

Disain Analisis Sistem Alir Sederhana untuk Penentuan Besi dengan Metode Spektrofotometri

Simple Design of Flow Analysis System for Determination of Iron by Spectrophotometric method

Wiwin Setiani, Tri Mulyono^{*}), Asnawati

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Jember (UNEJ)

Jln. Kalimantan 37, Jember 68121

^{*}Email: aztrimulyono@yahoo.com

ABSTRACT

The purpose of this research is to make a series of analyzes using a flow system with a bottle Mariote as pump and spectrophotometric method for determining the content of iron in water samples. Determination of iron by this method used 1,10-phenantroline complexing or 2,2-bipyridyl. In this method, Fe^{3+} is reduced to Fe^{2+} prior complexed with iron to form a specific color and then flowed it through a Mariote bottle next to the spectrophotometer detector. The average flow rate of the liquid in the bottle Mariote amounted to 0.037 mL / sec. Limit detection obtained in the both of batch and simple flow systems are 0.00017 ppm and 0.00023 ppm respectively. Sensitivity obtained in both of batch and simple flow systems are 0.027 and 0.035 respectively. Flow rate precision values are expressed Mariote bottle with Kv values <5%. Values accuracy was expressed as percent of recovery of 99% in the batch method, whereas the simple flow system analysis method was 98.5%. Results of t-test analysts suggest that iron determination using flow systems analysis (FIA) with the replacement pump bottle Mariote was not different significantly from the results obtained with in the batch system.

Keywords: botol mariote, *flow injection analysis*, metode *batch*, spektrofotometri

PENDAHULUAN

Besi merupakan salah satu elemen kimiawi yang banyak terdapat di perairan dan tanah. Besi di perairan terdapat sebagai Fe^{2+} dan Fe^{3+} (Alvarts & Santika, 1986). Analisis penentuan besi secara umum dilakukan melalui metode spektrofotometri (Basset, Denny, Jeffery, and Mendham, 1994). Spektrofotometri dapat dianggap sebagai perluasan suatu pemeriksaan visual dengan studi yang lebih mendalam dari absorpsi energi (Patramurti, 2005). Analisis tersebut umumnya menggunakan pengompleks 1,10-Fenantroline atau 2,2-bipyridyl (Khasanah, Hartiti, dan Indahsari, 2001). Metode ini dilakukan dengan mereduksi Fe^{3+} menjadi Fe^{2+} terlebih dahulu sebelum dikomplekskan dengan pengompleks besi yang membentuk suatu warna yang spesifik (Underwood, & Day, 1999) Analisis spektrofotometri campuran Fe^{2+} dan Fe^{3+} secara umum merupakan metode tidak langsung yang dilakukan secara bertahap. Orto-fenantroline (atau o-fenantroline) sebagai agen

pengompleks dapat berikatan dengan Fe^{2+} dan Fe^{3+} membentuk kompleks berwarna berbeda, sehingga diharapkan Fe^{2+} dan Fe^{3+} dalam campuran bisa ditentukan secara langsung sebagai senyawa kompleks dengan metode spektrofotometri (James & Couch. 1988).

Dalam *Flow Injection Analysis* (FIA) terdapat beberapa komponen penting antara lain *propelling unit*, *injection/insertion unit*, *transport and reaction unit*, dan detektor. Pada penelitian ini yang paling penting yaitu pada bagian *propelling unit*. *Propelling unit* disini dicontohkan misalnya pompa *peristaltic*, pompa *syringe*, dan botol bertekanan.

Pada metode analisis ini membutuhkan pereaksi dalam jumlah banyak, biaya cukup mahal dan buangan yang dihasilkan tidak terlalu banyak sehingga mengurangi pencemaran bagi lingkungan. Berdasarkan uraian tersebut, maka penelitian ini bertujuan untuk mengetahui metode analisis alternatif yang berupa metode analisis sistem alir bisa layak digunakan. Hasil penelitian diharapkan

sebagai sumber informasi tentang metode analisis alternatif.

