



SEMINAR NASIONAL KIMIA DAN PENDIDIKAN KIMIA V
"Kontribusi Kimia dan Pendidikan Kimia dalam
Pembangunan Bangsa yang Berkarakter"
Program Studi Pendidikan Kimia Jurusan PMIPA FKIP UNS
Surakarta, 6 April 2013



MAKALAH
PENDAMPING

KIMIA ANALITIK
(Kode : D-11)

ISBN : 979363167-8

OPTIMASI EKSTRAKSI DAN KARAKTERISASI METODE ANALISIS UNTUK NITRAT DALAM TANAH DENGAN TEKNIK POTENSIOMETRI ELEKTRODA SELEKTIF ION

Siswoyo*, Siti Nur Hilaliyah, Asnawati dan Zulfikar

Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Jember, Jember, Indonesia

* Keperluan korespondensi, tel/fax : 0331-334293, email: siswoyo@unej.ac.id

ABSTRAK

Senyawa nitrogen dikenal sebagai salah satu unsur hara makro dan diperlukan dalam jumlah yang besar bagi pertumbuhan tanaman, namun diketahui ketersediaannya dalam tanah biasanya cukup rendah karena mudahnya hilang melalui proses pencucian dan penguapan, disamping itu senyawa nitrogen dalam tanah juga mengalami mineralisasi dari bentuk nitrogen organik menjadi nitrogen anorganik sebagai ion ammonium dan ion nitrate. Pentingnya senyawa nitrogen ini dalam mendukung keberhasilan usaha pertanian telah memicu berbagai pihak untuk menelitinya dalam berbagai aspek, diantaranya upaya menemukan metode pengukuran yang sederhana, murah dan cepat. Tulisan ini menyajikan salah satu hasil penelitian yang terkait dengan pengembangan metode analisis terhadap salah satu bentuk senyawa nitrogen yaitu nitrat dalam tanah pertanian. Karena kesederhanaannya dipilih metode analisis potensiometri menggunakan elektroda selektif ion untuk nitrat, sebagai dasar pengembangan metode analisis dimana diketahui metode ini merupakan salah satu metode yang banyak digunakan untuk menentukan kandungan ion-ion dalam suatu larutan, namun belum banyak digunakan untuk analisa ion dari sampel tanah. Penelitian ini difokuskan pada optimasi jenis pelarut yang digunakan sebagai pengekstrak (ekstraktan) dan waktu ekstraksi, disamping itu juga dilakukan uji karakterisasi terhadap kinerja metode pengukuran dan uji komparasi terhadap metode baku yaitu spektrometri. Hasil penelitian menunjukkan bahwa ekstraktan optimum untuk nitrat yang digunakan pada metode potensiometri adalah CaCl_2 , dibandingkan dengan KCl dan CaSO_4 dengan waktu ekstraksi optimum tidak lebih dari 5 menit. Hasil karakterisasi metode potensiometri yang digunakan menunjukkan diperolehnya limit deteksi terhadap nitrat sebesar 0,73 ppm, sensitifitas 47,716 mV/decade dan reproduibilitas pengukuran yang cukup baik. Selanjutnya dari pengukuran dengan metode spektrofotometri menunjukkan hasil pengukuran yang tidak lebih baik dari metode potensiometri, perbedaan ini diduga adanya ketidaksesuaian ekstraktan yang digunakan bagi metode spektrofotometri.

Kata Kunci: potensiometri, elektroda selektif ion, ekstraktan, nitrat, tanah pertanian

PENDAHULUAN

Kesuburan tanah merupakan faktor penting yang harus diperhatikan dan dimonitor terus menerus agar selalu dapat menyediakan unsur hara yang memadai, baik dalam jumlah maupun keseimbangannya bagi pertumbuhan tanaman dan produksi dalam rangka suksesnya usaha pertanian. Salah satu unsur hara utama yang banyak dibutuhkan tanaman adalah unsur nitrogen yang dapat berbentuk senyawa/ion yaitu nitrat dan amonium. Kekurangan akan unsur hara ini umumnya diantisipasi dengan memberikan pupuk yang sesuai. Namun jika tidak hati-hati pemupukan ini akan menimbulkan masalah baru yaitu pencemaran dari senyawa nitrogen ke lingkungan [1,2]. Untuk itu perlu dilakukan upaya penilaian/pengamatan terhadap unsur hara dalam tanah agar dapat dilakukan perlakuan yang tepat. Pengamatan (*monitoring*) yang berkelanjutan terhadap unsur hara tersebut memerlukan adanya kegiatan pengukuran rutin dalam setiap lokasi yang diamati.

