

Analisis Kadar Ion Amonium dan Nitrat Secara Simultan Dengan Metode Sistem Alir *Multi-commutation* Potensiometri

Simultaneous Analysis of Ammonium and Nitrate Ions Levels with Potentiometric Multi-commutation Flow System Method

Fajrin Nurul Hikmah, Tri Mulyono*), Zulfikar

Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Jember

*E-mail: arekkramat@gmail.com

ABSTRACT

This study aims to develop a multi-commutation flow system method for simultaneous determination of ammonium ion and nitrate ion using two detectors, namely ammonium ion selective electrode and nitrate ion selective electrode. The multi-commutation flow system method uses two three way selenoid valves to adjust the sample flow and ISA solution. The selenoid valve alternately flows the sample and ISA solution to the ion selective electrode. Flow control by three way selenoid valves is controlled by LabView which is programmed in the computer. The computer is connected with Arduino and a relay that functions as an on-off switch on the three way valve selenoid. This method is then applied to measure the levels of ammonium ions and nitrate ions in well water samples. The performance of the multi-commutation flow system determined includes linearity, limit detection, sensitivity, repeatability, and recovery test. Ammonium analysis results show good performance with several criteria. Ammonium linearity value is 0,9991, ammonium detection limit value is $2,23 \times 10^{-5}$ M, sensitivity of ion selective electrode ammonium is 45,39 mV per decade, the repeatability value is less than 2% and the recovery percentage of ammonium is 115%. While the results of the nitrate analysis showed a linearity value of 0,9937, a nitrate detection limit value of $1,31 \times 10^{-5}$ M, sensitivity of the ion selective electrode nitrate of -110,58 mV per decade, a repeatability value of less than 2% and a recovery percentage of 87% nitrate.

Keywords: Flow Analysis, multi-commutation, ammonium, nitrat, simultaneous.

PENDAHULUAN

Ion amonium (NH_4^+) dan nitrat (NO_3^-) merupakan nitrogen anorganik yang terdapat dalam air (Abbasi *et al.*, 2017). Jumlah amonium dan nitrat yang melebihi ambang batas dapat berdampak negatif. Konsumsi amonium dan nitrat berlebih dapat mengganggu proses pengikatan oksigen oleh hemoglobin (Brandt & Johnson, 2017). Berdasarkan Peraturan Menteri Kesehatan Republik Indonesia nomor 492 Tahun 2010 kadar nitrat tidak boleh melebihi 50 mg/L untuk air minum. Jumlah maksimum amonium dalam air minum kurang dari 1,5 mg/L (Peraturan Menteri Kesehatan Republik Indonesia Nomor 492/MENKES/PER/IV/2010, 2010). Kondisi ini menyebabkan perlu adanya metode analisis yang efektif untuk mengidentifikasi amonium dan nitrat dalam air.

Beragam teknik analisis telah dikembangkan untuk penetapan kadar ion ammonium dan nitrat. Metode analisis amonium dan nitrat yang telah digunakan adalah kalorimetri (Jeong *et al.*, 2013), Gas Chromatography-Mass Spectrometry/ GC-MS

(Lubrano *et al.*, 2016), dan elektroforesis kapiler (Jaakkola *et al.*, 2012). Metode-metode tersebut kurang sesuai untuk analisis amonium dan nitrat secara rutin karena memerlukan preparasi sampel dan biaya operasional yang cukup mahal. Metode lain yang juga digunakan adalah *Flow Injection Analysis* (FIA).

