

METODA PENENTUAN NITRIT TRACE DI LINGKUNGAN PERAIRAN SEBAGAI KOMPLEKS 4-(4-NITROBENZENAZO)-1-AMINONAFTALEN SECARA EKSTRAKSI N-AMIL ALKOHOL-SPEKTROFOTOMETRI

Choirul Amri*

Abstract

A study of extraction-spectrophotometric method for the determination of trace nitrite as 4-(4-nitrobenzenazo)-1-aminonaphthalene complex using n-amylalcohol as organic solvents has been conducted.

Results of the study showed that extraction-spectrophotometric determination of nitrite using n-amylalcohol had high sensitivity and low limit of detection. This method produced linear concentration of 0.000 - 0.054 mg/l NO_2^- -N; detection limit of 2.09×10^{-4} mg/l NO_2^- -N; and sensitivity of 34.514 ± 0.398 absorbance unit per mg/l of NO_2^- -N.

Keywords : Nitrite; 4-(4-Nitrobenzenazo)-1-aminonaphthalene; n-Amil alcohol; Extraction-Spectrophotometry

1. PENDAHULUAN

Nitrit (NO_2^-) merupakan salah satu senyawa kimia pencemar dalam air. Menurut Hage *et.al* ⁽¹⁾, selain disebabkan oleh kegiatan manusia, peningkatan nitrit dalam air juga dapat disebabkan oleh aktivitas bakteri yang dapat mereduksi nitrat menjadi nitrit; dan mengoksidasi ammonia menjadi nitrit oleh bakteri *Nitrosomonas sp* ⁽²⁾.

Analisis nitrit yang didasarkan pada reaksi diazotisasi sesungguhnya telah berkembang sejak lama. Perkembangan tersebut lebih banyak ditujukan pada pemilihan berbagai senyawa amina aromatik dan senyawa pengkoplingnya ⁽³⁾, adapun penentuan nitrit konsentrasi rendah belum banyak dilaporkan penggunaannya, untuk itu dalam penelitian ini penulis melakukan upaya perbaikan sensitivitas penentuan nitrit melalui ekstraksi.

Pelarut yang digunakan dalam penelitian ini yaitu n-amil alcohol, yang menurut Popovich dan Tomkins ⁽⁴⁾ termasuk jenis pelarut organik semi polar. Sebagai

senyawa amina aromatik dan pengkopling digunakan 4-nitroanilin dan 1-aminonaftalen. Reaksi ini dipelajari dengan menggunakan spektro-fotometer UV-Tampak.

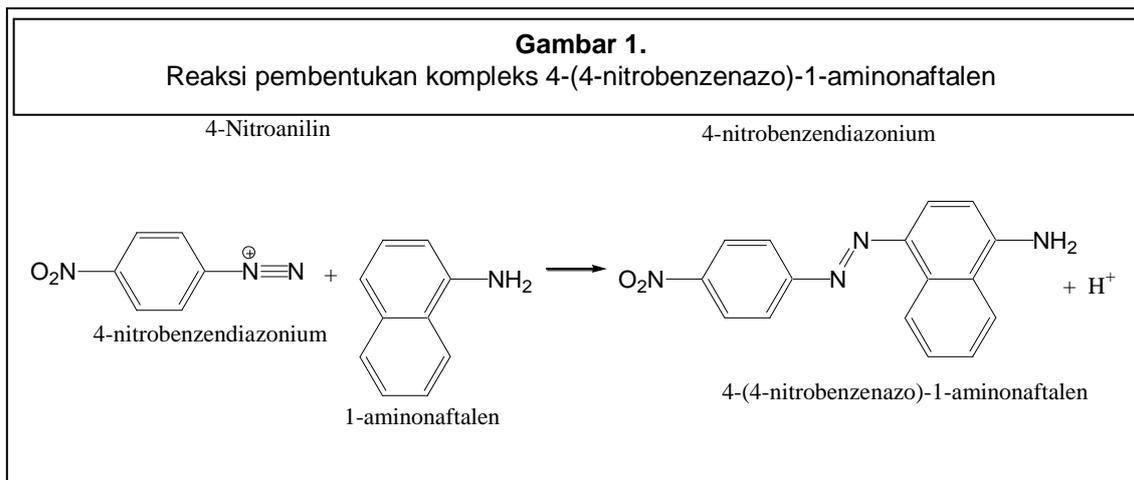
Metoda penentuan nitrit konsentrasi rendah ini didasarkan pada pembentukan kompleks berwarna dari 4-(4-nitrobenzenazo)-1-aminonaftalen sebagaimana diilustrasikan pada Gambar 1. Kompleks tersebut merupakan spesies lipofilik yang akan terekstrak ke dalam pelarut n-amilalkohol. Intensitas warna dari 4-(4-nitrobenzenazo)-1-aminonaftalen dalam pelarut tersebut akan sebanding dengan konsentrasi nitrit.

2. BAHAN DAN CARA PENELITIAN

2.1. Peralatan dan Preaksi

Dalam penelitian ini digunakan peralatan spektrofotometer UV-Tampak model 190 (kuvet 1 cm) dan

* Staf Pengajar Jurusan Kesehatan Lingkungan Politeknik Kesehatan Depkes Yogyakarta



seperangkat alat-alat gelas merk Pyrex.