METODE

Alat dan Bahan

Alat:

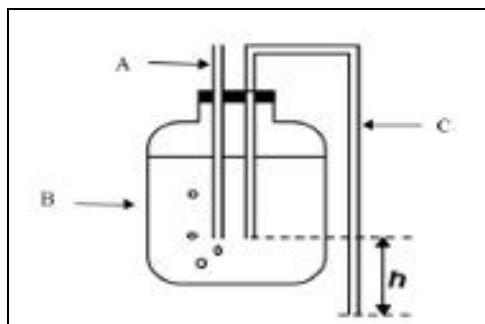
Spektrofotometer UV-Vis (Spektronik 21-D), neraca analitik (OHAUS NO.AP 310-0, alat-alat gelas, seperangkat alat analisis sistem alir (*Flow Injection Analysis*), NI PCI 6221, PC, *injector manual*.

Bahan:

$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck; BM 392 gram/mol), aquades, sampel air sumur yang diambil dari air sumur yang berada di Kec.Sumpersari (Jln. Jawa II-Jember), larutan H_2SO_4 p.a 95% (Merck), larutan hidroksilamin-HCl 10% (Merck), fenantrolin (Merck; BM 198 gram/mol), CH_3COOH 99,8% (Merck; BM 60,05 gram/mol), padatan CH_3COONa (Merck; BM 82 gram/mol).

Pembuatan Botol Mariotte

Botol *Mariotte* dibuat dari botol cimory 250 mL dengan tutup yang diberi dua lubang untuk A sebagai inlet udara (udara masuk) dan C sebagai pipa yang disambung dengan slang infus lengkap dengan krannya digunakan untuk mengalirkan larutan dalam botol. Sedangkan untuh h yang dimaksud yaitu tinggi dari letak botol.



Gambar 1. *Bottle Mariotte*

Keterangan :

A = inlet udara (pipa)

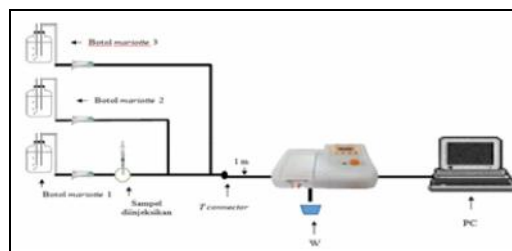
h = perbedaan ketinggian antara atas air dan bawah tabung

B = botol plastik (botol *Cimory* 250 mL)

C = pipa

Botol *Mariotte 1*, botol *Mariotte 2* dan botol *Mariotte 3* masing-masing berisi *carrier* dan reagen yang berupa larutan buffer, larutan hidroksilamin-HCl dan fenantrolin. Dari ketiga botol *Mariotte* tersebut dialirkan larutan buffer yang langsung bertemu dengan laju tertentu. Sampel diinjeksikan pada bagian *injection/insertion unit* yang kemudian bertemu dengan larutan hidroksilamin-HCl. Kemudian larutan fenantrolin mengalir dan

bercampur dengan sampel yang sudah bercampur dengan larutan buffer dan larutan hidroksilamin-HCl sebelumnya dan terjadi reaksi yang selanjutnya menuju ke detektor dan menghasilkan sinyal yang dideteksi oleh detektor spektrofotometer UV-Vis (Spektronik 21-D) yang sudah terhubung oleh PC. Dan akhirnya memproses data tersebut dan menampilkan data dalam bentuk grafik. Gambar disain analisis tersebut dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Disain analisis sistem alir menggunakan botol *Mariotte*

Penentuan Besi Total

Penentuan besi total dengan menggunakan metode *batch* dapat dilakukan dengan cara 25 mL sampel dipipet dan dimasukkan ke dalam beaker glass 50 mL lalu ditambahkan 1 mL hidroksilamin-HCl 10%, dan dididihkan hingga volume mencapai 10 mL. Kemudian didinginkan pada suhu kamar. Larutan hasil pendidihan tersebut dimasukkan ke dalam labu ukur 50 mL ditambah 2 mL 1,10-fenantrolin, buffer asetat 5 mL, dan diencerkan sampai tanda batas (Christian, 1994). Setelah itu di ukur dengan spektrofotometer pada panjang gelombang 510 nm dan menghasilkan suatu data yang kemudian terbaca oleh PC.

