

## MAKALAH PENDAMPING : PARALEL A



**SEMINAR NASIONAL KIMIA DAN PENDIDIKAN KIMIA IV**  
"Peran Riset dan Pembelajaran Kimia dalam Peningkatan Kompetensi  
Professional"  
Program Studi Pendidikan Kimia Jurusan PMIPA FKIP UNS  
Surakarta, 31 Maret 2012



### **ANALISIS SPESIASI ION KROMIUM DALAM AIR ALAM MENGUNAKAN METODE ELEKTROOKSIDASI DAN SOLID-PHASE SPECTROPHOTOMETRY**

**Febri Baskoro<sup>1</sup> dan Sulisty Saputro<sup>2\*</sup>**

<sup>1</sup> Mahasiswa Prodi Pendidikan Kimia, Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan, Universitas Sebelas Maret

<sup>2</sup> Dosen Prodi Pendidikan Kimia, Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan, Universitas Sebelas Maret, Jl. Ir. Sutami No. 36A, Kentingan, Surakarta-57126, Indonesia

\* Keperluan korespondensi, telp : +6281329196891, email: [sulisty68@yahoo.com](mailto:sulisty68@yahoo.com)

#### **ABSTRAK**

Kromium merupakan logam berat yang secara alamiah terkandung dalam air alam dengan kadar sangat kecil ( $\mu\text{g/L}$ ). Di alam logam ini stabil dalam dua bilangan oksidasi yang berbeda yaitu Cr(III) dan Cr(VI). Kombinasi antara sistem elektrooksidasi dan *solid-phase spectrophotometry* merupakan metode yang potensial untuk melakukan analisis spesiasi ion kromium di alam. Dalam penelitian ini diphenylcarbazine digunakan sebagai *coloring agent* untuk spesi Cr di dalam *black cell* (FLM 220 B-B-3 dari GL sciences, Tokyo). Proses elektrooksidasi ion Cr(III) menjadi Cr(VI) dilakukan dengan menggunakan *flow electrolysis cell* model HX-301 (Hokuto Denko Co, Tokyo, Japan). Hasil penelitian diperoleh kadar Cr(III) dalam 3 sampel air alam Mbeton, Sambiroto, dan Cokro Tulung, berturut-turut 0,09  $\mu\text{g/L}$ , 0,21  $\mu\text{g/L}$ , dan 0,06  $\mu\text{g/L}$  sedangkan kadar Cr(VI) berturut-turut 0,45  $\mu\text{g/L}$ , 0,17  $\mu\text{g/L}$ , dan 0,47  $\mu\text{g/L}$  dengan batas deteksi sebesar 0,02  $\mu\text{g/L}$  ( $3\sigma$ ,  $n = 5$ ). Efektifitas oksidasi ion Cr(III) diperoleh sebesar 93,16 % pada penggunaan potensial 1,37 V laju alir  $0,7 \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ .

**Kata Kunci:** Kromium, Solid-Phase Spectrophotometry, Elektrooksidasi

#### **PENDAHULUAN**

Air merupakan bahan yang sangat penting bagi kehidupan manusia dan fungsinya tidak pernah digantikan oleh senyawa lain. Air untuk keperluan minum tidak sama persis dengan pengertian air secara kimiawi, karena air minum merupakan air (kimiawi) yang mengandung unsur-unsur tertentu (termasuk mineral) yang diperlukan tubuh salah satunya Cr(III). Persenyawaan kromium yang ada di alam dilaporkan sangat kecil ( $\mu\text{g/L}$ ) dan stabil dalam dua bilangan oksidasi, Cr(III) dan Cr(VI). Cr(VI) dapat menyebabkan iritasi bersifat korosif dan juga karsinogen, walaupun dalam kuantitas yang sangat kecil [1] sedangkan Cr(III) diperlukan dalam jumlah kecil untuk metabolisme gula dalam tubuh manusia.

Berdasarkan Peraturan Pemerintah No. 82 tahun 2001 tentang persyaratan

kualitas perairan secara umum, untuk kromium di dalam air alam kadar maksimum yang diperbolehkan adalah 0,05 mg/L sebagai spesi Cr(VI).

Awalnya penentuan kromium dalam bermacam-macam sampel dilakukan dengan metoda analisis aktivasi neutron. Namun, teknik ini sangat mahal dan membutuhkan waktu yang relatif lama (5-6 minggu).