Beberapa peneliti telah melakukan pengukuran kandungan nitrat dalam tanah dengan beberapa metode diantaranya adalah dengan metode spektrofotometri UV-Vis [3,4]. Sementara itu juga dilaporkan pengukuran nitrat juga bisa dilakukan dengan metode potensiometri elektroda selektif ion [5] maupun voltammetry [6]. Dengan

menggunakan teknologi spektrometri infra merah dekat juga telah berhasil untuk mengestimasi kadar N-total dan C-total dengan bantuan prinsip kemometri [7]. Kajian komprehensif terhadap teknik penginderaan (*sensing*) terhadap unsur hara tanah baik yang berbasis optik maupun elektrokimia juga telah dilaporkan[8]. Meskipun tidak ada keraguan tentang kemampuan deteksi dari teknik potensiometri menggunakan elektroda selektif ion, namun untuk aplikasi pada sampel tanah masih banyak mengalami kendala terutama pada proses ekstraksinya yang masih perlu disederhanakan dan perlu dicari ekstraktan universal yang mampu mengekstrak beberapa ion hara dalam tanah [5,9]

Pada tulisan ini akan disampaikan hasil penelitian tentang penentuan ekstraktan optimum dari tiga macam larutan (KCl 2 M, CaCl₂ 0,01 M dan CaSO₄ 0,01 M) dan waktu optimum dengan metode potensiometri menggunakan elektroda selektif ion untuk nitrat. Dan sebagai pembanding telah dilakukan pula penentuan nitrat dalam tanah dengan metode spektrofotometri UV-Vis. Disamping itu juga telah dilakukan karakterisasi kinerja elektroda selektif ion nitrat yang meliputi sensitifitas, limit deteksi dan reproduibilitas elektroda NO₃⁻ yang digunakan dalam metode pengukuran secara potensiometri.

METODE PENELITIAN

Bahan dan Alat

KCl, CaCl₂, dan CaSO₄ (Merck) masing-masing digunakan sebagai bahan ekstraktan dengan cara melarutkannya dalam aquades pada konsentrasi KCl 2M, CaCl₂ 0,01M, dan CaSO₄ 0,01M, sebagaimana disarankan oleh Griffin, et al. [10]. Disamping itu juga digunakan aquades sebagai alternatif ekstraktan murah dan mudah diperoleh. Larutan baku nitrat dibuat dengan melarutkan NaNO₃ anhidrat (Merck) sebanyak 1,37 g dalam aquades dan diencerkan sampai 1000 mL. Dari larutan baku ini kemudian diambil sejumlah tertentu dan diencerkan dalam labu ukur untuk mendapatkan sederetan larutan baku yang lebih kecil konsentrasinya. Untuk larutan ISA (*ionic strength adjuster*) digunakan (NH₄)₂SO₄ (Aldrich) yang dibuat dengan konsentrasi 2M sesuai dengan rekomendasi dari supplier elektroda [11]. ELIT elektroda selektif type 8021 (Nico2000 Ltd) digunakan sebagai *sensing* elektroda untuk nitrat yang digunakan bersama dengan elektroda ELIT type 003N DJRE-0.1M-LIAC (Nico2000 Ltd) sebagai elektrode referensi dan pH/mV meter (Jenway) yang berperan sebagai pembaca beda potensial diantara kedua elektrode tersebut.

Penentuan kadar air sebagai factor koreksi

Adanya perbedaan kandungan air pada setiap jenis tanah akan

mempengaruhi berat sampel tanah yang diambil sehingga dibutuhkan perhitungan kadar air sebagai faktor koreksi (FK) terhadap berat sampel tanah. Sebelum dilakukan pengukuran nitrat secara potensiometri maka dilakukan penentuan kadar air tanah dengan menggunakan metode gravimetri tidak langsung. Bobot air dihitung berdasarkan pada kehilangan bobot setelah penguapan pada suhu 105°C. Suhu 105°C digunakan untuk menghilangkan air pada tanah yang terikat secara fisik [12].