Semua pereaksi dibuat dari bahan kimia *pro analisis* (pa), antara lain: 4-nitroanilin pa (Merck, CAS-No: 100-01-6), 1-aminonaftalen pa (Merck, CAS-No: 134-02-7), asam klorida 37 % pa (Merck, CAS-No: 7647-01-0), natrium nitrit pa (Merck, CAS-No: 7632-00-0), dan n-amil alkohol pa (Merck CAS No: 67-66-3).

2.2. Cara Kerja

Prosedur penentuan nitrit dengan senyawa dasar 4-nitroanilin dan 1-aminonaftalen secara ekstraksi-spektrofotometri menggunakan n-amilalkohol ditentukan kondisi optimumnya berdasarkan panjang gelombang, pH reaksi, konsentrasi pereaksi, waktu reaksi dan kestabilan senyawa kompleks.

Prosedur penentuan nitrit secara ekstraksi-spektrofotometri menggunakan pelarut n-amilalkohol dan dilakukan sebagai berikut: 1) air sampel yang mengandung nitrit sebanyak 50 mL diatur pH-nya dengan HCl 1 M hingga menunjukkan pH optimum reaksi; 2) ditambah 4-nitroanilin 0,1 % dan 1-aminonaftalen 1% masing-masing sesuai konsen-

trasi optimumnya; 3) larutan digojok dan dibiarkan hingga reaksi sempurna; 4) selanjutnya diekstraksi dengan 5 mL n-amilalkohol. Ekstrak amilalkohol selanjutnya dibaca pada panjang gelombang optimum.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1. Panjang Gelombang Optimum

Penentuan panjang gelombang optimum penting dilakukan untuk menghindari kesalahan-kesalahan pengukuran.

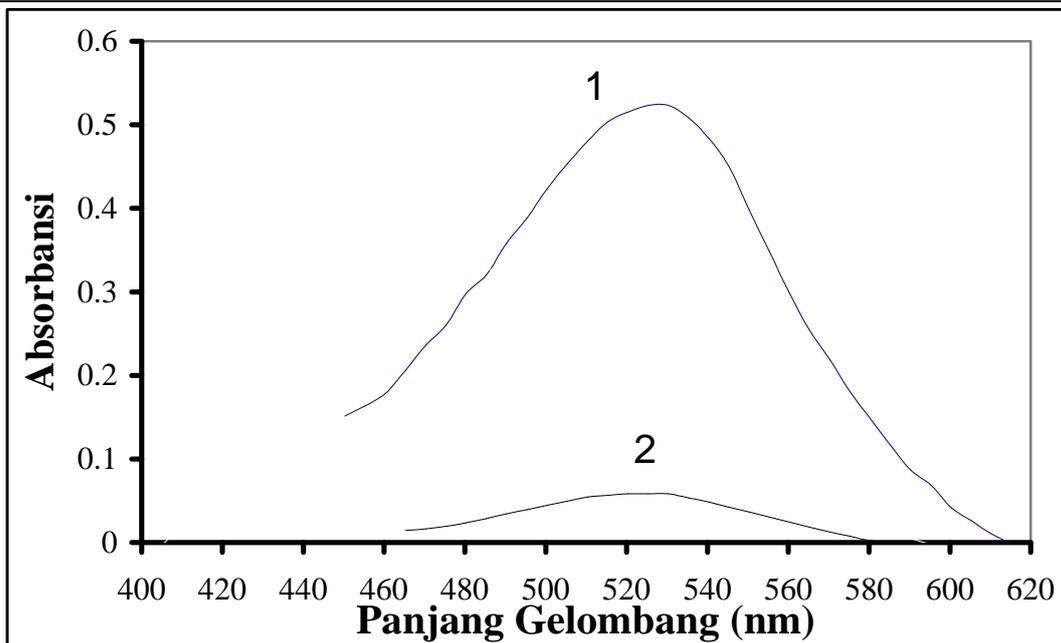
Jika panjang gelombang yang digunakan terlalu rendah dari yang seharusnya, maka energi yang dihasilkan akan sangat besar. Energi yang besar ini akan dapat memutus ikatan dalam molekul.

Sebaliknya, jika panjang gelombang yang digunakan terlalu besar, maka energi yang dihasilkan akan sangat kecil, sehingga tidak mampu mengeksitasi elektron dari tingkat energi rendah ke tingkat energi yang lebih tinggi.

Pengukuran absorbansi kompleks pada panjang gelombang yang sesuai akan meningkatkan sensitivitas, karena pada panjang gelombang tersebut perubahan

Gambar 2.

Spektra absorpsi pada daerah tampak untuk kompleks produk reaksi diazotisasi-kopling dengan 4-nitroanilin dan 1-aminonaftalen pada konsentrasi nitrit 0,02 mg/l N-NO_2^- dalam n-amilalkohol (1) dan air (2).



konsentrasi yang kecil dapat menyebabkan perubahan absorbansi yang besar.

Reaksi diazotisasi-kopling antara nitrit dengan 4-nitroanilin dan 1-aminonaftalen menghasilkan kompleks berwarna merah. Pada penelitian ini, penentuan panjang gelombang radiasi yang memberikan absorbansi maksimum dilakukan pada kisaran 400-600 nm. Spektra panjang gelombang dari kompleks produk reaksi diazotisasi-kopling dengan 4-nitroanilin dan 1-aminonaftalen dalam pelarut n-amilalkohol ditunjukkan pada Gambar 2.

