

## Penentuan Magnesium ( $Mg^{2+}$ ) dan Amonium ( $NH_4^+$ ) Secara Simultan Dengan Analisis Injeksi Alir

### *Simultaneous Determination of Magnesium ( $Mg^{2+}$ ) and Ammonium ( $NH_4^+$ ) by Flow Injection Analysis*

Mulik Kholifa, Tri Mulyono\*, Yeni Maulidah Muflilah

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

\*E-mail: arekkramat@gmail.com

#### ABSTRACT

An automatic method for the simultaneous determination of magnesium and ammonium by flow injection analysis is described. This analysis used two detectors, potentiometry and spectrophotometry, for the determination of magnesium and ammonium simultaneously. Potentiometric detectors are used to detect ammonium ions, whereas spectrophotometer detectors are used to detect the presence of magnesium ions. The performance of the FIA system includes linear range linearity, limit of detection, sensitivity, reproducibility and recovery test. Spectrophotometry FIA showed good performance with several criteria of linearity with regression value of 0.9918, the detection limit of 0.06 ppm, a sensitivity of 0.0115, repeatability of less than 2% and the percent recovery of 91,6%. While potentiometric FIA showed th performance with several criteria of linearity with regression value of 0.9896, the detection limit of 0.17 ppm, a sensitivity of 40.747 mV per decade of concentration, repeatability of less than 2% and the percent recovery of 89,7%.

**Keywords:** Flow Injection Analysis, spectrophotometry, potentiometry, simultaneous

#### PENDAHULUAN

Magnesium dan amonium berada dalam beberapa sumber air di alam. Magnesium dalam bentuk ion maupun senyawa terdapat pada sumber air seperti laut, sungai dan air hujan, selain itu juga dapat ditemukan dalam limbah cair industri kimia. Keberadaan magnesium di lingkungan perairan berperan sebagai mineral penting bagi makhluk hidup, namun magnesium juga dapat mengakibatkan masalah kesadahan air. Berdasarkan standar kesadahan menurut Per MENKES RI (2010), batas maksimum kesadahan air minum yang dianjurkan yaitu 500 mg/L. Amonium ( $NH_4^+$ ) merupakan bentuk terionisasi dari ammonia ( $NH_3$ ) ketika berada dalam larutan air dan pada pH yang rendah (Brigden & Stringer, 2000). Amonium dalam perairan sawah berperan sebagai sumber nitrogen bagi tanaman, namun keberadaan amonium di perairan dengan konsentrasi yang besar dapat menimbulkan bau yang tidak sedap dan berbahaya, karena amonium akan berinteraksi dengan oksigen membentuk ion-ion nitrit dan nitrat yang mengikat hemoglobin (Hb) darah serta menghalangi ikatan Hb dengan oksigen ( $O_2$ ) sehingga tubuh akan kekurangan  $O_2$  (Lubis, 1987). Nilai ambang batas keberadaannya telah ditetapkan oleh pemerintah melalui keputusan

Menteri Lingkungan Hidup tahun 1995 berkisar 1-2,5 maksimal mg/L.

Magnesium dan amonium dalam pelarut air akan berada dalam bentuk ion. Metode yang cocok dalam penentuan kadar ion dalam air adalah metode *Flow Injection Analysis*. *Flow Injection Analysis* (FIA) merupakan metode yang didasarkan pada injeksi larutan sampel ke dalam suatu aliran secara kontinyu. Faktor-faktor yang mempengaruhi analisis sistem alir antara lain, panjang reaktor, diameter pipa, injeksi volume, dan laju alir (Trojanowicz, 2008). Teknik analisis ini sering kali digunakan dalam penelitian karena memiliki beberapa kelebihan diantaranya, waktu analisis yang singkat, jumlah reagen yang dibutuhkan sedikit serta nilai kebolehlulangan pengukuran yang tinggi (Fang, 1993).