Flow Injection Analysis (FIA) merupakan metode yang dilakukan dengan menyuntikkan sejumlah volume sampel ke dalam suatu aliran *carrier* yang terhubung dengan detektor. Namun, sistem FIA memiliki beberapa keterbatasan seperti konsumsi reagen yang relatif tinggi dan limbah yang lebih besar. Beberapa keterbatasan ini telah berhasil diminimalkan melalui konsep *multi-commutation* (Lavorante *et al.*, 2006). Sistem aliran injeksi *multi-commutation* dapat ditandai dengan penggunaan perangkat pergantian individu (biasanya katup selenoid), yang dapat diatur sebagai jaringan aliran (Rocha *et al.*, 2002). *Multi-commutation* memiliki beberapa keuntungan, seperti meningkatkan fleksibilitas sistem aliran, meningkatkan pencampuran, memfasilitasi otomatisasi dan mengurangi

konsumsi reagen yang terlalu banyak. Sistem alir *Multi-commutation* sebagai hasil pengembangan FIA merupakan metode yang dapat digunakan untuk menganalisis kandungan ion nitrat dan amonium.

Multi-commutation in Flow Injection Analysis mengacu pada rancangan sistem kendali oleh komputer sehingga pada semua langkah yang terlibat dalam pengolahan sampel dapat dilaksanakan secara otomatis (Plotka-Wasyłka & Namieśnik, 2019). Sistem alir *multi-commutation* menggunakan perangkat katup solenoid yang dapat diatur sebagai jaringan aliran secara manual ataupun dikontrol menggunakan komputer dengan sebuah *software* kontrol. Sistem alir *multi-commutation* mempunyai kelebihan antara lain mengurangi konsumsi reagen dan analit, meningkatkan fleksibilitas sistem aliran, meningkatkan pencampuran dan memfasilitasi otomatisasi. Keuntungan utama dari metode ini yaitu injeksi sampel secara berturut-turut dan volume pada setiap bagian mudah dikontrol (Melchert *et al.*, 2012). Beberapa penelitian telah menggunakan sistem alir *multi-commutation* yaitu metode sistem alir *multi-commutation* untuk menganalisis protein (Strzelak *et al.*, 2014) dan sistem alir *multi-commutation* dalam penentuan kreatin (Tymecki *et al.*, 2013). Berdasarkan pada penelitian tersebut, keduanya menggunakan satu jenis detektor dan digunakan untuk menganalisis satu analit dalam satu waktu, sehingga kurang efisien. Oleh karena itu, dibutuhkan pengembangan instrumen pengukuran sistem alir *multi-commutation* dengan dua detektor agar lebih efisien. Pengembangan metode FIA dengan dua detektor telah dilakukan oleh Martinovic *et al.* (2008) dengan menggunakan metode *Flow Injection Analysis* yang digabungkan dengan dua detektor, yaitu spektrofotometer dan potensiometer secara paralel untuk penentuan thiol dan asam askorbat. Namun pengembangan sistem alir *multi-commutation* dengan detektor potensiometer belum banyak dilakukan.

Berdasarkan uraian diatas, maka penelitian ini difokuskan untuk mengembangkan metode sistem alir *multi-commutation* menggunakan potensiometri dalam pengukuran kandungan amonium dan nitrat secara simultan. Metode tersebut diharapkan dapat menentukan nitrat dan amonium dalam air secara cepat dan efisien.

METODE

Alat

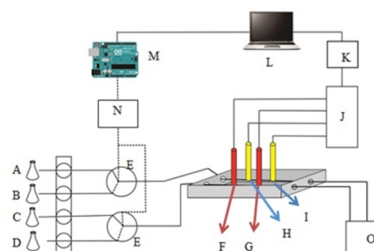
Gelas ukur, gelas kimia, pengaduk gelas, corong, labu ukur, pipet tetes, pipet volum, pipet mohr, labu erlenmeyer, ball pipet, botol semprot dan neraca. Komputer (Software labview 2012), elektroda selektif ion amonium tipe ELIT 8051 komersil, elektroda selektif ion nitrat tipe ELIT 8021 komersil, elektroda referensi tipe ELIT 003 komersil dengan isian CH_3COOLi , konektor, *Arduino Uno*, *three way solenoid valve*, pompa peristaltik, dan *tubing coil*, interface Go!Link.