Penentuan besi total dengan analisis sistem alir dapat dilakukan dengan cara 25 mL sampel dipipet dan dimasukkan ke dalam beaker glass 50 mL lalu ditambahkan 1 mL hidroksilamin-HCl 10%, dan dididihkan hingga volume mencapai 10 mL. Kemudian didinginkan pada suhu kamar. Larutan hasil pendidihan tersebut dimasukkan ke dalam *injection/insertion unit* dan kemudian dialirkan reagensinya. Setelah itu diukur dengan spektrofotometer dengan reagen yang berupa buffer asetat pada botol *Mariotte 1* dan 1,10-fenantrolin pada botol *Mariotte 2*. Kemudian sampel di *inject* sehingga semua larutan bertemu disatu titik yaitu *T connector*. Kemudian semua larutan bercampur dan terjadi reaksi yang selanjutnya menuju ke detektor yang berupa spektrofotometer dengan panjang gelombang 510 nm dan menghasilkan suatu data yang kemudian terbaca oleh PC.

Penentuan Besi (II)

Penentuan besi (II) dengan metode *batch* dapat dilakukan dengan cara 25 mL sampel dipipet dimasukkan ke dalam labu ukur 50 mL, lalu ditambahkan 2 mL 1,10-fenantrolin dan 5 mL buffer

asetat secara berurutan, diaduk kuat-kuat. Diencerkan hingga mencapai tanda batas dan dikocok sampai larutan menjadi homogen. Larutan dibiarkan selama 10 menit. Setelah itu di ukur dengan spektrofotometer pada panjang gelombang 510 nm dan menghasilkan suatu data yang kemudian terbaca oleh PC.

Penentuan besi (II) dengan metode analisis sistem alir dapat dilakukan dengan cara 25 mL sampel dipipet dimasukkan *injection/insertion unit* dan kemudian dialirkan buffer asetat dan 1,10-fenantrolin secara berurutan. Kemudian semua larutan tersebut bercampur dan terjadi reaksi yang selanjutnya menuju ke detektor yang berupa spektrofotometer dengan panjang gelombang 510 nm dan menghasilkan suatu data yang kemudian terbaca oleh PC.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penentuan Laju Alir (*Flow Rate*) Botol *Marriote*

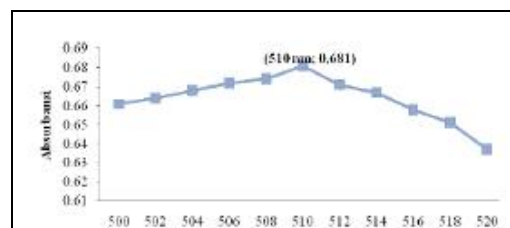
Pada penelitian ini dilakukan optimasi laju alir pada botol *Marriote* yang akan digunakan sebagai pengganti pompa dalam analisis sistem alir. Dari hasil laju alir tersebut dapat dikatakan bahwa variasi tinggi (h) pada botol *Marriote* tidak berpengaruh terhadap laju alirnya (Tabel 1). Hal tersebut sesuai dengan teori pada botol *Marriote* yaitu tekanan di bagian bawah saluran masuk udara selalu sama dengan tekanan luar reservoir, yaitu tekanan atmosfer sehingga ketinggian dari botol itu sendiri tidak berpengaruh terhadap laju alir yang dihasilkan.

Tabel 1. Data volume laju alir pada botol *marriote*

Variasi (h)	Laju alir/det	SD	Kv
1,5 cm	0,036	$1,7 \cdot 10^{-3}$	4,7
3,cm	0,037	$1,5 \cdot 10^{-3}$	4,1
4,5 cm	0,037	$1,7 \cdot 10^{-3}$	4,6
6 cm	0,037	$1,7 \cdot 10^{-3}$	4,7
7,5 cm	0,037	$1,5 \cdot 10^{-3}$	4,0
Rata-rata	0,037	$1,6 \cdot 10^{-3}$	4,4

