



## PROSIDING

### SEMINAR NASIONAL KIMIA DAN PENDIDIKAN KIMIA III

"Teori dan Aplikasi Sains dalam Isu Globalisasi Lingkungan, Profesionalisasi Pembelajaran dan Kewirausahaan"

Program Studi Pendidikan Kimia Jurusan PMIPA FKIP UNS

Surakarta, 7 Mei 2011



MAKALAH PENDAMPING

KIMIA ANALITIK  
(Kode : B-04)

ISBN : 978-979-1533-85-0

## APLIKASI *SOLID-PHASE SPECTROMETRY* PADA PENENTUAN LAJU REAKSI REDUKSI Cr(VI) DI AIR ALAM

Sulistyo Saputro<sup>1\*</sup>, K. Yoshimura<sup>2</sup>, K. Takehara<sup>2</sup>, S. Matsuoka<sup>3</sup>, Tingli Ma<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Prodi Pendidikan Kimia Jurusan PMIPA FKIP UNS Surakarta-57126

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Kyushu University, Hakozaki, Higashi, Fukuoka 812-858, Japan

<sup>3</sup>Department of Environmental Science, Faculty of Science, Niigata University, Ikarashi, Niigata 950-2181, Japan

\* Keperluan korespondensi, tel/fax : (0271) 648939, email: [sulistyo68@yahoo.com](mailto:sulistyo68@yahoo.com)

### Abstrak

Telah dilakukan penelitian mengenai aplikasi *solid-phase spectrometry* untuk mempelajari laju reaksi reduksi chromium(VI) di air alam. Penelitian ini dilakukan menggunakan *solid-phase spectrometry* sistem alir. Sampel air alam diambil dari hulu sungai Sefuri, aliran tengah sungai Muromi (Fukuoka, Jepang) dan Danau Sakata (Niigata, Jepang). Sampel air alam tersebut disaring segera di tempat pengambilan sampel menggunakan membran filter 0,22  $\mu\text{m}$ . Setelah asidifikasi dengan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dan diamati pada waktu tertentu, banyaknya chromium(VI) yang tereduksi dimonitor dengan *solid-phase spectrometry* sistem alir. Hasil penelitian menunjukkan bahwa *solid-phase spectrometry* sistem alir dapat digunakan secara efektif untuk mempelajari laju reaksi reduksi chromium(VI) di air alam. Pada pH tetap, air alam tereduksi oleh zat organik terlarut dan mengikuti kinetika reaksi pseudo-orde satu.

**Kata kunci:** *solid-phase spectrometry, sistem alir, reduksi Cr(VI), air alam*

### PENDAHULUAN

Kromium dalam air alam seringkali ditemukan dalam dua macam bilangan oksidasi yakni, Cr(III) dan Cr(VI). Cr(III) dan Cr(VI) memiliki sifat yang sangat berbeda dalam hal reaktivitas kimia dan biokimia serta toksisitasnya. Berdasarkan alasan tersebut, maka tidaklah tepat jika hanya spesies kromium total saja yang dianalisis, namun khromium dengan bilangan oksidasi yang berbeda seharusnya juga dianalisis. Namun, sulit untuk menentukan konsentrasi kromium tanpa beberapa prosedur pra-perlakuan karena konsentrasi kromium dalam air alam biasanya dibawah 1  $\mu\text{g dm}^{-3}$ . Meskipun ada banyak hasil penelitian untuk menentukan kandungan spesies kromium dalam jumlah runutan, sebagian besar metode yang

diusulkan memerlukan beberapa proses kimia untuk pemekatan dan pembedaan spesies kromium. Proses pra-perlakuan dapat menyebabkan konversi antar-spesies kromium. Pengasaman sampel dapat menyebabkan perubahan bilangan oksidasi sebagaimana potensial reduksi Cr(VI) yang bergantung pada pH larutan [1]. Spektrometri fase-padat sistem injeksi alir atau *flow-injection solid-phase spectrometry* (FI-SPS), salah satu aplikasi dari pertukaran ion untuk analisis kimia, telah memungkinkan untuk mengukur suatu spesies target secara sensitif tanpa pra-perlakuan. Metode ini didasarkan pada pengukuran langsung absorbansi suatu kompleks berwarna yang terkonsentrasi pada resin penukar ion yang dikemas dalam *flow-through cell*. Untuk