Bahan

NaNO_3 merek *merck* dengan kemurnian 99,5%, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ merek *merck* dengan kemurnian 99,5%, NH_4Cl merek *merck* dengan kemurnian 99,8%, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ merek *merck* dengan kemurnian 99%, akuades, kertas saring merek *whatman* nomer 93 dengan ukuran pori 10 mikron, akuademin merek *hydrobatt*.

Prosedur penelitian

Sistem alir *multi-commutation* secara simultan pada metode ini menggunakan 2 katub solenoid. Kedua *three way valve solenoid* ketika dalam keadaan mati akan mengalirkan sampel menuju ke elektroda ion selektif. Setelah itu, secara bergantian A dan B diaktifkan dimana A untuk sampel, B untuk larutan ISA, sama halnya dengan C dan D dimana C untuk sampel dan D untuk larutan ISA. Waktu pergantian dilakukan sesuai dengan model aliran sampel dan larutan ISA. Pembacaan sinyal dimulai dengan pengambilan larutan ISA dan bertahan dalam jangka waktu yang telah ditentukan. Berikut desain instrumen sistem alir *multi-commutation* ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Desain instrumen pengukuran simultan
Keterangan:

- A = sampel atau larutan standar
- B = carrier atau larutan ISA
- C = sampel atau larutan standar
- D = carrier atau larutan ISA
- E = valve
- F = selektif ion elektroda NH_4^+
- G = elektroda referensi
- H = selektif ion elektroda NO_3^-
- I = elektroda referensi
- J = konektor
- K = ADC (Go! Link)
- L = PC
- M = *arduino uno*
- N = pembuangan

Optimasi volume injeksi dilakukan dengan menggunakan larutan standar nitrat dan amonium konsentrasi paling tinggi, yaitu nitrat $1,6 \times 10^{-2}$ M dan amonium $5,6 \times 10^{-2}$ M. Larutan standar ini sebagai larutan yang mengalir, sedangkan larutan ISA $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ dan larutan ISA $(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ sebagai larutan yang diinjeksikan. Larutan diukur secara simultan dengan laju alir 25 $\mu\text{L}/\text{detik}$ dan variasi volume injeksi. Volume injeksi divariasikan menjadi 100 μL , 200 μL , 300 μL , 400 μL dan 500 μL , kemudian ditentukan volume injeksi yang paling optimum.

Pengukuran nilai potensial larutan standar nitrat dan larutan standar amonium dengan variasi konsentrasinya dilakukan pada laju alir 25 $\mu\text{L}/\text{detik}$ dan volume injeksi yang optimum. Range konsentrasi larutan standar NO_3^- yang digunakan adalah $4,84 \times 10^{-6}$ M, $1,6 \times 10^{-5}$ M, $1,6 \times 10^{-4}$ M, $1,6 \times 10^{-3}$ M, $1,6 \times 10^{-2}$ M dan range konsentrasi NH_4^+ adalah $5,6 \times 10^{-6}$ M, $5,6 \times 10^{-5}$ M, $5,6 \times 10^{-4}$ M, $5,6 \times 10^{-3}$ M, $5,6 \times 10^{-2}$ M. Hasil pengukuran dibuat kurva kalibrasi antara log konsentrasi dengan nilai potensial. Kurva kalibrasi tersebut menghasilkan persamaan regresi ($y = mx + c$) yang digunakan untuk menentukan kadar amonium dan nitrat dalam sampel.

Pengukuran nilai potensial sampel air sumur dilakukan pada kondisi laju alir 25 $\mu\text{L}/\text{detik}$ dan volume injeksi optimum. kemudian aliran menuju ke detektor yang berupa potensiometri untuk menghasilkan data yang akan ditampilkan oleh komputer.

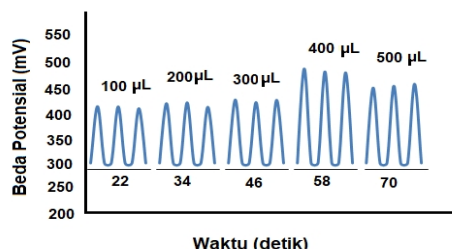
Tahap selanjutnya yaitu karakterisasi pengukuran meliputi linieritas, limit deteksi, sensitivitas, repeatabilitas dan uji perolehan kembali.