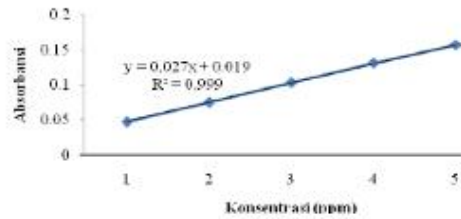
Flow Injection Analysis (FIA) didasarkan pada injeksi sampel cair yang digerakkan oleh sistem aliran kontinyu. Dalam aliran kontinyu injeksi sampel membentuk suatu zona yang akan dicatat dalam bentuk absorbansi dan parameter-parameter fisik yang lain sesuai dengan detektor yang digunakan. Alat ini memiliki beberapa kelebihan antara lain

operasinya mudah dan mempunyai kecepatan yang tinggi dalam menganalisis, serta keakuratan dan ketelitiannya lebih terjamin. Sedangkan metode *batch* yaitu metode secara umum untuk penentuan besi. Dalam metodenya dilakukan pencampuran antara sampel dan pereaksi. Pengukuran panjang gelombang maksimum yang dilakukan pada rentang 2 nm memberikan nilai absorbansi yang naik dari panjang gelombang 500-510 nm namun mengalami penurunan setelah mencapai panjang gelombang 510 nm. Hal tersebut dikarenakan pada panjang gelombang yang berbeda, zat sampel menyerap cahaya dengan absorbansi yang berbeda pula. Sesuai dengan hukum Lambert-Beer, $A = \epsilon b c$, dimana absorbansi sebanding dengan konsentrasi larutan. Semakin besar konsentrasi larutan, maka absorbansi yang diperoleh juga semakin besar. Namun pada keadaan tertentu nilai absorbansi kembali menurun dengan bertambahnya panjang gelombang (gambar 3). Hal ini berarti pada panjang gelombang tersebut kemampuan molekul-molekul menyerap cahaya kembali menurun. Dari penelitian dapat dikatakan bahwa larutan standar tersebut menyerap cahaya secara maksimal yang terjadi pada panjang gelombang 510 nm.



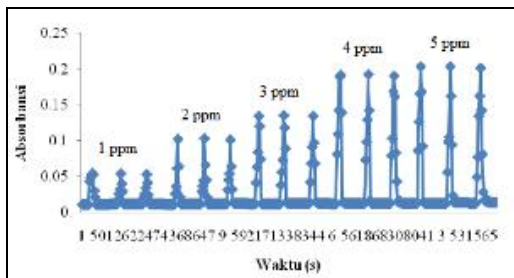
Gambar 3. Profil Serapan Panjang

Gelombang Maksimum $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ pada Konsentrasi 5 ppm dengan Interval 2 nm. Pembuatan kurva kalibrasi ini dilakukan dengan dua metode yaitu metode *batch* dan metode analisis sistem alir sederhana. Pada pembuatan kurva kalibrasi ini digunakan konsentrasi larutan standar Fe (II) 1; 2; 3; 4 dan 5 ppm yang diukur pada panjang gelombang maksimum yakni 510 nm. Hasil kurva kalibrasi dengan menggunakan konsentrasi dalam rentangan 1 ppm – 5 ppm untuk kedua metode ditunjukkan pada gambar 4 dan gambar 6.

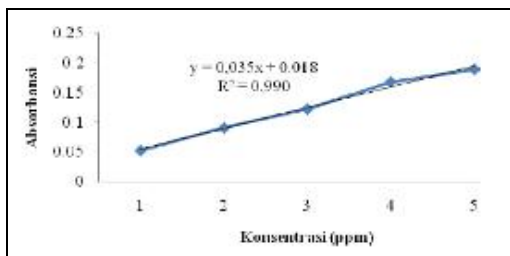


Gambar 4. Kurva kalibrasi dengan metode *batch* pada $\lambda=510$ nm.

Sementara itu hasil pengukuran dengan metode FIA sederhana diperlihatkan gambar 5. Terlihat pada gambar 5 bahwa semakin besar konsentrasi yang diinjeksikan semakin tinggi puncak absorbansi.