Optimasi Ekstraktan dan Waktu Ekstraksi

Keempat ekstraktan di atas (KCl 2M, CaCl₂ 0,01M, CaSO₄ 0,01M dan air) diuji kemampuan ekstraksinya dengan cara menggunakannya untuk mengekstrak tanah dengan perbandingan 1:25. Sebanyak 3 jenis sampel tanah yang diambil dari 3 lokasi yang berbeda (lokasi A adalah tanah pekarangan di Jl. Kalimantan, lokasi B adalah tanah tegalan di kampus FMIPA Universitas Jember dan lokasi C adalah tanah di lahan Agrotechnopark Universitas Jember). Masing-masing sampel tersebut di ambil pada kedalaman 10-20 cm.

Optimasi waktu dilakukan dengan menggunakan ekstraktan optimum untuk mengekstrak sampel tanah pada berbagai variasi waktu ekstraksi yaitu 5, 15, 25, 35, dan 45 menit, untuk kemudian diukur konsentrasi hasil ekstraksi melalui

informasi besarnya beda potensial elektroda selektif ion.

Karakterisasi Metode Pengukuran

Karakteristik metode pengukuran potensiometri yang diamati adalah (a).Limit deteksi : kuantitas (konsentrasi) terkecil dari suatu analit yang masih dapat ditentukan atau dideteksi; (b).Sensitifitas dinyatakan sebagai slope dari kurva yang ditentukan pada daerah kurva yang linear. Daerah linear dapat digambarkan dari kurva kalibrasi dengan memplotkan antara sumbu x dan sumbu y, dimana sumbu x adalah konsentrasi $\log[\text{nitrat}]$ sedangkan sumbu y adalah beda potensial yang terukur; (c).reproduksibilitas dilakukan untuk mengetahui kemampuan elektroda dalam memberikan output yang sama ketika diberikan input yang tetap.

Uji Perbandingan Metode

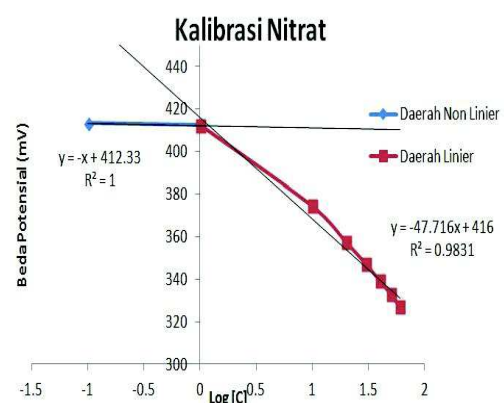
Perbandingan antara dua metode (potensiometri dan spektrometri) dilakukan dengan menggunakan ekstrak optimum yang diperoleh untuk mengekstraksi sejumlah sampel kemudian diukur hasil analisis dengan

cara tertentu sesuai dengan prosedur yang semestinya berlaku bagi masing-masing metode. Hasil pengukuran kedua metode kemudian dibandingkan dan dianalisis perbedaannya.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Ekstraktan Optimum

Penentuan ekstrak optimum didasarkan pada ekstrak yang memberikan respon beda potensial terbaik ketika diukur secara potensiometri, dengan asumsi bahwa ekstrak tersebut mampu menukar atau mengekstrak ion NO_3^- dalam tanah sehingga ekstrak yang dihasilkan mengandung jumlah ion yang paling besar. Pada pengukuran dengan elektroda selektif ion nitrat, ekstrak yang memberikan respon beda potensial terendah dianggap merupakan ekstrak optimum karena karakter kurva kalibrasi nitrat adalah semakin besar konsentrasi yang diukur maka semakin rendah respon nilai beda



Gambar 1 Kurva kalibrasi elektroda selektif ion nitrat

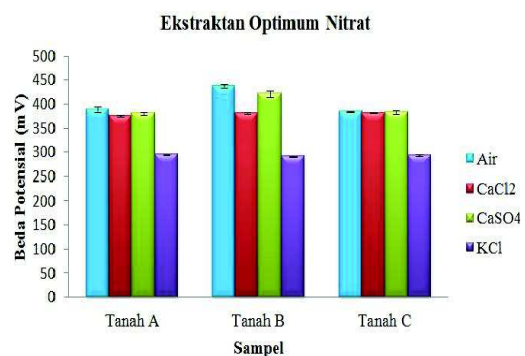
Dari hasil pengukuran respon potensial elektroda sebagaimana disajikan pada Gambar 2 menunjukkan bahwa setiap jenis ekstraktan memiliki respon yang berbeda-beda. Ekstraktan yang memberikan nilai potensial paling rendah adalah KCl sehingga jika hanya berdasar pada nilai potensial tersebut maka KCl adalah ekstraktan optimum. Namun berdasarkan buku panduan dari elektroda [10] salah satu ion pengganggu adalah Cl^- . Uji interferensi dari ion ini kemudian dilakukan dan hasilnya ditunjukkan pada Tabel 1 berikut.