HASIL DAN PEMBAHASAN

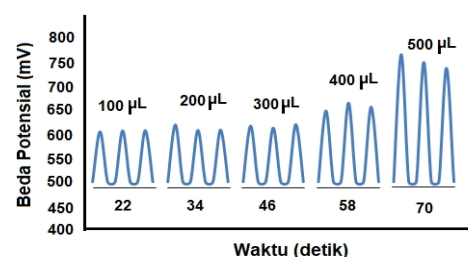
Larutan ISA (*Ionic Strength Adjustor*) merupakan larutan pengatur kuat ion yang berfungsi sebagai pengatur kuat ion sekaligus buffer (Oh *et al.*, 2015). Larutan ISA juga berfungsi untuk mengurangi gangguan matriks larutan yang diuji. Larutan ISA mempunyai pH yang tetap dan dapat mengurangi atau menghilangkan ion – ion pengganggu. Larutan ISA biasa disebut TISAB (*Total Ionic Strenght Adjustment Buffer*). Larutan ISA digunakan dalam penentuan analit dengan metode potensiometri. Volume larutan ISA yang diinjeksikan akan mempengaruhi nilai beda potensial yang dihasilkan. Hal ini dikarenakan jika volume larutan ISA yang diinjeksikan terlalu sedikit maka elektroda kerja dan elektroda pembanding tidak dapat membaca respon analit dengan optimal, begitu pula jika volume larutan ISA terlalu banyak maka respon elektroda tidak dapat terbaca secara optimal pula.

Penentuan variasi volume larutan ISA

CuSO_4 dengan metode potensiometri diperoleh data hasil penelitian yang ditunjukkan pada Gambar 2 dan penentuan variasi larutan ISA $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ditunjukkan pada Gambar 3.



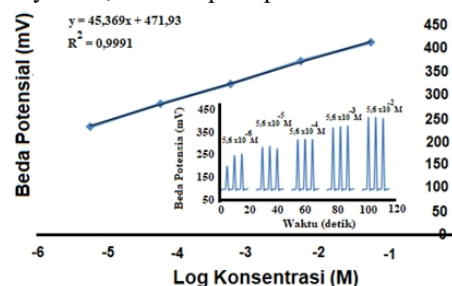
Gambar 2. Kurva penentuan volume larutan ISA CuSO_4 pada larutan standar NH_4Cl $5,6 \times 10^{-2}$ M



Gambar 3. Kurva penentuan volume larutan ISA $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ pada larutan standar NaNO_3 $1,6 \times 10^{-2}$ M

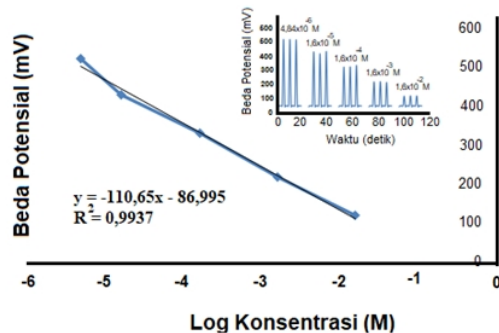
Kurva pada Gambar 2 dan Gambar 3 menunjukkan bahwa variasi volume injeksi berpengaruh pada potensial yang dihasilkan. Volume yang dipilih berdasarkan grafik pada Gambar 2 adalah 400 μL dan berdasarkan grafik pada Gambar 3 adalah 500 μL . Volume ini dipilih karena pada volume tersebut puncak terbentuk dengan waktu tercepat dan nilai potensial yang lebih stabil. Pada variasi volume lain menghasilkan puncak yang rendah.