Gambar 5. Absorbansi pada setiap variasi konsentrasi dengan metode analisis sistem alir sederhana



Gambar 6. Kurva kalibrasi dengan metode analisis sistem alir sederhana pada $\lambda=510$ nm

Karakteristik Data

a. Limit Deteksi

Limit deteksi merupakan konsentrasi terkecil atau jumlah terendah suatu analit yaitu besi yang masih dapat memberikan signal signifikan. Limit deteksi pada pengukuran besi menggunakan disain ini yaitu 0,00023 ppm dan dengan menggunakan metode *batch* yaitu 0,00017 ppm.

b. Sensitivitas

Sensitivitas dinyatakan sebagai *slope* dari kurva kalibrasi dengan range konsentrasi tertentu. Harga sensitivitas yang tinggi berarti bahwa perubahan konsentrasi yang kecil dari analit sudah dapat memberikan respon atau sinyal analitis yang besar (James & Couch, 1988). Slope kurva kalibrasi pada metode analisis sistem alir sederhana diperoleh persamaan garis lurus yang diberikan pada persamaan $y = 0,035x+0,018$ dan pada metode *batch* diperoleh persamaan $y = 0,027x+0,019$. Berdasarkan pada persamaan tersebut, nilai sensitivitas yang didapatkan pada kedua metode adalah 0,035 dan 0,027.

c. Presisi

Presisi merupakan kebolehulangan suatu hasil pengukuran suatu botol *Marriote* untuk mendeteksi besi dengan sistem alir. Nilai setiap pendekatan untuk satu kali pengulangan atau lebih yang berbeda adalah 95% (Caulcutt, 1995) dan hasilnya diperlihatkan pada tabel 2.

Tabel 2. Hasil pengukuran sampel dengan tiga kali pengulangan

Variasi (h)	Laju alir/det	SD	Kv (%)
	0,038		
	0,037		
	0,034		
	0,036		
	0,037		
	0,038		
	0,037		
	0,037		
	0,039		
1,5 cm	0,036	0,0017	4,7
	0,037		
	0,036		
	0,037		
	0,040		
	0,035		
	0,035		
	0,034		
	0,034		
	0,035		
	0,039		

Berdasarkan data penelitian dapat disimpulkan bahwa botol *Marriote* yang digunakan mempunyai nilai presisi yang baik karena nilai dari Kv masih di bawah 5 % yaitu 4,4 %.

d. Uji Recovery

Penentuan suatu zat dengan salah satu

metode tertentu selalu terbuka kemungkinan adanya gangguan komponen dalam campurannya, sehingga kadar sebenarnya dari analit dalam sampel tidak dapat diketahui dengan pasti. Dari perhitungan diperoleh nilai persen *recovery* yaitu 98,5% untuk metode analisis sistem alir dan 99% untuk metode *batch*.

Pengukuran Sampel Besi

Air yang berwarna kuning dapat diindikasikan secara umum dengan kandungan Fe yang tinggi. Selain itu kondisi sumur yang tertutup mengakibatkan air tidak banyak mengandung oksigen terlarut dan menyebabkan kandungan Fe^{2+} cukup besar. Berdasarkan hasil analisis diperoleh kadar Fe^{2+} , Fe_{total} , dan Fe^{3+} (Alvarts & Santika. 1986). Kadar Fe^{3+} dalam sampel dapat diperoleh dengan mengurangi kadar Fe_{total} dengan kadar Fe^{2+} . Fe_{total} merupakan jumlah keseluruhan ion besi yang terlarut dalam air. Dalam air ion besi ditemukan dalam bentuk ion ferro (Fe^{2+}) dan ferri (Fe^{3+}) (Yuni, 2002). Mengatasi hal tersebut, maka seluruh unsur besi dalam sampel harus dibuat dengan biloks yang sama yaitu (2+), sehingga dibutuhkan suatu zat pereduksi. Zat pereduksi yang dipakai adalah hidrosilamin hidroklorida. Hidrosilamin dalam larutan berfungsi agar ion besi yang mempunyai biloks +3 tereduksi menjadi biloks +2. Hal yang perlu diperhatikan dalam penambahan zat pereduksi yang berupa hidrosilamin-HCl yaitu penambahan zat pereduksi harus setelah sampel dikontrol pHnya agar menjadi asam sekali atau basa sekali yaitu dengan penambahan larutan buffer. Berdasarkan data hasil analisis, Fe^{3+} dalam sampel memiliki kadar yang lebih tinggi dari kadar Fe^{2+} . Keberadaan ion Fe^{2+} jika ditinjau dari pH memang kurang stabil dan mengakibatkan kadar Fe^{2+} berkurang karena pH yang melebihi 7 sehingga bersifat sedikit basa, sehingga dapat mempengaruhi keberadaan Fe^{2+} . Terjadinya peningkatan kadar Fe^{2+} di dalam air disebabkan oleh karbondioksida dengan jumlah yang relatif banyak. Hal tersebut dicirikan dengan rendahnya pH dan disertai dengan kadar oksigen terlarut yang rendah.

