tersebut sebanyak 1,0 gram dalam 200 mL aquades (0.5%, b/v) dan disimpan dalam botol gelap. Perekasi alkali (campuran natrium sitrat dan natrium hidroksida) dibuat dengan melarutkan 100 g natrium sitrat ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dan 5,0 g natrium hidroksida (NaOH) dalam 500 mL aquades. Larutan Oksidator dibuat dengan cara mencampurkan 20 mL larutan pereaksi alkali dan 10 mL natrium hipoklorida (NaOCl , dalam penelitian ini digunakan Bylean dengan kadar NaOCl 5.25%). Larutan stock amonia dibuat dengan melarutkan Amonium sulfat $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ sebanyak 0.132 gram dalam 1000 mL air bebas amonia yang telah

ditambahkan 1 mL kloroform sebagai penstabil (132 ppm). Untuk keperluan pembuatan kurva kalibrasi larutan diencerkan dengan aquades bebas amonia sesuai dengan keperluan.

Peralatan Penelitian

Alat-alat utama yang digunakan dalam penelitian ini meliputi neraca analitik Metler AE-100, spektrofotometer Spektronik 20D buatan shimadzu, penangas air, pH meter Merk TOA, Thermometer serta alat-lat gelas laboratorium.

Prosedur Penelitian

Studi pengaruh penambahan etanol.

Dipipet masing-masing 1 mL larutan baku amonia 25 ppm ke dalam labu takar 25 mL sebanyak 6 buah kemudian berturut-turut ditambahkan 1,5 mL fenol, 2,0 mL natrium nitroprussida dan 2,0 mL oksidator. Pada setiap penambahan larutan dikocok terlebih dahulu hingga homogen. Masing-masing larutan kemudian ditambahkan etanol dengan konsentrasi bervariasi yaitu 0% (100 bagian air : 0 bagian etano), 10%, 20%, 30%, 40% dan 50%. Larutan tersebut dipindahkan ke dalam botol gelas dan ditutup kemudian dipanaskan pada penangas air dengan suhu 50°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) selama $\pm 1,5$ jam kemudian didinginkan hingga suhu kamar. Absorbansi setiap larutan diamati dengan spektrofotometer pada panjang gelombang 640 nm. Dari data yang diperoleh dibuat grafik antara pengaruh penambahan etanol (%) versus absorbansi (A).

Pengaruh lama pemanasan.

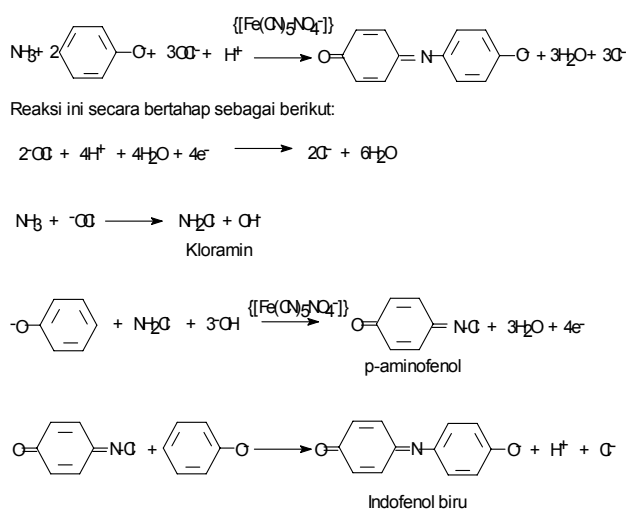
Untuk mempelajari pengaruh lama pemanasan terhadap stabilitas kromofor yang terbentuk dilakukan penelitian dengan prosedur yang sama seperti pada pengaruh penambahan etanol tetapi penambahan etanol dibuat tetap dengan volume 12,5 mL (hasil optimasi) sedangkan lama pemanasan dibuat bervariasi dengan interval lama 30 menit.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini mengkaji pengaruh penambahan etanol dan pengaruh lama pemanasan yang dilakukan pada suhu $\pm 50^\circ\text{C}$ ($\pm 2^\circ\text{C}$) terhadap unjuk kerja analitik penentuan amonia dengan metode indofenol biru. Metode penentuan amonia ini didasarkan pada reaksi antara analit amonia dengan fenol dan hipoklorida membentuk senyawa indofenol yang berwarna biru yang menyerap sinar dengan kuat pada daerah panjang gelombang sinar tampak

sehingga dapat ditentukan secara spektrofotometri UV-Vis [2]. Untuk mempercepat reaksi pembentukan indofenol biru digunakan katalisator natrium nitroprusida.

Sebagaimana dilaporkan Bolleter dan Tidwell dalam Tetlow dan Wilson [3], mekanisme pembentukan indofenol biru relatif cukup rumit dan melalui beberapa tahapan (Gambar 1). Tahapan-tahapan reaksi inilah yang menjadi dasar dalam melakukan optimasi analisis.