Ekstraksi menggunakan n-amilalkohol dimaksudkan untuk menaikkan sensitivitas hasil pengukuran. Dengan dilakukannya ekstraksi, akan terjadi pemekatan konsentrasi kompleks. Faktor

pemekatan dapat diatur sesuai dengan perbandingan volume pelarut air dan pelarut organik sebagai ekstraktan.

Pada penelitian ini dilakukan ekstraksi dengan pemekatan 10 kali. Pada kadar nitrit 0,02 mg/l N-NO_2^- dalam larutan air dihasilkan absorbansi maksimum pada panjang gelombang 525-530 nm yaitu sebesar 0,06. Pada kadar nitrit yang sama (dalam larutan air), setelah dilakukan ekstraksi menggunakan pelarut n-amilalkohol dengan faktor pemekatan 10 kali dihasilkan absorbansi maksimum masing-masing pada panjang gelombang 525-530 nm sebesar 0,525.

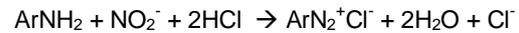
Berdasarkan data di atas dapat diketahui bahwa dalam larutan air dan dalam pelarut n-amilalkohol tidak terjadi pergeseran panjang gelombang, yaitu berkisar 525-530 nm. Ekstraksi dengan n-amilalkohol dengan faktor pemekatan 10 kali

meningkatkan absorbansi dari 0,060 (dalam air) menjadi 0,525 (dalam n-amilalkohol). Ini berarti bahwa terjadi peningkatan absorbansi 8,75 kali dari sebelum dilakukan ekstraksi. Data ini merupakan data hasil optimasi panjang gelombang yang belum dilakukan optimasi dari faktor lain. Namun demikian data tersebut sudah cukup memberikan gambaran bahwa dengan dilakukan ekstraksi telah terjadi pemekatan produk hasil reaksi [4-(4-nitrobenzenazo)-1-aminonafalen], sehingga dapat menaikkan sensitivitasnya.

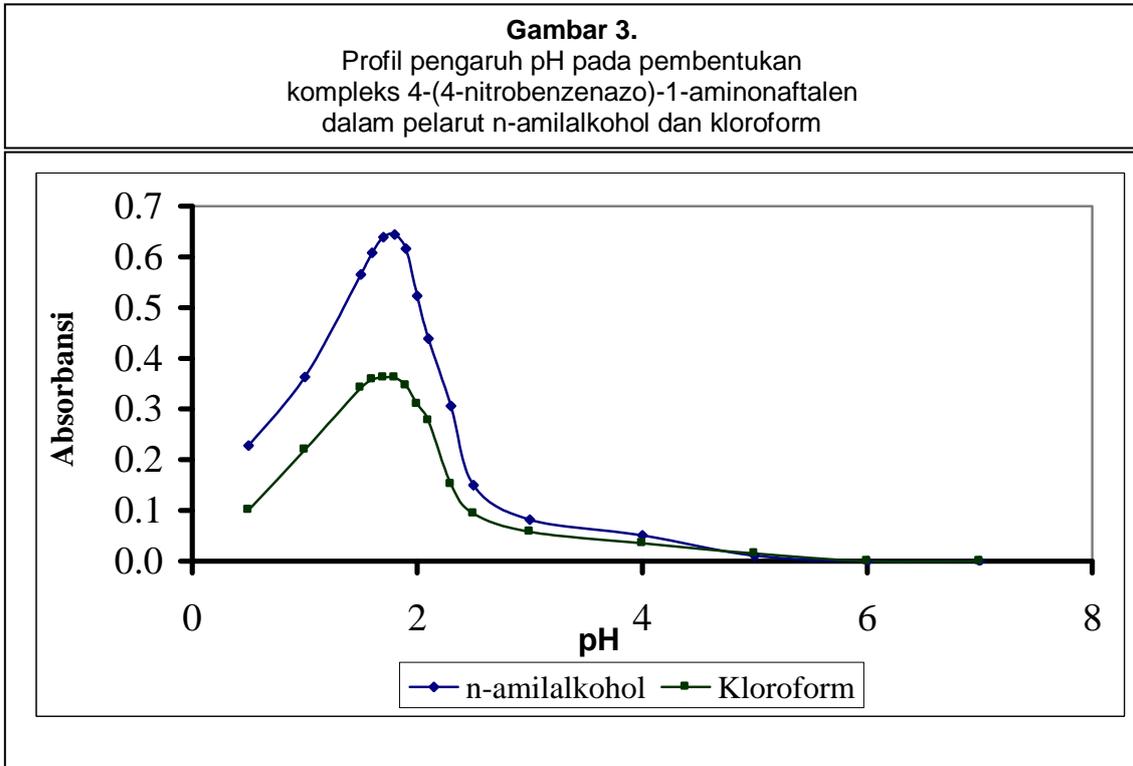
3.2. pH Reaksi Pembentukan Kompleks

Kontrol keasaman merupakan tahapan yang penting dalam penentuan nitrit secara diazotisasi-kopling, karena reaksi ini berlangsung pada kondisi asam.

keasaman menggunakan HCl dapat dinyatakan dalam reaksi sebagai berikut ⁽⁵⁾:



Dalam reaksi tersebut, secara stoikiometri setiap satu mol NO_2^- dan satu mol senyawa aromatik primer membutuhkan dua mol asam. Kondisi ini dapat dijadikan pertimbangan untuk penggunaan sistem reaksi dalam kondisi asam kuat, tetapi tingkat keasaman juga harus dioptimalkan pada tingkat yang sesuai. Untuk itu pH reaksi pembentukan kompleks 4-(4-nitrobenzenazo) -1- aminonafalen perlu dilakukan optimasi untuk mengetahui pH reaksi yang optimum. Hasil optimasi pH reaksi dapat dilihat pada Gambar 3.