Spektroskopi Serapan Atom (SSA) merupakan teknik lain yang digunakan untuk penentuan kromium. Akan tetapi, batas deteksi logam Cr dengan SSA hanya 0,05-0,1 mg/L, sedangkan keberadaan kromium di alam sangat kecil. Selain itu,

SSA tidak bisa menganalisis spesies kromium, sebagai Cr(III) atau Cr(VI) karena keduanya membentuk atom Cr di dalam nyala [2].

*Solid-phase spectrophotometry* adalah metode penetapan kadar suatu zat dimana penyerapan cahaya oleh komponen kimia target yang dikonsentrasikan dalam fasa padat. Metode ini lebih sensitif dibandingkan dengan metode konvensional yang menggunakan instrumentasi mahal, selain itu dapat menentukan kadar sampai tingkat  $\mu\text{g/L}$  [3].

Diphenylcarbazine merupakan suatu reagen yang sangat baik untuk *coloring agent* dalam penentuan Cr(VI) dalam tingkat  $\mu\text{g/L}$  [4]. Diphenylcarbazine dengan Cr(VI) dalam asam akan membentuk senyawa kompleks diphenylcarbazone dan memberikan larutan berwarna merah violet [5].

Selanjutnya, kadar kromium total pada tingkat  $\mu\text{g/L}$  dalam air alam dapat ditentukan dengan menggunakan peroksodisulfat sebagai agen pengoksidasi Cr(III). Akan tetapi pada penggunaan zat pengoksidasi ini ketika dicampur dan dipanaskan untuk mengoksidasi Cr(III) menjadi Cr(VI) dimungkinkan akan ada pengotor yang terbawa dari zat pengoksidasi tersebut. Untuk oksidasi komponen kimia dalam larutan sampel, metode elektrokimia memiliki keuntungan untuk oksidasi Cr(III) menjadi Cr(VI) dibandingkan metode lain dengan menggunakan agen pengoksidasi karena bebas dari kontaminasi oleh kotoran dari agen pengoksidasi.

*Flow electrolysis cell* model HX-301 (Hokuto Denko Co, Tokyo, Japan) merupakan salah satu alat elektrokodisasi yang dapat mengoksidasi Cr(III) menjadi Cr(VI) pada suhu kamar dengan menggunakan beda potensial 1,35 V serta kecepatan aliran  $0,80 \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  [3]. Kombinasi metode elektrokodisasi dengan menggunakan *flow electrolysis cell* model HX-301 (Hokuto Denko Co, Tokyo, Japan) untuk mengoksidasi ion Cr(III) menjadi Cr(VI) dan *solid-phase spectrophotometry* dengan diphenylcarbazine sebagai *coloring agent* untuk spesi Cr di dalam *black cell* (FLM 220 B-B-3 dari GL sciences, Tokyo) digunakan untuk spesiasi ion kromium yang terkandung dalam air alam yang berasal dari sampel mata air.

## PROSEDUR PERCOBAAN

### Bahan

Semua bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah *analytical grade* (p.a). Larutan standar Cr(VI)  $100 \text{ mg dm}^{-3}$  yang digunakan berasal dari Wako, Jepang. Sedangkan larutan standar Cr(III)  $1000 \text{ mg dm}^{-3}$  berasal dari E. Merck. Larutan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M dibuat dengan mengencerkan larutan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat sebanyak 2 ml, kemudian ditambahkan air sampai dengan volume 72 ml. Larutan diphenylcarbazine 0,25% dibuat dengan menimbang secara teliti 0,25 gram diphenylcarbazine kemudian dilarutkan dalam 100 ml aseton, aduk sampai terlarut sempurna. Resin penukar ion yang digunakan adalah Muromac 50W-X2 *cation exchanger* dari Wako, Jepang.

### Instrumen

Alat yang digunakan dalam penelitian ini meliputi satu unit spektrofotometer sinar Uv-tampak merk K-MAC Lab Junior (Satoda Science, Jepang), *black cell* (FLM 220 B-B-3 dari GL sciences, Tokyo), pH meter (HM-14P TOA DKK), Filtering unit selulosa acetat  $20 \mu\text{m}$  (Advantec), *aliquotting device* yang dirangkai menggunakan *syringe*, pipa kapiler teflon dan perangkat lain yang digunakan untuk mengambil resin sebanyak 0,06 ml, *flow electrolysis cell* model HX-301 (Hokuto Denko Co, Tokyo, Jepang) untuk elektrokodisasi dan botol PTFE (polytetrafluoroethylene) sebagai tempat sampel.