Metode *Flow Injection Analysis* untuk penentuan beberapa logam kation dalam minuman anggur telah dilakukan oleh Lima dan Rangel (1990). Salah satu logam kation yang ditentukan yaitu magnesium, dengan menggunakan detektor spektrofotometri emisi dan serapan atom. Pasquali (2007) juga menggunakan metode *Flow Injection Analysis* untuk penentuan amonium, nitrat dan nitrit dalam tanah dengan detektor spektrofotometer UV-Vis. Penelitian menggunakan metode *Flow Injection Analysis* dikembangkan lagi dengan

menggabungkan dua detektor, yaitu spektrofotometer dan potentiometer secara paralel yang dilakukan oleh Martinovic *et al.* (2008) untuk penentuan thiol dan asam askorbat. Dua detektor yang digunakan pada penelitian ini dihubungkan dengan dua monitor yang berbeda.

Berdasarkan hal tersebut metode penelitian memiliki peluang untuk dikembangkan dengan rangkaian yang berbeda. Penelitian akan dilakukan menggunakan metode *Flow Injection Analysis* secara spektrofotometri dan potensiometri untuk penentuan ion magnesium dan amonium secara simultan. Dua detektor akan dihubungkan dengan satu monitor saja, sehingga penelitian semakin cepat dan efisien. Kinerja sistem ini akan diuji dengan beberapa kriteria antara lain linieritas, limit deteksi, sensitivitas, reproduisibilitas dan uji *recovery*.

### METODE

Penentuan panjang gelombang maksimum Magnesium-EBT. Penentuan panjang gelombang maksimum dilakukan dengan mengukur larutan standart magnesium 15 ppm pada panjang gelombang 400-600 nm dengan jarak tiap pengukuran 10 nm. Panjang gelombang maksimum yang telah diperoleh diukur kembali dengan memperkecil jarak pengukuran menjadi 2 nm pada 10 nm dibawah dan 10 nm diatas panjang gelombang maksimum yang diperoleh.

Optimasi volume injeksi dilakukan dengan menggunakan larutan standar magnesium dan amonium konsentrasi paling tinggi, yaitu magnesium 15 ppm dan amonium 1000 ppm. Larutan standar ini sebagai larutan yang mengalir, sedangkan reagen (EBT + Buffer) dan ISA ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ) sebagai larutan yang diinjeksikan. Larutan diukur secara simultan dengan panjang gelombang maksimum magnesium, laju alir 0,89 mL/min dan variasi volume injeksi. Volume injeksi divariasikan menjadi 0,1 mL, 0,2 mL, 0,3 mL dan 0,4 mL. Kemudian ditentukan volume injeksi yang paling optimum.

Pembuatan Kurva Kalibrasi menggunakan deret larutan standar dari kedua analit yang telah dibuat. Magnesium dengan konsentrasi 0,5; 1; 5; 10; 15 ppm, sedangkan amonium 0,1; 1; 10; 100; 1000 ppm. Pengukuran dilakukan secara simultan dari konsentrasi terkecil ke konsentrasi besar. Pengukuran ini dilakukan dengan panjang gelombang maksimum magnesium, laju alir 0,89 mL/min, dan volume injeksi optimum. Hasil pengukuran yang berupa nilai absorbansi kemudian dibuat kurva kalibrasi antara konsentrasi dengan

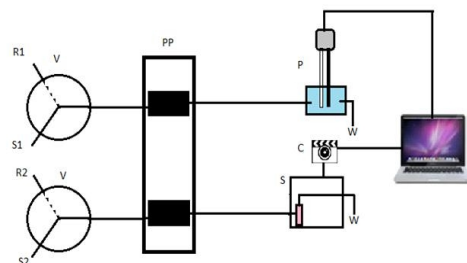
nilai absorbansi untuk mendapatkan kurva kalibrasi magnesium. Sedangkan hasil pengukuran yang berupa nilai potensial dibuat kurva kalibrasi antara log konsentrasi dengan nilai potensial untuk mendapatkan kurva kalibrasi amonium.