Menurut Furniss dkk, reaksi umum diazotisasi dengan kontrol

Reaksi diazotisasi-kopling untuk pembentukan kompleks 4-(4-

nitrobenzenazo) -1- aminonaftalen berlangsung pada pH optimum 1,7-1,8. Pada pH yang lebih rendah, efisiensi pembentukan kompleks menurun dengan penyebab yang belum diketahui, sedangkan reaksi pada kondisi pH yang lebih tinggi, reaksi diazotisasi-kopling tidak berjalan sempurna karena kurangnya asam, sehingga pada pH lebih dari 6, reaksi diazotisasi-kopling pembentukan kompleks 4-(4-nitrobenzenazo) -1- aminonaftalen tidak terjadi.

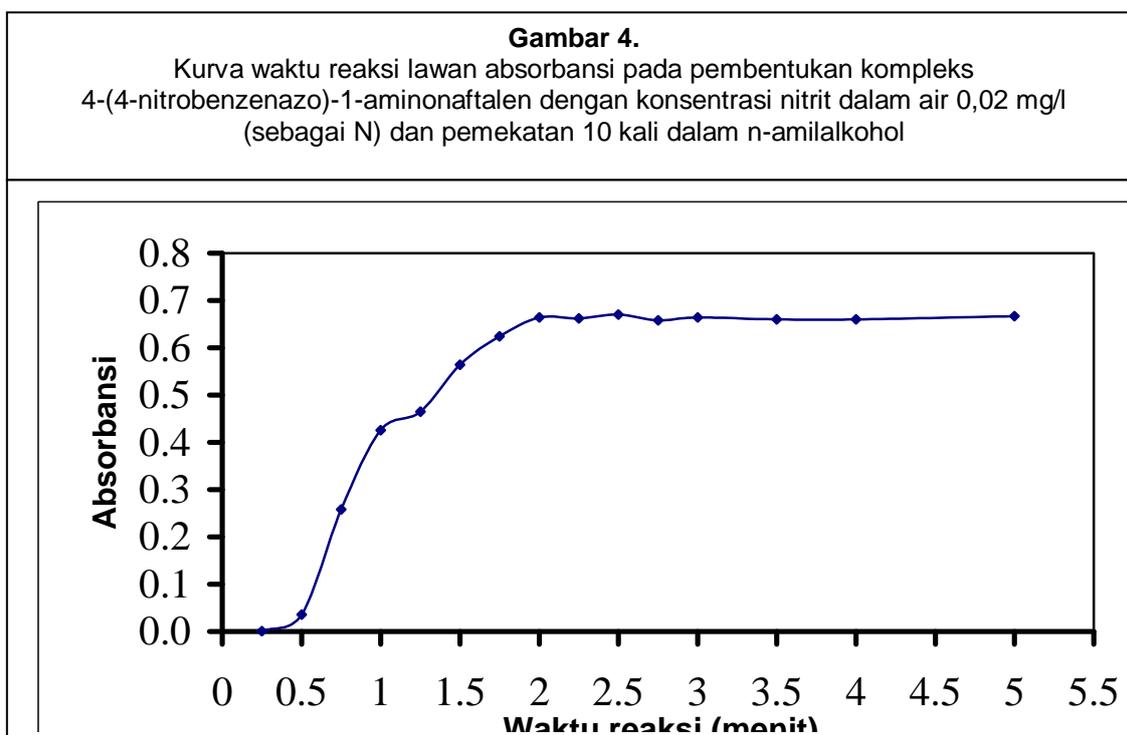
3.3. Waktu Reaksi Pembentukan dan Kestabilan Kompleks

Suatu senyawa kimia apabila direaksikan dengan senyawa kimia lain akan memberikan tiga kemungkinan, yaitu: (1) tidak bereaksi, (2) segera bereaksi, dan (3) bereaksi setelah dalam jangka

dengan 4-nitroanilin dan 1-aminonaftalen. Umumnya reaksi diazotisasi-kopling terjadi pada kemungkinan yang ketiga, yaitu bereaksi setelah dalam jangka waktu tertentu.

Ini dapat dimengerti bahwa reaksi tersebut merupakan reaksi bertahap, yaitu reaksi diazotisasi terlebih dahulu, kemudian disusul reaksi kopling pada tahap berikutnya. Jika reaksi diazotisasi-kopling belum sempurna, maka kompleks yang dihasilkan juga belum sempurna.