### Prosedur penentuan spesi Cr(VI) dalam sampel

Larutan sampel masing-masing diambil 20 ml. Kemudian ditambahkan 1 ml larutan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M, 1 ml larutan diphenylcarbazine dan 0,06 ml resin [6]. Kemudian distirer selama 20 menit dan selanjutnya dianalisis menggunakan spektrofotometer sinar Uv-tampak dengan panjang gelombang 540 nm dan panjang gelombang 700 nm. Kemudian diambil selisih absorbansi dari kedua panjang gelombang tersebut yaitu  $\Delta A = A_{540\text{nm}} - A_{700\text{nm}}$ . Dimana  $\Delta A$  yang diperoleh akan disubstitusikan kedalam persamaan kurva standar Cr(VI) sehingga diperoleh kadar spesi Cr(VI) dalam sampel.

### Prosedur penentuan spesi Cr(III) dalam sampel

Larutan sampel air alam yang telah disimpan, kemudian masing-masing dimasukkan dalam alat elektrokodisasi dengan potensial oksidasi 1,37 V dan kecepatan alir  $0,70 \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ , sampel yang

keluar dari *electrolysis cell* masing-masing diambil 20 ml. Selanjutnya dianalisis dengan metode *solid-phase spectrophotometry* seperti pada penentuan spesi Cr(VI), hasil yang diperoleh adalah kromium total dalam air alam, untuk spesi Cr(III) diperoleh dengan menentukan selisih antara kromium total dengan spesi Cr(VI) dalam sampel air alam.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Pengambilan sampel air alam

Sampel air alam yang digunakan berasal dari 3 mata air yang berbeda. Mata air Mbeton (sampel P1), Mata air ini letaknya kurang lebih 0,5 km dari kota kecamatan Pracimantoro ke arah utara. Mata air ini memiliki debit air yang besar, hal ini yang menyebabkan mata air ini diambil airnya dengan truk tangki untuk didistribusikan ke daerah yang lain di kecamatan Pracimantoro. Dalam mata air tersebut banyak sekali terdapat biota air terutama ikan. Kecepatan alir dari mata air tersebut relatif besar sehingga waktu tinggal dari airnya relatif cepat.

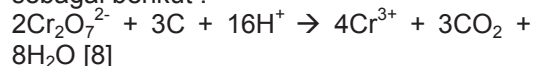
Mata air Sambiroto (sampel P2), Mata air ini letaknya kurang lebih 1,5 km dari kota kecamatan Pracimantoro ke arah timur. Mata air ini memiliki debit air yang lebih kecil dibandingkan dengan mata air yang lain, dan mata air ini hanya digunakan untuk kepentingan warga sekitarnya. Dalam mata air tersebut terdapat biota air terutama ikan yang tidak terlalu banyak jika dibandingkan dengan mata air Mbeton. Kecepatan alir dari mata air tersebut relatif lebih kecil dari mata air Mbeton sehingga menjadikan waktu tinggal dari airnya semakin lama.

Mata air Cokro Tulung (sampel C1), Mata air ini letaknya kurang lebih 15 km dari kota Solo ke arah Yogyakarta jika melintasi jalan Yogya-Solo. Tepatnya berada di kecamatan Polanharjo, Klaten. Mata air ini memiliki debit air yang paling besar dibandingkan dengan mata air yang lain, dan mata air ini juga telah digunakan oleh salah satu produsen air mineral terkenal di Indonesia. Dalam mata air tersebut banyak terdapat biota air terutama ikan. Kecepatan alir dari mata air tersebut paling besar jika dibandingkan dengan mata air lainnya sehingga waktu tinggal dari airnya paling cepat. Pada pengambilan sampel air alam dilakukan pengukuran suhu dan pH dari masing-masing mata air seperti yang terdapat dalam Tabel 2. Selain itu dilakukan penyaringan dengan *filtering unit* (cellulosa acetat) untuk menghilangkan

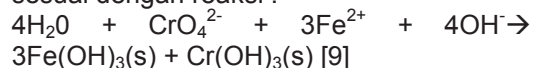
partikel koloid kemudian dimasukkan dalam botol PTFE.