Sampel yang digunakan merupakan sampel alam, yaitu air hujan untuk magnesium dan air sawah untuk amonium. Air hujan dan air sawah disaring terlebih dahulu menggunakan kertas saring untuk menghilangkan kotoran. Keduanya kemudian diambil sebanyak 50 mL untuk dilakukan pengukuran pada panjang gelombang maksimum magnesium, volume injeksi optimum dan laju alir 0,89 mL/min.

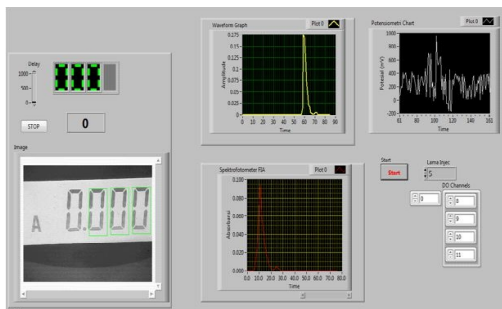
Tahap selanjutnya adalah karakterisasi pengukuran yaitu menentukan linieritas, limit deteksi, sensitivitas, repeatabilitas dan uji *recovery*.

### HASIL DAN PEMBAHASAN

Rangkaian FIA ini terdiri dari beberapa komponen yaitu, *Three-Way Solenoid Valve*, pompa peristaltik, spektrofotometer, potentiometer dengan *Ion Selective Electrode* ( $NH_4^+$ ) dan *Electroda reference* (LiAc), serta computer dengan *Software LabVIEW 8™*. Mengenai disain FIA, skema rangkaian FIA ini diperlihatkan pada Gambar 1. Pompa peristaltik akan menarik sampel secara terus menerus menuju ke detektor, kemudian reagen dan larutan ISA di *input* dengan menggantikan jalannya sampel. Reagen dan larutan ISA akan masuk sesuai dengan volume yang ditentukan. Terjadi pencampuran pada *reaction coil* hingga menuju ke detektor. Nilai absorbansi pada spektrofotometer akan direkam oleh kamera dan diteruskan ke komputer, sedangkan respon potentiometer langsung diteruskan menuju komputer. *Input* sinyal yang berupa data *analog* diubah menjadi sinyal *digital* yang ditampilkan sebagai *output* data dan diolah menggunakan *software* LabView pada komputer.



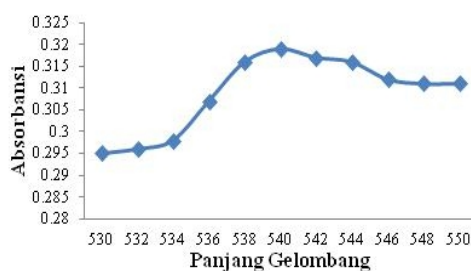
Gambar 1. Desain instrumen pengukuran simultan



Gambar 2. Tampilan halaman kerja software labview

Gambar 2 merupakan tampilan halaman kerja software labview yang disebut *front panel*. Jendela *front panel* merupakan penghubung antara pengguna dengan program aplikasi yang didalamnya terdapat kontrol (*input*) dan indikator (*output*) sebagai masukan dan keluaran instrumen. Aplikasi ini akan bekerja dengan mengatur volume injeksi reagen atau ISA yang diinginkan terlebih dahulu. Sampel kemudian dialirkan oleh pompa peristaltik dan memenuhi *reaction coil*, kemudian tekan tombol *start* untuk mengaktifkan aplikasi. Nilai absorbansi dari spektrofotometer yang direkam oleh kamera akan masuk ke sebelah kiri tampilan *front panel*, kemudian direspon dengan munculnya sinyal absorbansi dan diikuti oleh sinyal potensial dari potensiometer. Aplikasi ini dapat dihentikan dengan menekan tombol stop disebelah kiri *front panel*, sehingga akan muncul peringatan untuk menyimpan data hasil pengukuran.