Untuk mengetahui waktu yang dibutuhkan oleh reaksi diazotisasi-kopling hingga pembentukan 4-(4-nitrobenzenazo) -1- aminonaftalen sempurna, maka perlu dilakukan optimasi waktu reaksi.



waktu tertentu. Kompleks 4-(4-nitrobenzenazo) -1- aminonaftalen adalah merupakan produk hasil reaksi diazotisasi-kopling nitrit

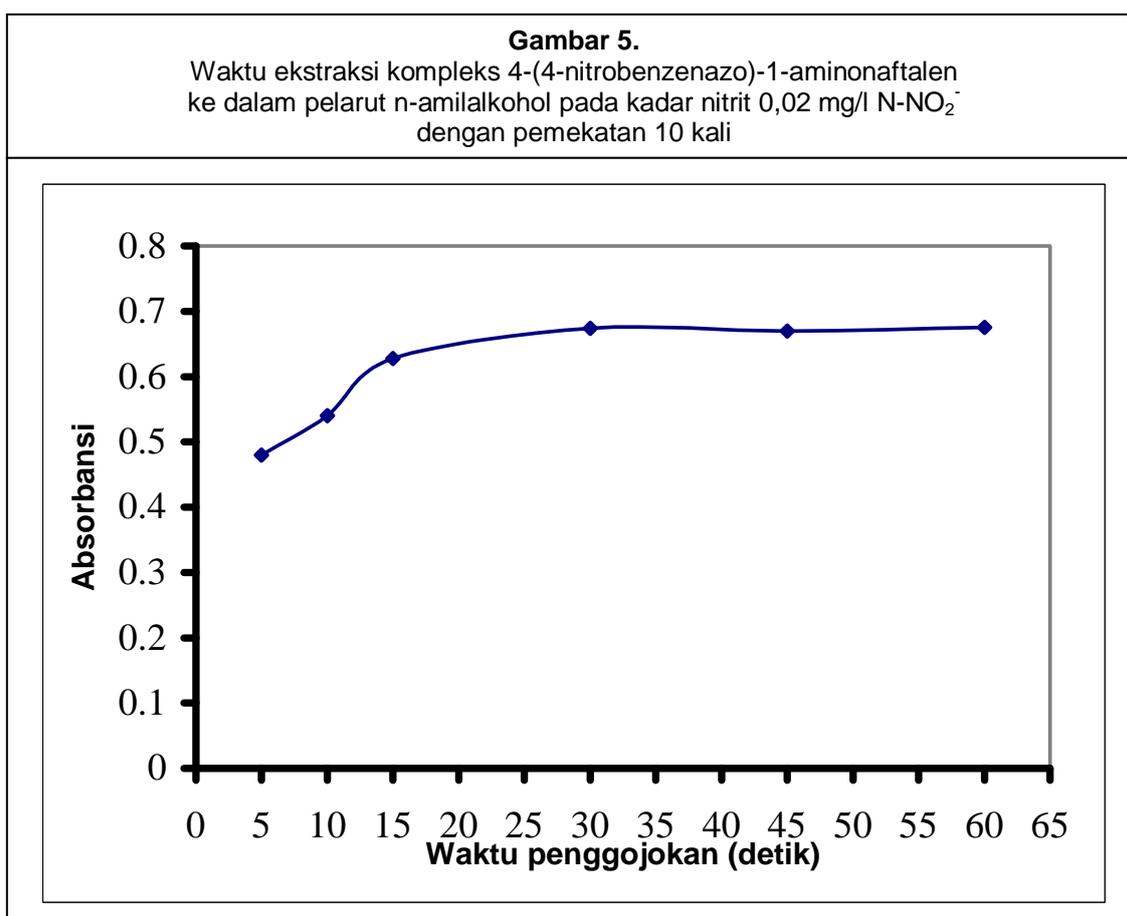
Pada metoda ekstraksi dengan kloroform, karena pereaksi 4-nitroanilin dan 1-aminonaftalen berada pada fasa organik, maka

waktu reaksi optimum adalah sama dengan waktu penggojokan. Sedangkan pada ekstraksi dengan n-amilalkohol, reaksi diazotisasi-kopling dijalankan pada fasa air (pereaksi ditambahkan ke fasa air), selanjutnya diekstraksi ke dalam n-amilalkohol. Hasil optimasi waktu reaksi disajikan pada Gambar 4.

Sebagaimana terlihat pada Gambar 4, waktu reaksi pembentukan kompleks 4-(4-nitrobenzenazo)-1-aminonaftalen telah sempurna pada menit ke 1,75 atau 105 detik. Reaksi pada fasa air ini lebih cepat oleh karena faktor kontak yang lebih sempurna antara analit

fasa air (reagen ditambahkan ke fasa air), selanjutnya diekstraksi ke dalam n-amilalkohol. Untuk ekstraksi kompleks 4-(4-nitrobenzenazo)-1-aminonaftalen ke dalam n-amilalkohol membutuhkan waktu penggojokan selama minimal 30 detik (Gambar 5). Waktu ini cukup singkat karena n-amilalkohol termasuk pelarut yang semi polar, sehingga memudahkan transfer kompleks 4-(4-nitrobenzenazo)-1-aminonaftalen dari fasa air ke fasa organik.