Karakterisasi pengukuran untuk penelitian ini meliputi linieritas, limit deteksi, sensitivitas, repeatabilitas dan uji perolehan kembali. Konsentrasi amonium yang digunakan adalah $5,6 \times 10^{-6}$ M, $5,6 \times 10^{-5}$ M, $5,6 \times 10^{-4}$ M, $5,6 \times 10^{-3}$ M, $5,6 \times 10^{-2}$ M memiliki linieritas yang baik yaitu 0,99991 seperti pada Gambar 4.



Gambar 4. Kurva kalibrasi amonium

Sedangkan konsentrasi nitrat yang digunakan yaitu $4,84 \times 10^{-6}$ M, $1,6 \times 10^{-5}$ M, $1,6 \times 10^{-4}$ M, $1,6 \times 10^{-3}$ M, $1,6 \times 10^{-2}$ M. memiliki linieritas yang baik yaitu 0,9937 seperti pada Gambar 5.



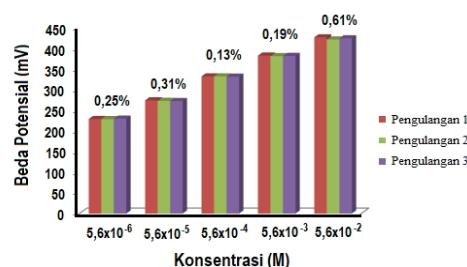
Gambar 5. Kurva kalibrasi nitrat

Nilai sensitivitas dapat diperoleh dari nilai *slope* pada kurva kalibrasi. Sensitivitas menunjukkan perubahan beda potensial terhadap perubahan konsentrasi. Nilai sensitivitas ditentukan oleh besarnya nilai *slope* pada kurva kalibrasi. Persamaan kurva kalibrasi pada penentuan amonium dengan analisis sistem alir *multi-commutation* secara simultan yang ditunjukkan pada Gambar 4 yaitu $y = 45,369x + 471,93$. Berdasarkan persamaan tersebut nilai sensitivitas yaitu sebesar 45,369 mV. Nilai sensitivitas tersebut menyatakan bahwa setiap satuan perubahan dekade konsentrasi amonium akan menghasilkan perubahan potensial sebesar 45,369 mV. Persamaan kurva kalibrasi pada penentuan nitrat dengan analisis sistem alir yang ditunjukkan pada Gambar 5 yaitu $y = -110,65x - 86,995$. Berdasarkan persamaan tersebut nilai sensitivitas yaitu sebesar -110,65 mV. Nilai sensitivitas tersebut menyatakan bahwa setiap satuan perubahan dekade konsentrasi nitrat akan menghasilkan perubahan potensial sebesar -110,65 mV.

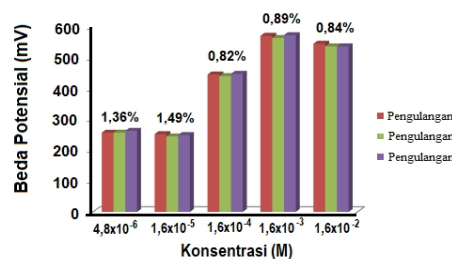
Nilai limit deteksi didapatkan dari hasil pengukuran blangko yang dilakukan secara beberapa kali yang selanjutnya dihitung nilai simpangan blangko. Limit deteksi menunjukkan nilai konsentrasi terkecil dari suatu analit yang masih bisa dideteksi oleh elektroda. Semakin kecil nilai limit deteksi maka semakin baik kemampuan elektroda dalam mendeteksi analit. Limit deteksi yang diperoleh pada pengukuran amonium dengan metode analisis sistem alir *multi-commutation* berdasarkan perhitungan yaitu $2,23 \times 10^{-5}$ M. Limit deteksi yang diperoleh pada pengukuran nitrat dengan

metode analisis sistem alir berdasarkan perhitungan yaitu $1,31 \times 10^{-5}$ M. Konsentrasi analit yang lebih rendah dari batas akan menghasilkan respon yang kurang signifikan.