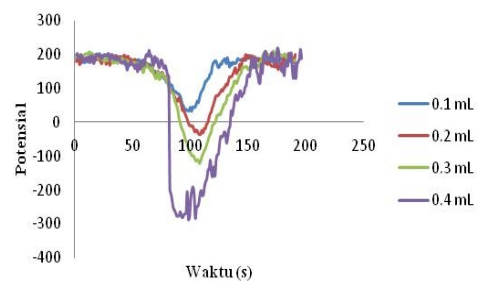
Optimasi panjang gelombang kompleks Magnesium-EBT ditentukan secara spektrofotometri. Magnesium dapat membentuk senyawa kompleks dengan indikator EBT. Larutan EBT berwarna merah tua, dan berwarna biru dalam buffer pH 10. Larutan EBT dalam buffer pH 10 dengan adanya logam magnesium akan menghasilkan warna merah muda keunguan.



Gambar 3. Grafik Optimasi Panjang Gelombang Kompleks Magnesium-EBT

Pengukuran yang dilakukan pada panjang gelombang 530-55 nm menghasilkan panjang gelombang maksimum kompleks magnesium-EBT 540 nm seperti ditunjukkan pada Gambar 3. Panjang gelombang ini digunakan untuk penentuan magnesium dengan FIA (*Flow Injection Analysis*).

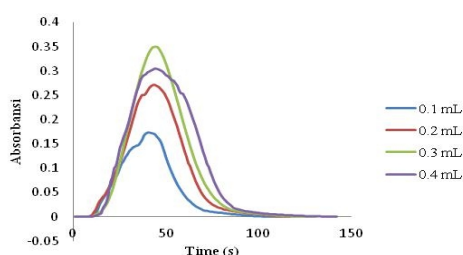
Optimasi volume injeksi larutan ISA dilakukan untuk mengetahui pengaruh volume injeksi ISA pada penentuan analit secara FIA potensiometri. Semakin banyak larutan ISA yang ditambahkan maka akan meningkatkan kekuatan ion. Apabila kekuatan ionik bertambah, gaya tarik antar ion juga bertambah dan akan terjadi deviasi.



Gambar 4. Grafik variasi volume injeksi ISA.

Gambar 4 menunjukkan bahwa volume injeksi berpengaruh pada puncak yang dihasilkan. Puncak tertinggi terdapat pada volume injeksi 0,4 mL, namun puncak dihasilkan dengan waktu yang paling lama dan dengan nilai potensial yang tidak stabil. Volume injeksi yang dipilih sebagai volume injeksi optimum yaitu volume injeksi 0,3 mL. Volume ini dipilih karena hasil menunjukkan puncak terbentuk dengan waktu lebih cepat dengan nilai potensial yang stabil, sehingga pada volume injeksi 0,3 mL respon alat terhadap analit baik dan sesuai.

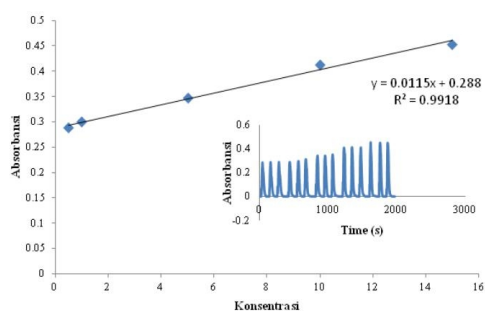
Optimasi volume injeksi reagen dilakukan untuk mengetahui pengaruh volume injeksi reagen terhadap penentuan analit secara FIA spektrofotometri. Perubahan volume injeksi reagen akan mempengaruhi nilai absorbansi dan puncak yang dihasilkan. Volume reagen yang semakin banyak akan meningkatkan warna kompleks yang terbentuk, sehingga nilai absorbansi akan meningkat. Semakin banyaknya volume reagen yang ditambahkan juga akan menyebabkan semakin banyaknya sampel yang bereaksi dengan reagen, sehingga waktu deteksi akan semakin lama dan sinyal yang dihasilkan akan semakin landai sebagaimana diperlihatkan pada Gambar 5.