### Penentuan spesi ion kromium dalam air alam

Kromium dalam air alam dipengaruhi oleh beberapa faktor antara lain pH, komponen organik seperti asam humat atau asam fulvat, kadar Fe, kadar Mn ( $\text{MnO}_2$ ) dan *dissolved oxygen*. Pengaruh pH pada spesiasi kromium didalam air alam dapat dilihat pada Gambar 1 [7]. Dari gambar tersebut menunjukkan bahwa dalam pH rendah maka Cr(III) akan menjadi lebih dominan dari pada Cr(VI). Komponen organik juga mempunyai andil dalam spesiasi ion kromium di alam. Dengan tingginya kadar komponen organik seperti asam humat dan asam fulvat maka akan cenderung membuat suasana air alam sedikit asam, dengan asamnya kondisi air alam maka spesi Cr(III) akan lebih dominan seperti tergambar pada Gambar 1. Selain itu mekanisme reaksi reduksi Cr(VI) oleh komponen organik yang terjadi adalah sebagai berikut :



Kadar Fe dalam air alam juga mempengaruhi spesi ion kromium. Dengan tingginya kadar Fe dalam air alam maka spesi Cr(VI) akan tereduksi menjadi Cr(III) sesuai dengan reaksi :



Sedangkan dengan adanya Mn ( $\text{MnO}_2$ ) dan *dissolved oxygen* yang tinggi dalam air alam maka akan mengoksidasi Cr(III) menjadi Cr(VI).



Hasil percobaan diperoleh spesi kromium dalam sampel air alam dapat dilihat pada Tabel 1. Berdasarkan tabel tersebut diperoleh bahwa spesi Cr(III) tertinggi pada sampel yang berasal dari mata air Sambiroto (pH 6,86 dan suhu 28,3 °C) sebesar 0,21 µg/ L sedangkan spesi Cr(III) terendah terdapat pada sampel yang berasal dari mata air Cokro Tulung (pH 6,98 dan suhu 23,5 °C) sebesar 0,06 µg/ L. Kemudian spesi Cr(VI) tertinggi terdapat pada mata air Cokro Tulung sebesar 0,47 µg/ L sedangkan spesi Cr(VI) terendah terdapat pada mata air Sambiroto sebesar 0,17 µg/ L. Berdasarkan faktor yang mempengaruhi spesi ion kromium maka yang paling berpengaruh pada spesiasi ion kromium dalam mata air sampel adalah *dissolved oxygen*. Hal ini terjadi karena jika ditinjau dari Tabel 2 dimana pH air alam

menunjukkan kondisi yang hampir sama, sedangkan jika ditinjau dari kadar Fe dan Mn menunjukkan tidak adanya perbedaan yang berarti. Sehingga faktor yang paling dominan adalah *dissolved oxygen* karena perbedaan waktu tinggal dari air alam. Jika waktu tinggal dari air alamnya lama akan mengakibatkan *dissolved oxygen* menjadi rendah sehingga Cr(III) menjadi dominan. Selain itu rendahnya *dissolved oxygen* ditunjukkan sedikitnya biota air yang terdapat dalam mata air yang merupakan salah satu indikator *dissolved oxygen* relatif rendah dan begitulah sebaliknya.

#### Penentuan efektifitas elektrooksidasi

Pada penentuan efektifitas elektrooksidasi digunakan *flow electrolysis cell* model HX-301 (Hokuto Denko Co, Tokyo, Jepang) dengan potensial 1,37 V laju alir  $0,7 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  seperti pada Gambar 2. Penentuan efektifitas elektrooksidasi dilakukan dengan pengulangan 3 kali untuk kadar yang sama seperti pada Tabel 3. Berdasarkan Tabel 3 diperoleh efektifitas elektrooksidasi sebesar 93,16%. Mekanisme yang terjadi adalah sebagai berikut :



#### Batas deteksi, presisi, recovery dan akurasi

Batas deteksi ditentukan dengan menguji larutan blanko sebanyak 5 kali, kemudian dihitung standar deviasinya dan batas deteksi dihitung 3 kali standar deviasi. Dari hasil penelitian diperoleh batas deteksi sebesar  $0.02 \mu\text{g/L}$ .

Presisi diukur berdasarkan standar deviasi yang kemudian dihitung % RSD (prosentase standar deviasi relatif). Hasil menunjukkan metode yang dipakai mempunyai keterulangan yang bagus karena diperoleh % RSD sebesar 3.61 %.