Uji-t merupakan uji perbandingan dua metode yang telah ditentukan yaitu antara metode analisis sistem alir sederhana dengan menggunakan botol *Marriote* untuk menganalisis besi total pada sampel air dengan metode *batch*. H_0 pada uji-t menyatakan kedua rata-rata simpangan adalah identik (metode

analisis sistem alir sederhana dengan menggunakan botol *Marriote* dan metode *batch* adalah tidak berbeda nyata), maka jika t_{hitung} lebih kecil dari t_{tabel} maka H_0 diterima. Uji-t untuk analisis kedua metode tertera pada Lampiran H dihasilkan -4. Hasil perhitungan uji-t keseluruhan memberikan harga $t_{\text{hitung}} < t_{\text{tabel}}$, dengan derajat kebebasan $n= 1$, $\alpha= 0,05$ $t_{\text{tabel}} = 6,314$. Nilai tersebut dapat diasumsikan bahwa kedua sistem analisis tidak berbeda secara nyata (H_0 diterima), sehingga dapat digunakan sebagai analisis sistem alir sederhana alternatif untuk analisis besi dengan metode spektrofotometri.

KESIMPULAN

Telah dihasilkan dan dapat diaplikasikan disain analisis sistem alir sederhana dengan menggunakan botol *Mariotte* untuk penentuan besi dengan metode spektrofotometri dengan karakteristik rata-rata laju alir cairan pada botol *Marriote* adalah sebesar 0,037 mL/det, batas deteksi pengukuran 0,00017 0,00023 ppm, sensitivitasnya 0,035 serta akurasinya 98,5%. Sedangkan hasil perhitungan uji-t (dibandingkan dengan sistem *batch*) menunjukkan bahwa harga $t_{\text{hitung}} < t_{\text{tabel}}$, sehingga dapat disimpulkan bahwa kedua metode di atas tidak mempunyai perbedaan yang signifikan dalam penentuan kandungan besi dalam sampel air.

DAFTAR PUSTAKA

- Alvarts, G and Santika. 1986. *Water is Bussines Everyone's*. England : John-Willey Inc.
- Basset, J., Denny, R. C., Jeffery, G. H, Mendham. J. 1994. *Buku Ajar Vogel Kimia Analisis Kuantitatif Anorganik..* Penerbit Buku Kedokteran EGC : Jakarta.
- Patramurti, C. 2005. *Penetapan Kadar Campuran Oktil Metoksi Sinamat dan Oksibenson dengan Metode High Performance Liquid Chromatography and Spectrophotometry Ultraviolet*. *Sigma*. Vol 8.
- Khasanah, M., Hartiti, dan Indahsari, M. K. 2001. Penggunaan Sianida Sebagai Penopeng pada Penentuan Besi secara Spektrofotometri dengan Pereaksi 1,10-fenantrolin. Skripsi. Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam. Surabaya : Universitas Airlangga.

- Underwood, A. L dan Day. R. A. Jr. 1999. *Analisis Kimia Kuantitatif*. Jakarta : Erlangga.
- James, E. D. Jr and Courch. 1988. *Spectrometry Chemical Analysis*. USA : Prentice hall International Inc.
- Caulcutt, R. 1995. *Statistic for Analytical Chemist*. London: Chapman and Hall.
- Yuni, S. 2002. Efektivitas Metode Pengolahan Air Untuk Menurunkan Kadar Fe. *Jurnal Ilmiah*, 2 (4): 13-18.