Gambar 5. Grafik variasi volume reagen.

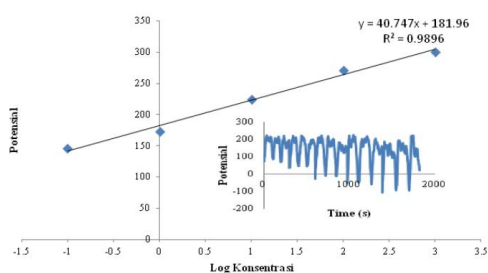
Gambar 5 memperlihatkan nilai puncak tertinggi pada volume injeksi 0,3 mL dengan nilai absorbansi yang paling tinggi, sehingga volume injeksi yang dipilih sebagai volume injeksi optimum yaitu volume injeksi 0,3 mL.

Karakterisasi pengukuran untuk penelitian ini linieritas, limit deteksi, sensitivitas, repeatabilitas dan uji *recovery*. Konsentrasi magnesium 0,5 ppm - 15 ppm memiliki linieritas yang baik dengan nilai regresi sebesar 0,9918 seperti disajikan pada Gambar 6.



Gambar 6. Kurva kalibrasi magnesium

Sedangkan konsentrasi amonium 0,1 ppm - 1000 ppm memiliki linieritas yang baik dengan nilai regresi sebesar 0,989 seperti nampak pada Gambar 7.



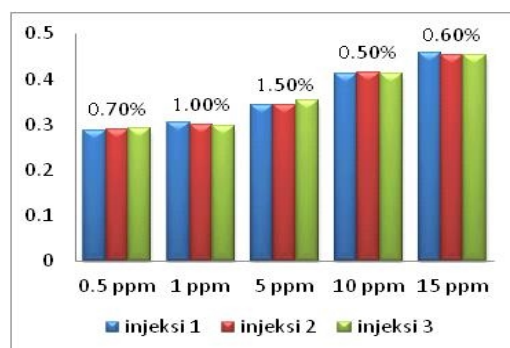
Gambar 7. Kurva kalibrasi ammonium dengan metode potentiometri.

Limit deteksi merupakan konsentrasi terkecil suatu analit yang dapat terukur oleh alat dibandingkan dengan blanko. Semakin kecil konsentrasi analit yang dapat direspon

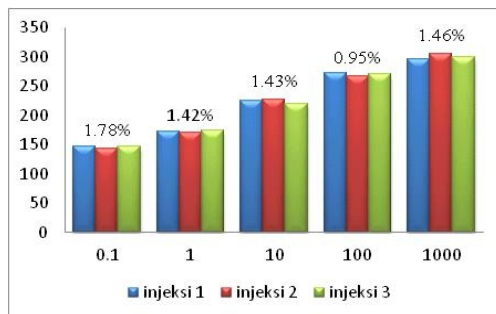
oleh elektroda maka semakin baik kemampuan alat dalam mendeteksi analit pada batas konsentrasi terkecil. Limit deteksi magnesium yang diperoleh berdasarkan perhitungan yaitu 0,06 ppm, sedangkan limit deteksi amonium yaitu 0,17 ppm. Nilai tersebut menunjukkan batas konsentrasi minimal yang dapat dideteksi, sehingga apabila konsentrasi analit lebih rendah dari batas tersebut maka alat tidak dapat menghasilkan respon yang signifikan.