Repeabilitas menunjukkan tingkat keberhasilan pengukuran yang telah dilakukan. Keterulangan dinyatakan sebagai koefisien variasi (K_v). Keterulangan dilakukan berulang kali oleh analisis yang sama pada kondisi yang sama dan dalam interval yang pendek. Keterulangan dapat dikatakan baik apabila nilai K_v (Koefisien variasi) 2% atau kurang. Berdasarkan nilai K_v yang diperoleh, dapat ditentukan nilai ketelitian dengan rumus $100\% - \%RSD$ (simpangan baku relatif) atau koefisien variasi (K_v) (Miller & Miller, 2010)



Gambar 6. Repeabilitas pada pengukuran amonium



Gambar 7. Repeabilitas pada pengukuran nitrat

Kemungkinan adanya pengganggu komponen dalam suatu analit pada penentuan suatu analit dengan menggunakan metode tertentu selalu ada, sehingga konsentrasi atau kadar analit yang sebenarnya dalam suatu sampel tidak dapat diketahui dengan pasti. Uji *recovery* atau uji perolehan kembali merupakan salah satu validasi yang dilakukan dalam metode penelitian dengan tujuan untuk melihat kemampuan kadar analit sebenarnya dan ketepatan suatu metode untuk campuran. Uji *recovery* dihitung dalam bentuk $\% recovery$. Persen *recovery* yang dapat diterima yaitu sekitar 80%-120% (Harmita, 2004). Hasil pengukuran amonium menunjukkan nilai uji perolehan kembali sebesar 115 % dan hasil

pengukuran nitrat menunjukkan nilai uji perolehan kembali 87 %. Nilai uji perolehan kembali yang diperoleh sudah baik karena sesuai dengan nilai standar yang bisa diterima (80% - 120%) (Inc., 2014).

Analisis amonium dan nitrat dalam sampel air sumur dapat dilakukan secara simultan dengan metode analisis sistem alir *multi-commutation* menggunakan detektor potensiometri. Hasil penelitian ini menunjukkan limit deteksi, sensitivitas dan repeabilitas yang baik sehingga selanjutnya dilakukan analisis amonium dan nitrat dengan volume larutan ISA optimum. Kadar amonium dan nitrat yang diperoleh dalam sampel berdasarkan hasil penelitian adalah $1,28 \times 10^{-4}$ M dan $2,49 \times 10^{-4}$. Pengulangan yang dilakukan memiliki nilai $K_v \leq 2\%$. Hal ini menunjukkan perbedaan hasil yang diperoleh dari setiap pengukuran cukup kecil, sehingga hasil tersebut sesuai dengan literatur bahwa nilai $K_v \leq 2\%$ (Miller & Miller, 2010).

KESIMPULAN

Variasi larutan ISA yang diinjeksikan berpengaruh terhadap nilai beda potensial dan puncak yang dihasilkan, dimana volume injeksi yang sesuai akan menghasilkan puncak yang baik dan nilai yang stabil. Volume optimum larutan ISA (CuSO_4) dan larutan ISA ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) yang baik dari hasil penelitian yaitu 400 μL dan 500 μL . Sistem injeksi alir *multi-commutation* potensiometri untuk analisis secara simultan menunjukkan kinerja yang baik. Hasil analisis amonium diperoleh koefisien relasi sebesar 0,9991, limit deteksi $2,23 \times 10^{-5}$ M, sensitivitas 45,36 mV dengan nilai keterulangan terbesar 99,87 % dan nilai *recovery* 115 %. Hasil analisis data penentuan nitrat diperoleh koefisien korelasi sebesar 0,9938, limit deteksi $1,31 \times 10^{-5}$ M, sensitivitas -110,65 mV dan keterulangan tertinggi dari pengukuran yaitu 99,18% serta *recovery* sebesar 87%. Kadar amonium yang terdapat dalam air sumur sebesar $1,28 \times 10^{-4}$ M dan kadar nitrat dalam sampel yang sama yaitu $2,49 \times 10^{-4}$ M. Kadar amonium dalam sampel air sumur melebihi ambang batas yaitu sebesar $2,41 \times 10^{-5}$ M dan kadar nitrat dalam sampel air sumur dibawah ambang atas yaitu $2,7 \times 10^{-3}$ M.