Gambar 1 Tahapan reaksi pembentukan indofenol biru pada penentuan amonia

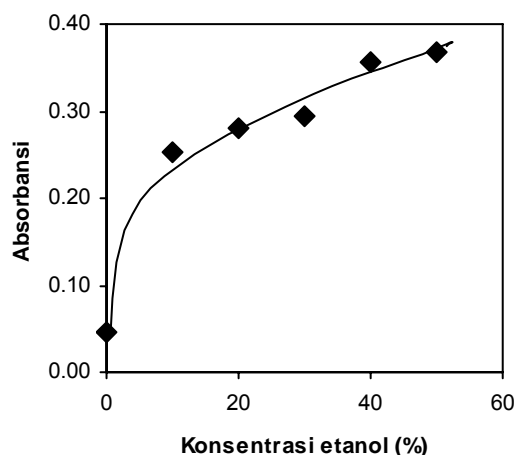
Untuk mendapatkan senyawa indofenol biru yang maksimal yang merupakan indikator kadar amonia dalam air perlu dilakukan optimasi terhadap beberapa parameter. Dalam penelitian ini parameter yang telah diselidiki pengaruhnya adalah penambahan etanol, lama pemanasan dan jumlah pereaksi.

Pengaruh penambahan etanol

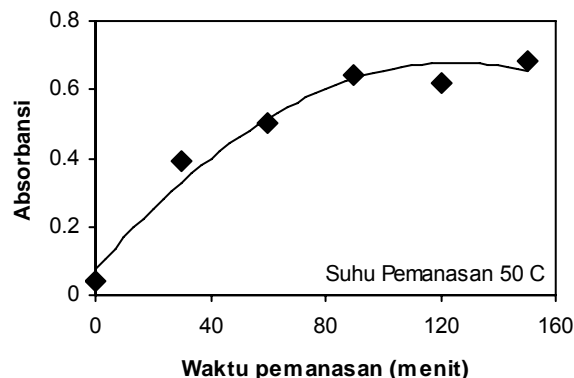
Digunakannya etanol sebagai medium dalam penentuan indofenol biru pada penelitian ini dengan alasan disamping harganya murah dan mudah untuk didapat, juga ternyata dapat menstabilkan produk indofenol yang terbentuk. Stabilitas senyawa indofenol dalam medium air-etanol mungkin disebabkan oleh momen dipol etanol yang relatif lebih kecil dibandingkan momen dipol air sehingga dalam medium air-etanol, ionisasi indofenol dapat lebih ditekankan.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa absorbansi larutan meningkat dengan naiknya volume etanol (lihat Gambar 2), tetapi dalam penelitian ini digunakan penambahan volume etanol dibatasi sampai 50 % karena pada konsentrasi yang lebih tinggi dikhawatirkan akan mengganggu secara signifikan ionisasi pereaksi

yang lain yang harus berada dalam larutan sebagai bentuk ion seperti hipoklorida dan OH^- . Jika hal ini terjadi, maka pembentukan monokloramin maupun kuinonkloramin yang merupakan tahapan reaksi penentuan juga akan terganggu.



Gambar 2 Pengaruh konsentrasi etanol pada absorbansi NH_3



Gambar 3 Pengaruh waktu pemanasan pada absorbansi amonia

Tabel 1 Parameter analitik penentuan amonia dengan metode indofenol

No	parameter analitik	Medium air *	Medium etanol/air (50:50)
1	Batas deteksi	0,170 ppm	0,030 ppm
2	Ketelitian	10,84%	2,50 %
3	Rentang linearitas	0,26–1,06 ppm	0,0–4,0 ppm
4	Koefisien regresi	0,9920	0,9968

Tabel 2 Hasil penentuan kadar amonia pada berbagai sampel air sungai

No	Lokasi Sungai	Konsentrasi ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
1	Tallo, Makassar	2,42
2	Pampang, Makassar	0,52
3	Sungai Sebelum SGM Setelah SGM	0,36 0,40
4	Gajah Wong	0,41
5	Code (Sebelum R.S Sardjito) Code (Setelah R.S Sardjito)	0,49 0,59
6	Progo	0,40

Pengaruh Lama Pemanasan

Dalam penelitian ini pemanasan dilakukan pada suhu $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$), sedangkan lama pemanasan divariasi dengan interval 30 menit. Karena tahap awal reaksi merupakan reaksi oksidasi NH_3 menjadi monokloramin dan diikuti dengan pembentukan quinonkloramin dan akhirnya pembentukan indofenol biru, pemanasan di sini dimaksudkan untuk mempercepat reaksi-reaksi tersebut. Mengingat volatilitas analit, pemanasan hanya dilakukan sampai suhu $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ dan dalam keadaan botol tertutup untuk mencegah hilangnya analit akibat penguapan. Hasil optimasi lama pemanasan diberikan pada Gambar 3. Dari gambar tersebut terlihat bahwa pada menit ke 0 sampai 90 absorbansi larutan naik dengan naiknya waktu pemanasan yang mengindikasikan pembentukan indofenol biru semakin meningkat. Sementara itu pada menit di atas 90 absorbansi relatif konstan, yang menunjukkan bahwa konversi semua NH_3 dalam larutan menjadi indofenol telah selesai secara sempurna. Dari data tersebut, untuk percobaan selanjutnya dipilih waktu pemanasan selama 90 menit.