Sensitivitas alat atau metode merupakan kemampuan suatu alat atau metode untuk memberikan respon yang berbeda terhadap perubahan konsentrasi. Nilai sensitivitas diperoleh dari *slope* atau kemiringan kurva kalibrasi. Persamaan kurva kalibrasi yang diperoleh dari pengukuran magnesium yaitu  $y = 0,0115x + 0,288$ . Berdasarkan persamaan kurva kalibrasi tersebut, maka nilai *slope* untuk magnesium sebesar 0,0115. Persamaan kurva kalibrasi untuk pengukuran amonium yaitu  $y = 40,747x + 181,96$ . Berdasarkan persamaan kurva kalibrasi tersebut, maka nilai *slope* untuk amonium menghasilkan perubahan *decade* konsentrasi amonium sebesar 40,747. Nilai *slope* yang dihasilkan memberikan arti bahwa perubahan dari setiap satu satuan konsentrasi magnesium dan amonium menghasilkan perubahan sebesar nilai *slope* tersebut. Nilai *slope* yang besar berarti bahwa perubahan konsentrasi yang kecil dari analit dapat memberikan respon yang berarti.

Repeatabilitas dapat dinyatakan sebagai koefisien variasi (Kv) yang menunjukkan tingkat kesalahan pengukuran akibat pengulangan. Nilai koefisien variasi yang baik yaitu jika nilainya kurang dari 2%, dimana dalam setiap 100 kali pengukuran terdapat kesalahan pengukuran kurang dari 2 kali.



Gambar 8. Repeatabilitas pada pengukuran magnesium



Gambar 9. Repeatabilitas pada pengukuran amonium Berdasarkan data diatas dapat disimpulkan bahwa nilai keseksamaan metode dikatakan baik karena nilai Kv kurang dari 2%.

Analisis suatu zat dengan menggunakan metode tertentu tidak menutup kemungkinan akan terdapat gangguan komponen dalam campurannya, sehingga kadar analit yang sebenarnya tidak dapat diketahui secara pasti. Uji *recovery* dilakukan untuk mengetahui kadar analit sebenarnya dan ketepatan suatu metode untuk campuran tertentu. Persen *recovery* yang dapat diterima dalam suatu metode yaitu sekitar 80%-120%. Hasil uji *recovery* diperoleh dengan menggunakan perhitungan. Persen *recovery* yang diperoleh untuk magnesium yaitu sebesar 91,6%. Persen *recovery* yang diperoleh untuk amonium yaitu sebesar 89,7%. Hasil perhitungan ini menunjukkan bahwa metode yang dilakukan dapat diterima.

### KESIMPULAN

Sistem injeksi alir (FIA) spektrofotometri dan potensiometri untuk penentuan ion secara simultan menunjukkan kinerja yang baik

dengan beberapa kriteria yaitu linieritas, limit, sensitivitas dan repeatabilitas serta persen *recovery*. Volume injeksi berpengaruh terhadap nilai absorbansi dan nilai potensial.

### DAFTAR PUSTAKA

- Brigden, K. dan R. Stringer. 2000. *Ammonia and Urea Production: Incidents of Ammonia Release From The Profertil Urea and Ammonia Facility, Bahia blanca, Argentina*. Greenpeace Research Laboratories, Departement of Biological Science University, of Exeter, UK.
- Fang, Z. L. 1993. *Flow Injection Separation and Preconcentration*. New York: VCH Publishers.
- Lima, J. L. F. C dan A. O. S. S. Rangel. 1990. *Determination of Metallic Cations in Wines by Flow Injection Analysis*. 41(4). 20 juli 1988. Am. J. Enol. Vltic. 284-288.
- Lubis, A. Inswiarsi. dan A. T. Tugaswati. 1987. *Amonium dalam Air Sumur Penduduk*. 15(1). Buletin Penelitian Kesehatan. 21-26.
- Martinovicl. A., S. C. Stefenovic, and N. Radic. 2008. *Flow Injection Analysis with Two Parallel Detectors Potentiometric and Spectrophotometric Determination of Thiols and Ascorbic Acid in Mixture*. 2(1). 14-16 mei 2008. Academy of Chemistry of Globe Publications.1-12.
- Nico 2000. Tanpa Tahun. *Technical Spesification For Nitrate, Nitrite, Ammonium Ion Selective Electrode (ELIT 8021)*. <http://www.nico2000.com> [19 Mei 2016].
- Trojanowicz, M. 2008. *Advances In Flow Injection Analysis*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.kGaA.