penentuan Cr(VI), konsentrasi dalam tingkatan sub- $\mu\text{g dm}^{-3}$  secara efektif ditentukan oleh FI-SPS menggunakan diphenylcarbazine (DPC) sebagai pewarna [2]. Hasil analisis air sungai Sungai Muromi-Fukuoka, dan air tanah karst dari Dataran Tinggi Akiyoshi-dai, Yamaguchi, yang diperoleh dengan menggunakan FI-SPS menunjukkan bahwa Cr(VI) predominan [3,4]. Di sisi lain, beberapa peneliti telah melaporkan bahwa Cr(III) adalah spesies dominan, berdasarkan fakta bahwa Cr(VI) mudah direduksi menjadi Cr(III) dengan material organik terlarut (DOM) dalam air alam [5,6]. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui kinetika reduksi Cr(VI) dalam air alam dengan menggunakan flow injection solid-phase spectrometry (FI-SPS) untuk mengklarifikasi adanya perbedaan pendapat tersebut.

## PROSEDUR PERCOBAAN

### Bahan

Semua reagen yang digunakan dalam penelitian ini adalah *analytical grade*. Air demineralisasi dibuat dengan sistem SP Milli-Q (Millipore, Milford, MA, USA) dan digunakan pada seluruh proses penelitian. Semua larutan di-deaerasi dengan menggunakan bak ultrasonik setelah dipanaskan di atas 40°C. Larutan Cr(VI) standar ( $1000 \text{ mg dm}^{-3}$ ) untuk spektrometri serapan atom (Kishida, Osaka, Jepang) digunakan sebagai larutan induk. Suatu larutan asam sulfat (sekitar  $6,3 \text{ mol dm}^{-3}$ ) dibuat dengan cara pengenceran  $70 \text{ cm}^3$  asam sulfat pekat dengan air hingga  $200 \text{ cm}^3$ . Suatu larutan pengangkut (*carrier*) untuk larutan sampel dibuat dengan cara pengenceran  $1,6 \text{ cm}^3$  larutan asam sulfat dengan air sampai dengan  $1000 \text{ cm}^3$ . Reagen pewarnaan dibuat dengan melarutkan 0,026 g diphenylcarbazine (Wako, Osaka, Jepang) dalam larutan campuran dari  $5,0 \text{ cm}^3$  aseton dan  $4,8 \text{ cm}^3$  larutan asam sulfat sebelum pengenceran menjadi

$500 \text{ cm}^3$  dengan air. Larutan penyerap (*desorbing agent*) untuk regenerasi resin penukar kation dikemas dalam *flow-through cell* yang dibuat dengan cara mencampurkan  $700 \text{ cm}^3$  larutan asam nitrat  $3 \text{ mol dm}^{-3}$  dan  $300 \text{ cm}^3$  aseton. Resin penukar kation Muromac 50W-X2 (100-200 mesh, Muromachi, Tokyo, Jepang) dikemas ke dalam *flow-through cell*. Penukar kation berpori, AG-MP 50 (Bio-Rad, Richmond, CA, USA), telah dikemas ke dalam kolom online PTFE (poly tetra fluoro ethylene) untuk menghilangkan gangguan akibat *background* kation polivalen seperti ion kalsium dan magnesium.

### Instrumen

Pengukuran absorbansi dilakukan dengan spektrofotometer array photodiode (Model MCPD-3000, Otsuka Electronics, Osaka, Jepang). Kuvet *flow-through cell* dipasang dari GL Science (Tokyo, Jepang). Kuvet dipasang vertikal, sehingga lapisan atas resin-penukar ion berada pada posisi yang tepat, karena perubahan dalam bentuk bagian atas sangat mempengaruhi sensitivitas dan reproduibilitas [2].