Perfomansi analitik Metode usulan

Untuk mengevaluasi perfomansi metode yang diusulkan telah dibuat kurva kalibrasi amoniak pada rentang konsentrasi 0 – 4 ppm yang dibagi menjadi 9 titik konsentrasi dengan interval 0,5 ppm. Berdasarkan kurva kalibrasi yang diperoleh telah ditentukan parameter-parameter analitik penentuan amonia dalam air dengan metode indofenol dalam medium air/etanol (50/50, v/v) sebagaimana diberikan pada Tabel 1 [4].

Dari data pada Tabel 1 terlihat bahwa perfomansi analitik penentuan amonia dengan metode indofenol dalam medium etano/air (50/50, v/v) jauh lebih baik dibandingkan dengan

perfomansinya dalam medium 100 % air. Perbaikan perfomansi terjadi pada semua parameter yang ditentukan yaitu batas deteksi, ketelitian (dinyatakan sebagai RSD), rentang linearitas kurva kalibrasi maupun koefisien regresi linear kurva kalibrasi. Perbaikan perfomansi ini kemungkinan disebabkan oleh sifat etanol sebagai medium memberikan gejala solvatokromism pada indofenol biru yang terbentuk di mana pada keadaan tersebut struktur elektronik dan distribusi muatan dari bentuk tereksitasi senyawa indofenol biru lebih polar dibandingkan dengan bentuk dasarnya. Fenomena ini memungkinkan terjadi solvasi yang lebih baik dari senyawa indofenol biru sehingga menurunkan energinya [5]. Perlu dicatat penambahan etanol yang lebih tinggi dari 50 % akan mengakibatkan kurva kalibrasi menyimpang dari hukum Lambert-Beer sehingga dalam penelitian ini penambahan pelarut tersebut dibatasi sampai 50 % saja.

Aplikasi metode untuk penentuan kadar amonia dalam air sungai

Untuk menguji keterpakaian dari metode yang diusulkan, yaitu penentuan amonia dalam medium etanol/air (50:50), telah dilakukan penentuan amonia dalam berbagai sampel air sungai. Pengujian dilakukan terhadap kandungan amonia pada air sungai di beberapa lokasi di Yogyakarta dan beberapa sungai di Makassar. Hasil selengkapnya dapat dilihat pada Tabel 2.

Hasil analisis menunjukkan bahwa konsentrasi amonia yang tertinggi ditemukan pada sungai Tallo Makassar. Sungai ini berada pada lokasi pusat kota dan merupakan tempat pembuangan sampah-sampah terutama sampah rumah tangga. Sungai ini menjadi pembuangan alternatif sehingga konsentrasi

amonianya relatif sangat tinggi. Konsentrasi amonia yang terendah ditemukan di sungai Progo dan Sungai Code (sebelum R. S. Sardjito), rendahnya konsentrasi amonia pada sungai ini disebabkan kurangnya aktifitas di sekitar sungai tersebut serta tidak digunakan sebagai pembuangan sampah alternatif.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian tentang studi pengaruh penambahan etanol dan lama pemanasan pada penentuan amonia dalam larutan dengan metode indofenol dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut:

1. Sensitivitas dan reproduksibilitas penentuan amonia dengan metode indofenol dapat diperbaiki dengan penambahan etanol ke dalam medium air .
2. Pemanasan larutan sampel sebelum analisis dilakukan dapat mempercepat reaksi penentuan amonia dengan metode indofenol serta sekaligus dapat menaikkan sensitivitas metode.

3. Metode penentuan amonia dengan menggunakan metode indofenol dalam medium etanol/air (50:50) dapat diterapkan dengan baik untuk analisis kandungan amonia dalam berbagai sampel air alam seperti air sungai.

DAFTAR PUSTAKA

1. Adamson, A. W., 1982, *Physical Chemistry of Surfaces*, Fourth edition, A Wiley Interscience Publication, John Wiley and Sons, New York
2. Boltz. F, David., 1978, *Colorimetric Determination of Non Metals*, volume 8, Second edition, John Wiley and Sons, New York
3. Christian Gary ,D., 1986, *Analytical Chemistry*, Fourth edition, John Wiley and Sons, New York.
4. Saeni, M.S, 1989, *Kimia Lingkungan*, Departemen Pendidikan dan Kebudayaan Direktorat Jendral Pendidikan Tinggi Pusat Antar Universitas, Ilmu Hayat, IPB
5. Tetlow, J. A and A, L, Wilson, *J. Analyst*, 89 (1964) 453