Waktu kestabilan kompleks juga merupakan informasi penting dalam



(NO₂) dengan 4-nitroamin dan 1-aminonaftalen. Sebagaimana dijelaskan di depan, bahwa pada ekstraksi dengan n-amilalkohol, reaksi diazotisasi-kopling dijalankan pada

membentuk kompleks tersebut. Karena itu penentuan waktu kestabilan perlu dilakukan untuk mengetahui sampai seberapa lama kestabilan kompleks tersebut dapat

bertahan. Saat reaksi pembentukan kompleks telah sempurna dan kompleks berada pada kondisi stabil, maka pada saat itu kompleks akan menyerap energi radiasi secara maksimal dan pada saat tersebut analisis dilakukan. Jika kompleks tidak stabil, maka absorpsi energi radiasi tidak akan sempurna, sehingga absorbansinya juga akan kecil dari yang semestinya. Jika serapan energi radiasi sempurna, kesalahan analisis dapat dihindari.

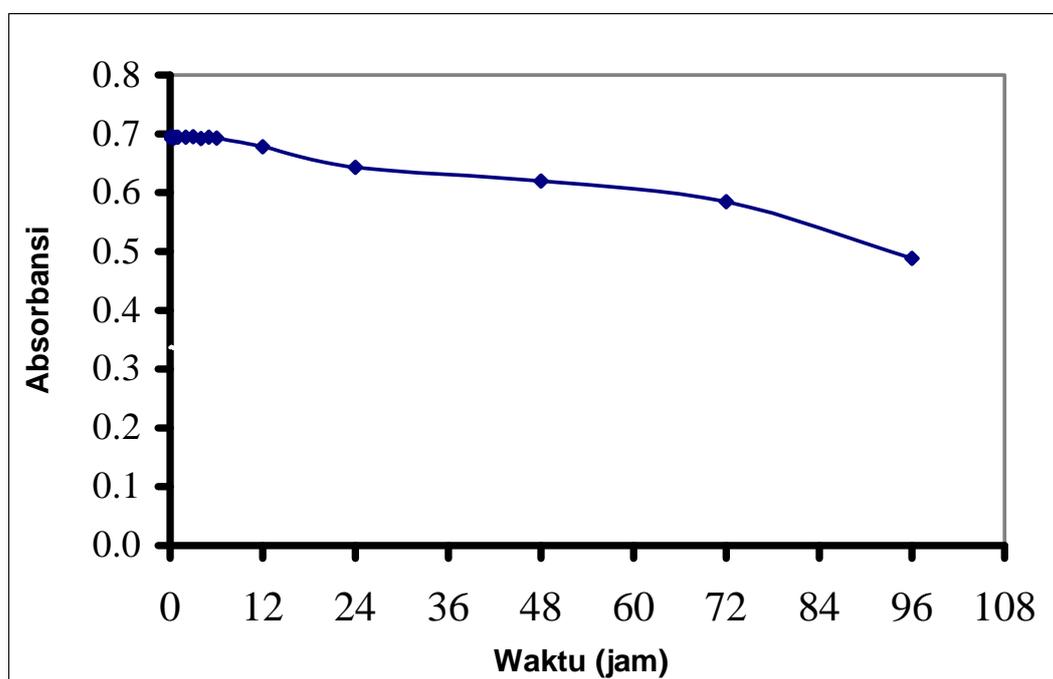
Dalam penelitian ini, waktu kestabilan kompleks ditentukan segera setelah kompleks tersebut diekstrak dalam pelarut organik sampai 96 jam (batas waktu peng-

sampai 6 jam, untuk selanjutnya stabilitas menurun 7,3% setelah 24 jam dan 29,7% setelah 96 jam.

3.4. Konsentrasi Optimum 4-Nitroanilin & 1-Aminonftalen

Konsentrasi 4-nitroanilin dan 1-aminonftalen perlu dioptimasi untuk mengetahui jumlah pereaksi minimum yang harus ada dalam larutan, sehingga semua analit NO_2^- dapat terkomplekskan. Jumlah pereaksi yang cukup tersebut diharapkan tidak terlalu berlimpah agar tidak menjadi pengganggu jalannya reaksi.

Gambar 6.
Waktu kestabilan kompleks 4-(4-nitrobenzenazo)-1-aminonftalen (1) dalam n-amilalkohol, setelah pemekatan 10 kali dari 0,02 mg/l N-NO_2^- dalam air



4-(4-nitrobenzenazo)-1-aminonftalen dalam pelarut n-amilalkohol dapat dilihat pada Gambar 6.

Stabilitas kompleks 4-(4-nitrobenzenazo)-1-aminonftalen dalam pelarut n-amilalkohol hanya bertahan

4-(4-nitrobenzenazo)-1-aminonftalen kemudian diekstrak dengan n-amilalkohol dengan pemekatan 10 kali. Hasil optimasi disajikan pada Gambar 7. Konsentrasi optimum 4-nitroanilin pada metoda ekstraksi dengan n-