### Cara Kerja

#### ***Pengambilan sampel air alam***

Sampel air alam diambil dari tiga aliran permukaan dari hulu sungai Sefuri, aliran tengah sungai Muromi (Fukuoka, Jepang) dan Danau Sakata (Niigata, Jepang). Air alam tersebut disaring melalui membran  $0,20 \mu\text{m}$  filter pada lokasi pengambilan sampel tersebut, dan disimpan dalam botol PTFE tanpa diasamkan. Suhu, pH, konsentrasi oksigen terlarut dan potensial redoks dari sampel air diukur dengan pH meter (HM-14P, TOA DKK), DO meter (PTS-2019C, TOA DKK) dan pengukur potensial redoks (RM-12P, TOA DKK) di lokasi pengambilan sampel.

#### ***Penentuan konsentrasi Cr(VI) dengan menggunakan Solid-phase spectrometry metode alir***

Diagram alir untuk penentuan Cr (VI) dalam penelitian ini adalah sama seperti yang dijelaskan dalam literatur [3]. Larutan sampel dimasukkan ke dalam aliran dengan menggunakan sistem rotary enam katup dari bahan PTFE. Larutan sampel (air alam) tersebut dicampur dengan larutan pewarna yang diperoleh/dikeluarkan dari arah aliran lain. Peningkatan serapan dari baseline ( $\Delta A$ ) yang disebabkan oleh akumulasi dari kompleks Cr (VI)-DPC pada resin penukar kation secara terus menerus dimonitor pada panjang gelombang 550 nm.

### **Pengukuran laju reaksi reduksi Cr(VI)**

Besarnya reduksi Cr (VI) ditentukan dengan menggunakan metode laju reaksi awal pada  $25,0 \pm 0,1$  °C. Harga pH sampel masing-masing telah disesuaikan pada harga yang diinginkan dan kekuatan ionik dijaga konstan pada 0,02 dengan menambahkan larutan buffer asam formiat-natrium formiat atau asam asetat-natrium asetat.

## **HASIL DAN PEMBAHASAN**

### **Kinetika reaksi reduksi Cr(VI)**

Ketergantungan waktu reduksi Cr(VI) pada pH konstan ditunjukkan pada Gambar 1. Terlihat dengan jelas bahwa laju reaksi adalah 1 terhadap [Cr(VI)]. Karena konsentrasi Cr (VI) sangat rendah, reaksi reduksi mungkin pada pseudo orde pertama terhadap dengan [Cr (VI)]. Di sisi lain, tingkat reduksi Cr (VI) yang berbeda untuk sampel yang dikumpulkan di lokasi yang berbeda, tergantung pada konsentrasi DOM. Laju reaksi ini juga diharapkan menjadi fungsi dari  $[H^+]$ . Oleh karena itu, laju reduksi Cr(VI) dapat dinyatakan sebagai persamaan (1).

$$-d [Cr(VI)]/dt = k_{obs} [Cr(VI)] = k [Cr(VI)][H^+]^m [reduktor]^n [DOC]^n \quad (1)$$

dalam hal ini  $k_{obs}$  dan  $k$  adalah konstanta laju reaksi,  $m$  dan  $n$  sebagai orde reaksi terhadap  $H^+$  dan DOC, masing-masing. Konsentrasi dari reduktor yakni senyawa organik terlarut (DOC) di

dalam air alam seperti asam humat dan asam fulfat, mungkin berlebih dibandingkan dengan konsentrasi Cr(VI), karena konsentrasi Cr(VI) adalah lebih rendah dari  $2 \times 10^{-8}$  mol/l. Jika DOC adalah 1 ppm, maka konsentrasi dari reduktor adalah  $10^{-4} - 10^{-5}$  mol/l. Pada konsentrasi  $H^+$  yang tetap, maka dapat diperoleh persamaan reaksinya. Dengan demikian dapat diperoleh bahwa reaksi reduksi Cr(VI) dalam air alam (khususnya dari Danau Sakata) adalah pseudo-orde satu.