Dari hasil uji tersebut terbukti bahwa pengenceran dengan KCl tidak menyebabkan berubahnya respon yang semestinya bisa diamati karena konsentrasi nitrat yang bervariasi. Hal ini mengindikasikan bahwa KCl menyumbang ion pengganggu yang dominan jumlahnya dibanding ion analit nitrat yang merespon oleh elektroda sebagai sinyal potensial yang relative sama besarnya tidak peduli berapapun konsentrasi ion nitrat. Sehingga dapat dinyatakan dengan kuat bahwa beda potensial yang terbaca bukan hanya beda potensial dari nitrat melainkan juga berasal dari sumbangan respon interferensi dari KCl sebagai pengganggu. Dari kenyataan ini maka diambil ekstraktan CaCl_2 yang memberikan respon terbaik kedua (Gambar 2) sebagai ekstraktan optimum untuk nitrat. Tabel 1 Respon potensial elektroda pada sederetan larutan standar nitrat

yang diencerkan dengan larutan KCl

[nitrat]/ppm	E/mVolt
0.1 ppm	297
10 ppm	297
20 ppm	295
30 ppm	295
40 ppm	295
50 ppm	295
60 ppm	295

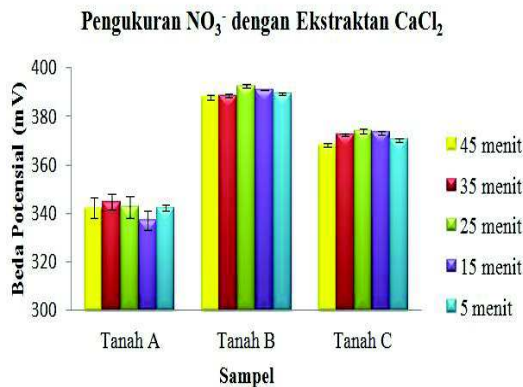
Disamping CaCl_2 yang diambil sebagai ekstraktan optimum, air juga digunakan dalam proses selanjutnya yaitu dalam proses optimasi waktu dan uji komparasi, mengingat kemudahannya untuk bisa diperoleh, murah harganya dan relatif terbebas dari kandungan ion pengganggu, meskipun kinerjanya tidak sebaqus CaCl_2 .



Gambar 2. Penentuan Ekstraktan Optimum Nitrat

Waktu Ekstraksi Optimum

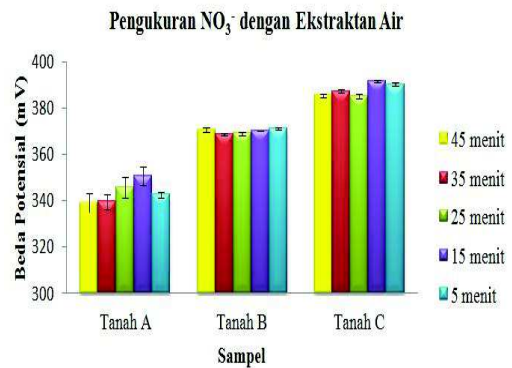
Hasil penentuan waktu ekstraksi optimum dapat dilihat pada Gambar 3 dan 4 berikut. Hasil tersebut diperoleh dengan menggunakan ekstraktan CaCl_2 dan air dan variasi waktu ekstraksi adalah 5, 15, 25, 35 dan 45 menit.



Gambar 3. Penentuan variasi waktu optimum dengan CaCl₂

Dari informasi yang disajikan Gambar 3 dan 4 tersebut dapat dinyatakan nilai beda potensial yang dihasilkan pada hasil ekstraksi nitrat di masing-masing tanah pada tiga lokasi pengambilan sampel pada setiap variasi waktu ekstraksi tidak terlalu berbeda dengan waktu yang lainnya. Hal ini menunjukkan bahwa perbedaan waktu ekstraksi tidak berpengaruh pada hasil ekstraksi baik menggunakan ekstraktan air maupun CaCl₂. Dengan pertimbangan efisiensi waktu analisis maka waktu optimum ekstraksi diambil yang paling cepat yaitu 5 menit. Hal ini menegaskan bahwa karena nilai beda potensial yang dihasilkan disetiap variasi waktu tidak mengalami perbedaan yang signifikan maka semakin singkat waktu yang digunakan untuk ekstraksi maka akan semakin baik karena semakin dapat mempersingkat waktu pengukuran. Nilai beda potensial yang hampir selalu sama dimungkinkan karena ekstraktan sudah mencapai kapasitas daya larut terhadap ion nitrat yang terkandung dalam sampel

tanah sudah maksimal sehingga dengan penambahan waktu yang memungkinkan interaksi solute-solven lebih lama tidak menambah jumlah ion yang terekstrak.