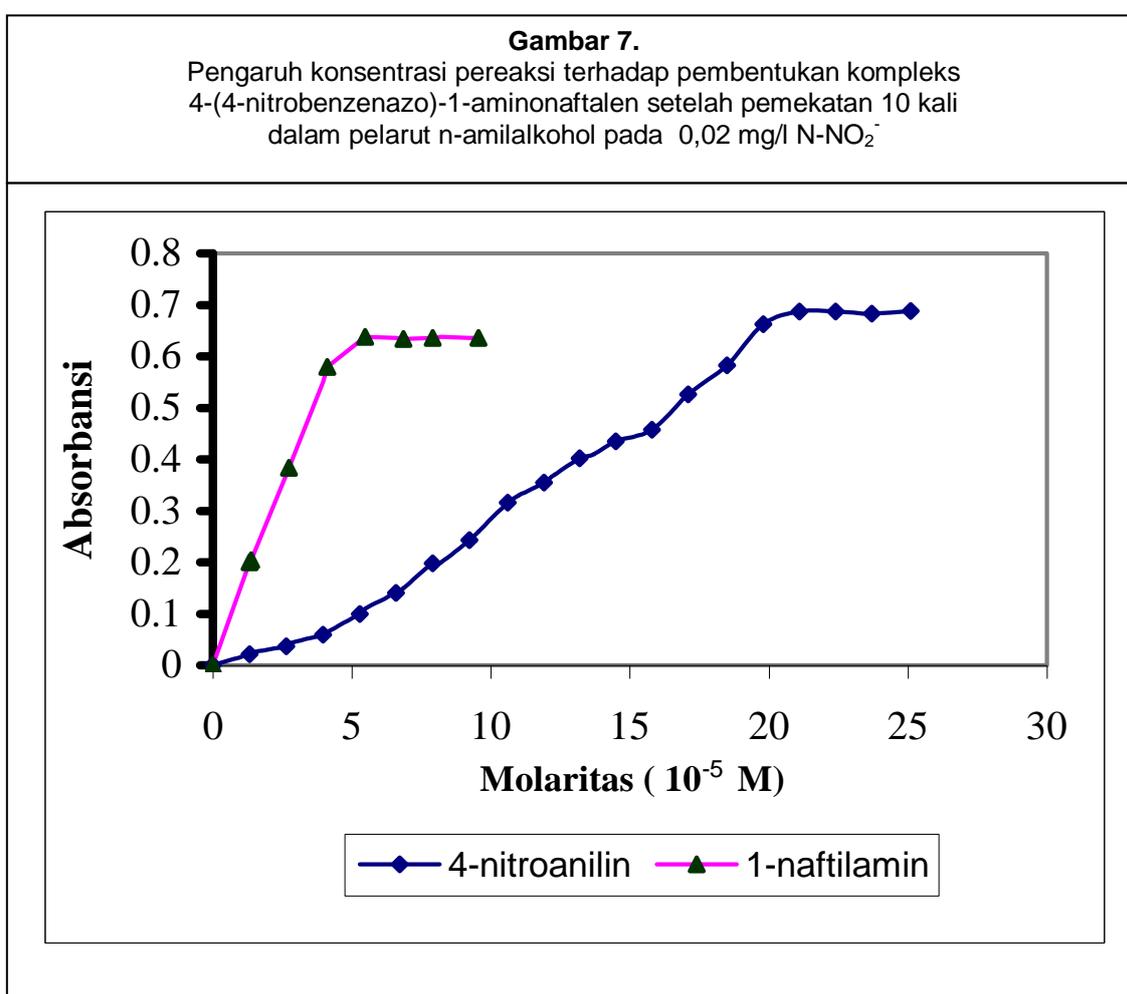
amilalkohol adalah $21,1 \times 10^{-5}$ M, sedangkan 1-aminonaftalen $5,48 \times 10^{-5}$ M. Dengan demikian, pada metoda ini konsentrasi optimum pereaksi 4-nitroanilin dan 1-aminonaftalen berada pada perbandingan 3,9:1.

3.5. Parameter Analitik Metoda Ekstraksi-Spektrofotometri

Karena untuk mengetahui tingkat kemampuan (kinerja) analitik metoda

memvariasikan mg/l $N-NO_2^-$, sedangkan kondisi yang lain diperlakukan berdasarkan kondisi-kondisi optimum yang diperoleh dari eksperimen sebelumnya.

Linearitas kurva standar perlu ditentukan untuk mengetahui jangkauan konsentrasi yang masih memenuhi hukum Lambert-Beer, sehingga dalam analisis kurva standar dibuat dalam jangkauan konsentrasi tersebut. Kisaran linear



alkohol, maka perlu diketahui linearitas, batas deteksi, dan sensitivitas metoda tersebut, sehingga metoda ini dapat digunakan dengan mempertimbangkan parameter analitik metoda tersebut. Pembuatan kurva standar dilakukan dengan cara

alkohol sebesar 0,000-0,054 mg/l $N-NO_2^-$ dalam fasa air. Oleh karena itu, untuk pembuatan kurva standar dibuat pada kisaran tersebut.