*Recovery* adalah penemuan kembali jika sampel ditambah konsentrasinya dari luar dan kemudian dianalisis lalu dibandingkan dengan hasil sebenarnya. Hasil penelitian dapat dilihat pada Tabel 4. Tabel 4 menunjukkan hasil *recovery* yang baik, yaitu antara 98 - 102 %. Sedangkan untuk akurasi, jika suatu metode mempunyai *recovery* yang baik maka akan menunjukkan akurasi yang baik pula.

#### KESIMPULAN

Kombinasi antara sistem elektrooksidasi dan *solid-phase*

*spectrophotometry* merupakan metode yang dapat digunakan untuk analisis spesiasi ion kromium di alam. Batas deteksi metode tersebut adalah  $0,02 \mu\text{g/L}$  ( $3\sigma$ ,  $n = 5$ ). Efektifitas elektrooksidasi diperoleh sebesar 93,16 % pada penggunaan potensial 1,37 V laju alir  $0,7 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Pada penelitian ini faktor yang paling berpengaruh terhadap spesiasi ion kromium adalah *dissolved oxygen* dan waktu tinggal air alam.

#### UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih kami ucapkan kepada laboratorium kimia Prodi pendidikan kimia, Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan, Sub Lab. Kimia Laboratorium pusat, Universitas Sebelas Maret, Surakarta dan seluruh pihak yang berperan dalam penelitian ini.

#### DAFTAR RUJUKAN

- [1] Vogel, 1990, Buku teks analisis anorganik kualitatif makro dan semimikro, diterjemahkan oleh L. Setiono dan A. H. Pudjaatmaka PT. Kalman Media Pusaka, Jakarta, 270-275.
- [2] Khopkar. S.M., 1990, Konsep Dasar Kimia Analitik, diterjemahkan oleh A. Saptoraharjo, Cetakan I, UI-Press, Jakarta, 351-354.
- [3] Matsuoka, S., Nakatsu, Y., Takehara, K., Sulistyono Saputro, dan Yoshimura, K., 2006, *Anal Sci.*, 22, 1519-1524.
- [4] Yoshimura, K., dan Ohashi, S., 1978, *Talanta*, 25, 103-107.
- [5] Sandell, E.B., 1959, *Colorimetric Determination of Traces of Metals* Edisi Ke 3. Interscience Publishers. New York.
- [6] Saputro, S., Yoshimura, K., Matsuoka, S., Takehara, K., dan Narsito. 2009. *Anal Sci.*, 25, 1445-1450.
- [7] Vasilatos, C., Megremi I., Eliopoulos M.E. dan Mitsis I., 2008, *Hellenic Journal of Geosciences*, 43, 57-66.
- [8] Palmer, C.D. and Puls, R.W., 1994, *Environmental Protection Agency.*, 540-505.
- [9] Schroeder, D.C. And Lee, G.F., 1975, *Water, Air, and Soil Pollution.*, 4, 355-365.

## LAMPIRAN

Tabel 1. Hasil penentuan kadar Cr total dalam sampel

Sampel	[Cr total] ( $\mu\text{g/L}$ )	[Cr(VI)]( $\mu\text{g/L}$ )	[Cr(III)] ( $\mu\text{g/L}$ )	[Cr(VI)] : [Cr(III)]
sampel P1	0.54	0.45	0.091	1 : 0,20
sampel P2	0.38	0.17	0.21	1 : 1,23
sampel C1	0.53	0.47	0.064	1 : 0,14

Tabel 2. Hasil penentuan kadar Fe dan Mn dalam sampel air alam.

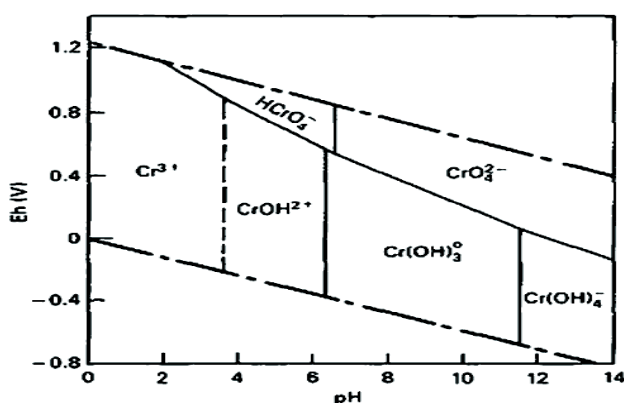
Sampel	Suhu / $^{\circ}\text{C}$	pH	[Fe total] (mg/ L)	[Mn total] (mg/ L)
sampel P1	28,1	6,86	0.2799	Tidak terdeteksi
sampel P2	28,3	6,86	0.2704	Tidak terdeteksi
sampel C1	23.5	6,98	0.2858	Tidak terdeteksi