Gambar 4 Penentuan variasi waktu optimum dengan air

Karakteristik metode pengukuran

Berdasarkan kurva kalibrasi dari sederetan larutan standard nitrat (Gambar 1) diperoleh persamaan regresi linear yang merupakan hubungan antara beda potensial (y) dengan log konsentrasi (x) yaitu $y = 47,716x + 416$ dengan harga R² sebesar 0,983.

Limit deteksi adalah konsentrasi terkecil dari analit dalam sampel yang masih dapat diukur dan masih memberikan respon yang signifikan dibandingkan dengan blanko. Limit deteksi dalam penelitian ini ditentukan dengan cara pengukuran blanko sebanyak 15 kali. Berdasarkan perhitungan diketahui konsentrasi terkecil yang masih dapat dibedakan dengan fluktuasi sinyal dari blanko nitrat adalah sebesar 0,73 ppm. Hal ini menunjukkan bahwa elektroda sebaiknya

digunakan untuk pengukuran nitrat di atas 0,73 ppm, sementara itu dibawah nilai tersebut sinyal yang berasal dari nitrat dapat dipengaruhi oleh fluktuasi sinyal blanko sehingga berkontribusi pada kesalahan pengukuran.

Besarnya sensitifitas suatu pengukuran dapat diketahui dari kemiringan (*slope*) dari kurva kalibrasi yang diperoleh dengan range tertentu. Sensitivitas merupakan ratio perubahan sinyal tiap unit perubahan konsentrasi analit. Nilai sensitivitas untuk pengukuran nitrat dengan metode potensiometri diambil dari slope kurva kalibrasi, yaitu sebesar -47,716 mV/decade.

Reprodusibilitas merupakan suatu kemampuan alat ukur (elektroda) dalam memberikan output yang sama ketika diberikan input yang tetap. Respon elektroda nitrat cukup baik karena setiap kali melakukan pengulangan, kesalahan yang dihasilkan kurang dari 5%, sehingga dapat disimpulkan bahwa respon potensial elektroda memiliki reprodusibilitas yang memadai sebagai instrument pengukuran.

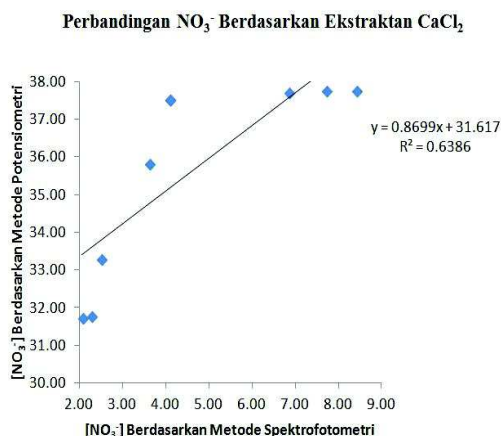
Perbandingan Metode Potensiometri dan Spektrometri

Perbandingan metode ini dilakukan untuk mengetahui apakah metode potensiometri ini dapat digunakan untuk mengukur kandungan unsur hara dalam tanah khususnya nitrat sebagaimana dengan metode spektrofotometri yang telah digunakan

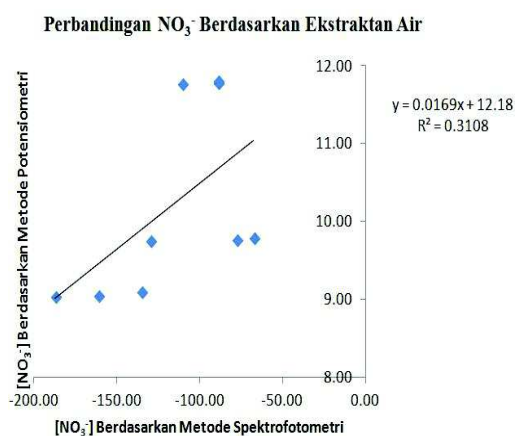
secara umum dalam penentuan kadar nitrat pada sampel tanah.