### **Kebergantungan laju reaksi terhadap pH**

Gambar 2 menunjukkan ketergantungan laju reaksi karena harga pH. Tingkat reduksi konstan dalam rentang pH di bawah 4, yakni pada saat laju reaksi sebanding dengan  $[H^+]$  pada kisaran pH di atas 4,5. Hasil penelitian sebelumnya dilaporkan menggunakan asam tanniat sebagai reduktor, meskipun diperoleh pengaruh berbagai rentang pH terhadap tingkat reduksi yang berbeda [8]. Jika ditinjau harga disosiasi asam kromat ( $pK_{a1} = -0,7$ ,  $pK_{a2} = 5,81$ ), hasil menunjukkan bahwa ion hidrogen kromat adalah spesies aktif [7]. Namun, spesies yang melimpah yang dihitung dari konstanta disosiasi asam tidak diperlukan dalam hal pembahasan ketergantungan pH terhadap laju reaksi. Kenyataan mungkin menunjukkan bahwa senyawa organik dengan nilai  $pK_a$  berkisar 4.0 berpartisipasi dalam reaksi sebagai suatu reduktor.

Khusus untuk air dari danau Sakata (Niigata), besarnya intensitas laju reduksi Cr(VI) lebih besar dibandingkan dengan air sungai Gunung Sefuri dan sungai Muromi (Fukuoka). Hal ini cukup mudah dipahami mengingat Danau Sakata lebih banyak terkontaminasi oleh aktivitas penduduk dan mengandung senyawa-senyawa organik yang lebih banyak disbanding air alam dari sumber lainnya.

### **Waktu paruh Cr(VI) di air alam**

Dengan menggunakan harga laju reaksi yang diekstrapolasi dengan keberadaan  $0,91 \text{ mg dm}^{-3}$  C konsentrasi oksigen terlarut (DOC), waktu/umur paruh Cr(VI) diperkirakan sekitar 400 hari di bawah kondisi pH air alam (pH 7.0). Nilai ini mendukung hasil analisis dalam penelitian sebelumnya pada perairan alam Sungai Muromi dan Akiyoshi-dai Plateau [3,4]. Hanya untuk air danau dengan waktu tinggal yang lama mengandung DOM tinggi, Cr (III) dapat merupakan spesies dominan.

## KESIMPULAN

Pada pH tetap, air alam tereduksi oleh zat organik terlarut dan mengikuti kinetika reaksi pseudo-orde satu. Reduksi Cr (VI) lambat bahkan dalam kehadiran DOM dan spesies dominan dalam air alami di bawah kondisi oksigen yang memadai adalah Cr (VI).

## UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih penulis sampaikan kepada *Japan Society for the Promotion of Science (JSPS)* atas dukungan fasilitas untuk melaksanakan riset *batch-method SPS* di Kyushu University dan *flow-method SPS* di Niigata University, Jepang.

## DAFTAR RUJUKAN

1. J. Kotas and Z. Stasicka, 2000. *Environmental Pollution*, 107, 263-283.
2. K. Yoshimura, 1988. *Analyst*, 113(3), 471-474.
3. S. Matsuoka, Y. Tennichi, K. Takehara and K. Yoshimura, 1999. *Analyst*, 124(5), 787-792.
4. S. Osaki, T. Osaki and Y. Takashima, 1980. *Nippon Kagaku Kaishi*, 11, 1800-1801.
5. M. A. Naghmush, K. Pyrynska and M. Trojanowicz, 1994. *Anal. Chim. Acta*, 288, 247-257.
6. Y. Luo, S. Nakano, D. A. Holman and A. J. Ruzicka, 1997. *Talanta*, 44, 1563-1571.