DAFTAR PUSTAKA

Abbasi, H., Vasileva, V., & Lu, X. 2017. The Influence of the Ratio of Nitrate to

Ammonium Nitrogen on Nitrogen Removal in the Economical Growth of Vegetation in Hybrid Constructed Wetlands. *Environments*, 4(1), 24.

Brandt, M. J., & Johnson, K. M. 2017. Twort's Water Supply. In *Twort's Water Supply*.

Inc., R. S. 2014. *Spike, Recovery, and Linearity*. 1-6.

http://www.woongbee.com/0NewHome/RnD/ELISA_HA/Duonet_link/spike_recovery.pdf

Jaakkola, M., Lipponen, M., Kallio, J., & Virtanen, V. 2012. A Capillary Electrophoresis Method For The Simultaneous Analysis of Ammonium and Metals in Animal Wastes Used in Biogas Production. *Analytical Methods*, 4(8), 2278-2282.

Jeong, H., Park, J., & Kim, H. 2013. Determination of NH_4^+ in Environmental Water With Interfering Substances Using The Modified Nessler Method. *Journal of Chemistry*, 2013.

Lavorante, A. F., Feres, M. A., & Reis, B. F. 2006. Multi-commutation in Flow Analysis: A Versatile Tool For The Development of The Automatic Analytical Procedure Focused on The Reduction of Reagent Consumption. *Spectroscopy Letters*, 39(6), 631-650.

Lubrano, A. L., Andrews, B., Hammond, M., Collins, G. E., & Rose-Pehrsson, S. 2016. Analysis of Ammonium Nitrate Headspace by On-fiber Solid Phase Microextraction Derivatization With Gas Chromatography Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1429, 8-12.

Melchert, W. R., Reis, B. F., & Rocha, F. R. P. 2012. Green Chemistry and The Evolution of Flow Analysis. A Review. *Analytica Chimica Acta*, 714, 8-19.

Miller, J. N., & Miller, J. C. 2010. Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry. In *Technometrics* (sixth edition). Pearson Education Limited Edinburgh Gate Harlow Essex CM20 2JE England.

Oh, S. Y., Sung, H. K., Shin, H. H., Jeong, U., Eom, I. chun, Kim, P. je, & Kim, Y. 2015. Effect of Ionic-Strength Adjusters on The Detection of Silver Ion Using Ion-Selective Electrode. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32(9), 1924-1927.

- Peraturan Menteri Kesehatan Republik Indonesia Nomor 492/MENKES/PER/IV/2010. 2010. Peraturan Menteri Kesehatan Republik Indonesia Nomor 492/Menkes/Per/IV/2010 Tentang Persyaratan Kualitas Air Minum. In *Peraturan Menteri Kesehatan Republik Indonesia* (p. MENKES).
- Płotka-Wasyłka, J., & Namieśnik, J. 2019. *Green Chemistry and Sustainable Technology Green Analytical Chemistry*. 449.
- Rocha, F. R. P., Reis, B. F., Zagatto, E. A. G., Lima, J. L. F. C., Lapa, R. A. S., & Santos, J. L. M. 2002. Multicommutation in Flow Analysis: Concepts, Applications and Trends. *Analytica Chimica Acta*, 468(1), 119–131.
- Strzelak, K., Wiśniewska, A., Bobilewicz, D., & Koncki, R. 2014. Multicommutated Flow Analysis System For Determination of Total Protein in Cerebrospinal Fluid. *Talanta*, 128, 38–43.
- Tymecki, Ł., Korszun, J., Strzelak, K., & Koncki, R. 2013. Multicommutated Flow Analysis System For Determination of Creatinine in Physiological Fluids by Jaffe Method. *Analytica Chimica Acta*, 787, 118–125.