Tabel 3. Hasil efektifitas elektrooksidasi Cr(III) menjadi Cr(VI)

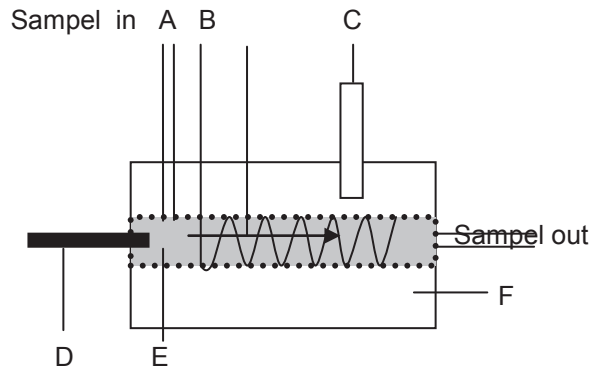
Larutan	[Cr(III)]terbaca ( $\mu\text{g/L}$ )	[Cr(III)]sebenarnya( $\mu\text{g/L}$ )	[Cr(VI)] pembeding ( $\mu\text{g/L}$ )	% oksidasi
Cr(III) 5 $\mu\text{g/L}$ (I)	4.42	4.75	4.80	92.93
Cr(III) 5 $\mu\text{g/L}$ (II)	4.22	4.75	4.80	92.52
Cr(III)5 $\mu\text{g/L}$ (III)	4.29	4.75	4.80	94.03

Tabel 4. Hasil penentuan % *recovery*

Sampel	Penambahan [Cr(VI)]	[Cr(VI)]terbaca ( $\mu\text{g/L}$ )	<i>Recovery</i> %
Sampel P3	0	0.17	---
	0.2 $\mu\text{g/L}$	0.38	102.10
	0.4 $\mu\text{g/L}$	0.58	101.87
	0.8 $\mu\text{g/L}$	0.96	98.91



Gambar 1. Diagram pH-Eh untuk spesi kromium [7]



Gambar 2. Skema instalasi elektrooksidasi dari *flow electrolysis cell* model HX-301 (A) elektroda bantu yang dililitkan sekitar tabung gelas vycor, (B) arah alir, (C) elektroda referensi (Ag/AgCl, satd. KCl), (D) batang karbon penghubung ke elektroda kerja, (E) elektroda kerja Pt-mesh dikemas ke dalam tabung gelas vycor, (F) larutan KCl 0,1M

**Tanya jawab :**

1. Mengapa dituliskan 2 macam konsentrasi yang berbeda, yaitu larutan yang dibuat ( 5  $\mu\text{g/ L}$ ) dengan konsentrasi hasil pembacaan instrument (4,75  $\mu\text{g/ L}$ ) terkait dalam penentuan efektifitas oksidasi?

Jawaban :

Pada penentuan efektifitas proses oksidasi, awalnya dibuat 3 buah larutan Cr(III) dengan konsentrasi awal 5  $\mu\text{g/ L}$ . Kemudian larutan tersebut distandarisasi dengan menggunakan SSA diperoleh konsentrasi sebenarnya 4,75  $\mu\text{g/ L}$ . Setelah dioksidasi menjadi Cr(VI) dan dianalisis dengan SPS, hasil yang terbaca dibandingkan dengan Cr(VI) pembanding sehingga diperoleh efektifitas proses oksidasi.

2. Sebaiknya sebelum dibuat sampel harus dianalisis terlebih dahulu konsentrasi sebelum dan sesudah perlakuan oksidasi ?

Jawaban :

Prinsip penelitian ini adalah memperhitungkan konsentrasi total kromium dalam air alam dengan mengubahnya menjadi spesies valensi VI, mengomplekskannya dengan DPC, dan menentukan konsentrasi Cr(VI). Dengan demikian untuk analisis konsentrasi Cr(III) sebelum dibuat sampel tidak dilakukan