7. R. M. Smith and A. E. Martell, 1976. "Critical Stability Constants", p.17, Plenum Press, NewYork.

## TANYA JAWAB

**Nama Penanya** : **Harmami**

**Nama Pemakalah** : **Sulistyo S**

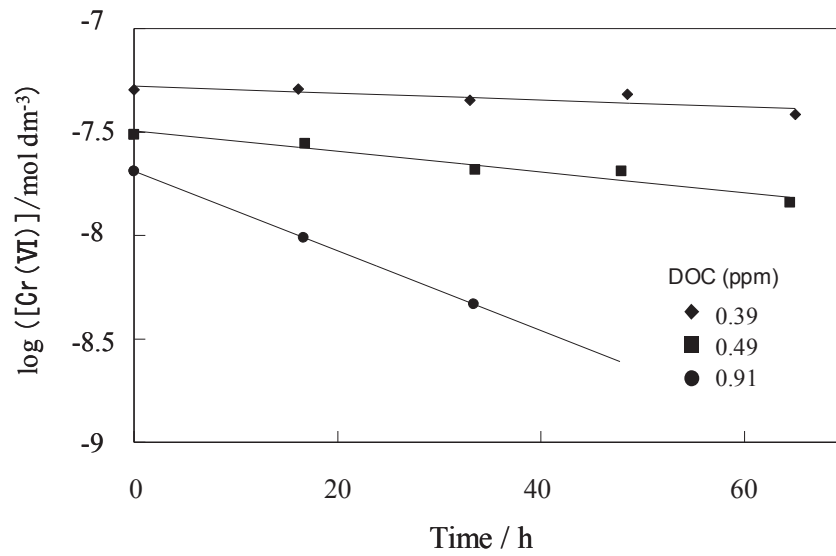
**Pertanyaan :**

1. Dalam berapa ppm keberadaan Cr (VI) ?
2. Jenis aplikasi solid-phase spectrometry (SPS) apakah hanya untuk mempelajari reduksi Cr (VI) saja?
3. Dari aspek kecepatan analisis bagaimana jika di bandingkan dengan potensiometri?

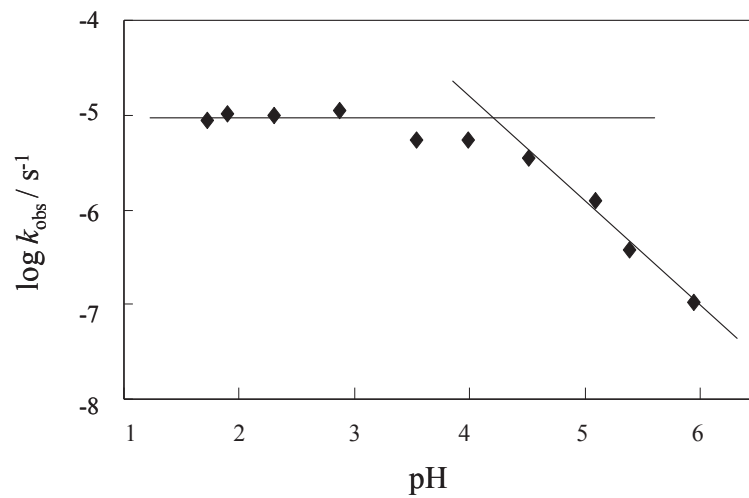
**Jawaban :**

1. Keberadaan di alam , khususnya air alam secara umum di bawah  $1 \mu\text{g dm}^{-3}$  (1 ppb). sebagai contoh hasil analisis untuk air alam dari air terjun tawangmangu, air alam tlatar, dan air alam pengging (Boyolali) ;  $0.1 - 0.3 \mu\text{g dm}^{-3}$ .
2. Aplikasi solid-phase spectrometry (SPS) tidak hanya untuk mempelajari reaksi reduksi Cr (VI), melainkan juga untuk mempelajari reaksi oksidasi Cr (III) pada proses klorinasi air minum, mengkaji ion-ion logam yang berada pada berbagai bilangan oksidasi (spesiasi ion), menguji impurities pada proses pembuatan pure water, dsb. Limit deteksi system SPS untuk Cr (VI)  $0.014 \mu\text{g dm}^{-3}$ .
3. Dari sisi kecepatan analisis, SPS adalah comparable jika dibandingkan dengan potensiometri. Namun Limit deteksi, sensitivitas dan aplikasi pada analisis spesiasi ion SPS lebih baik dari pada potensio metri.

LAMPIRAN



Gambar 1. Reduksi pseudo-orde satu dari Cr(VI) setelah asidifikasi pada pH 3.54



Gambar 2. Kebergantungan konstanta laju reaksi reduksi Cr(VI) dengan keberadaan 0,91 mg C dm<sup>-3</sup> DOC.