Dari studi perbandingan yang dilakukan sebagaimana disajikan pada Gambar 5 dan 6 berikut, menunjukkan bahwa perbandingan kedua metode tersebut menghasilkan korelasi yang tidak bagus. Terlihat dari masing-masing nilai untuk tanah A, tanah B dan tanah C memiliki respon yang berbeda sehingga tidak membentuk garis korelasi yang mengindikasikan hubungan yang konsisten. Sepintas fakta ini menunjukkan bahwa kedua metode menghasilkan data analisis nitrat yang berbeda.

Perbedaan hasil analisis diantara kedua metode atau tidak adanya korelasi yang baik antara kedua metode diduga karena terkait dengan proses ekstraksi yang tidak tepat khususnya untuk metode spektrometri, yaitu ekstraktan yang digunakan dikondisikan sama dengan yang dipergunakan untuk metode potensiometri. Peran CaCl_2 dan Air dalam hal ini tidak berfungsi optimal atau bahkan mengganggu proses deteksi secara spektrometri, misalnya dalam pembentukan kompleks berwarna untuk keperluan deteksi di spektrometri uv-visible. Hal ini dikarenakan ekstraktan yang optimum digunakan pada metode potensiometri belum tentu cocok dengan metode spektrofotometri.



Gambar 5. Korelasi hasil metode potensiometri dan spektrometri dengan ekstraktan CaCl_2



Gambar 6. Korelasi hasil metode potensiometri dan spektrometri dengan ekstraktan air.

KESIMPULAN

Ekstraktan optimum untuk nitrate adalah CaCl_2 dengan waktu yang optimum yaitu 5 menit. Metode potensiometri dapat digunakan sebagai metode alternatif yang lebih sederhana daripada metode spektrofotometri untuk penentuan nitrate, disamping itu karakteristik kinerja metode potensiometri yang dievaluasi

menunjukkan kinerja yang baik dilihat dari aspek sensitifitas, limit deteksi dan reproduibilitas. Perbandingan dengan metode spektrometri belum bisa menjustifikasi keunggulan dan kelemahan dari hasil pengukuran dikarenakan penggunaan ekstraktan yang sama dalam metode spektrometri memberikan hasil korelasi yang kurang baik. Diduga hal ini dikarenakan ekstraktan yang optimum pada potensiometri belum tentu optimum untuk spektrometri.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih kepada Universitas Jember yang telah memberikan dukungan dana melalui skema Hibah Penelitian Unggulan PT tahun 2013.

DAFTAR RUJUKAN

- [1] Kaiser, J., 2001, Science, 294, 1268.
- [2] Vadas, P.A., Kleinman, P.J.A., and Sharpley, A.N., 2004, J. Environ. Qual., 33, 749
- [3] Gayathri N., and Balasubramanian, N., 1999, Analisis, 27: 174.
- [4] Narayana, B. and Sunil, K., 2009 Eurasian J. Anal. Chem. 4(2), 204.
- [5] Kim, H.J., Hummel, J.W., Sudduth, K.A. and Motavalli, P.P., 2007, SSSAJ, 71(6), 1867-1877.
- [6] Shariar SM, Hinoue T., 2010, Anal Sci., 26(11):1173.
- [7] Fuentes, M., Hidalgo, C., González-Martín, I., Hernández-Hierro, J.M.,

- Govaerts, B., Sayre, K.D., and Etchevers, J., 2012, *Comm. Soil Sc. and Plant Anal.*, 43:1-2, 346.
- [8]** Kim, H.J., Sudduth, K.A. and Hummel, J.W., 2009 *J. Environ. Monit.*, 11, 1810–1824.
- [9]** Bibiso, M., Tadesse, A., Assefa, M, 2012, *Adv. Life Sci. Tech.*Vol 6, 12.
- [10]**Griffin, G, Jokela, W., and Ross, D., 1995, Recommended Soil Nitrate-N Tests in *Recommended soil testing procedures for the Northeastern United States*, Eds. Sims, T. and A. Wolf, U. Delaware Agric. Exp. Stn. Bull. 493. p.22-29.
- [11]**Nico 2000. Tanpa Tahun. *Technical Spesification For Nitrate, Nitrite, Ammonium Ion Selective Electrode (ELIT 8021)*. <http://www.nico2000.com> [19 Maret 2012].
- [12]**Harjadi, W., 1993, *Ilmu Kimia Analitik Dasar*, Jakarta : Gramedia Pustaka Utama.