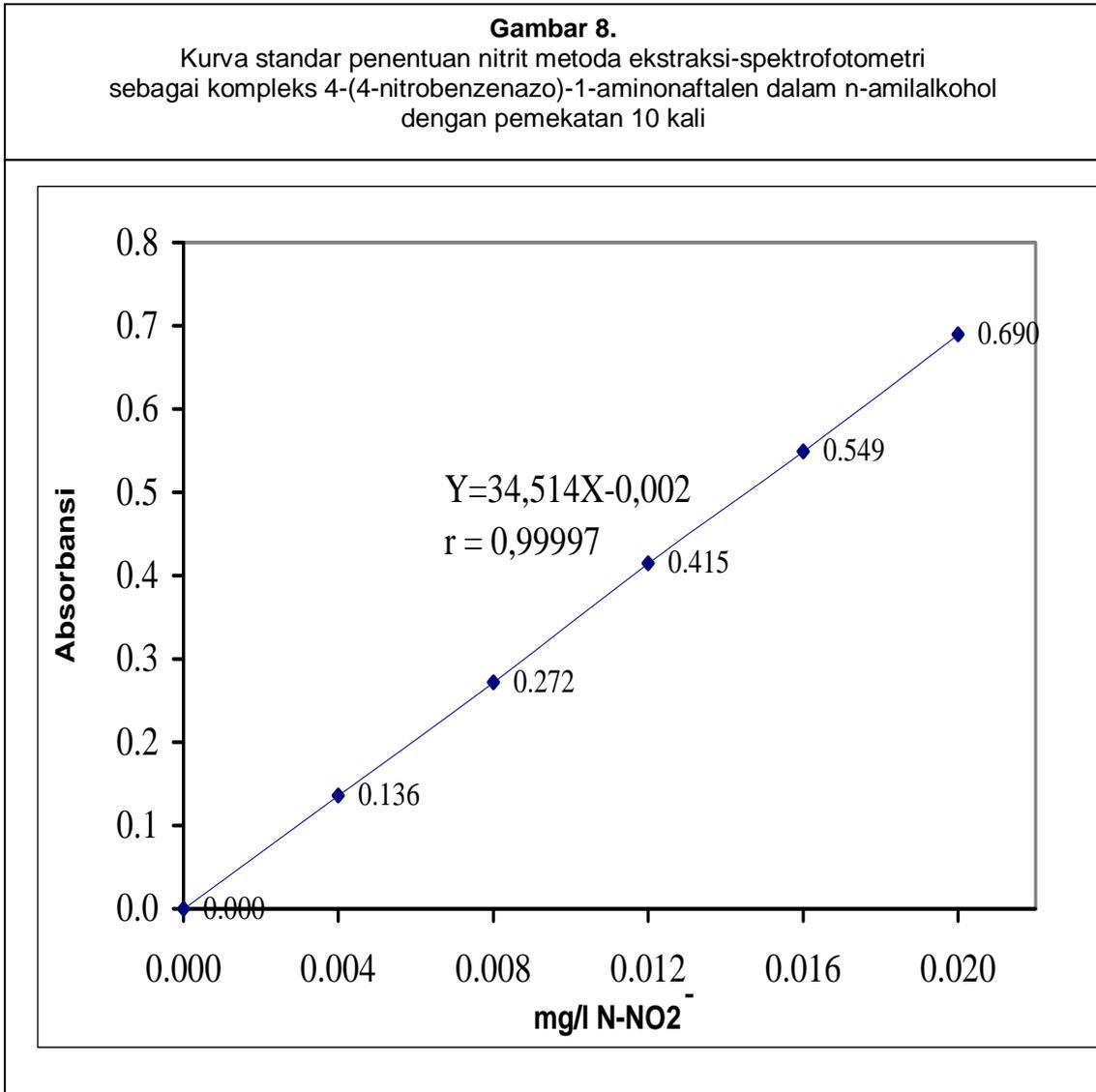
Pada penelitian ini diambil kisaran 0,00-0,02 mg/l $N-NO_2^-$ untuk

metoda 1. Penelitian dilakukan pada lima titik dengan tiga kali pengulangan.

Kurva standar untuk metoda ekstraksi menggunakan n-pengulangan. Kurva standar untuk metoda ekstraksi menggunakan n-amilalkohol disajikan pada Gambar 8.

Sensitivitas yang tinggi menunjukkan bahwa perubahan yang kecil dari konsentrasi NO_2^- mengakibatkan perubahan absorbansi yang cukup besar.

Kurva standar pada metoda ekstraksi-spektrofotometri dengan n-amil



diperoleh dapat dihitung batas deteksi dan sensitivitas. Batas deteksi dimaksudkan sebagai batas minimum konsentrasi NO_2^- yang masih dapat ditentukan dengan menggunakan metoda di atas. Sensitivitas metoda dapat dilihat dari kemiringan garis pada kurva standar.

koefisien korelasi (r) = 0,99997, dan koefisien determinasi (r^2) = 0,99994. Hal ini menunjukkan bahwa antara absorbansi dengan konsentrasi nitrit ada korelasi yang tinggi, yang mana 99,994 % perubahan absorbansi disebabkan oleh hubungannya dengan variabel konsentrasi nitrit.

Pada batas kepercayaan 95 %, nilai kemiringan/slope (m) memiliki harga $34,514 \pm 0,364$, dan titik potong $(-0,002) \pm 0,004$. Berdasarkan data-data dari analisis kurva standar, dapat ditentukan limit deteksi penentuan nitrit dengan Metoda ekstraksi-spektrofotometri sebagai kompleks 4-(4-nitrobenzenazo)-1-aminonaftalen dalam pelarut n-amilalkohol. Metoda ini memiliki limit deteksi $1,91 \times 10^{-4}$ mg/l $N-NO_2^-$. Limit deteksi ini diperoleh

alkohol memiliki kinerja yang baik. Metoda ini memiliki kisaran konsentrasi linear 0,0-0,054 mg/l $N-NO_2^-$.

4. KESIMPULAN

Kondisi optimum penentuan nitrit dengan metoda ekstraksi-spektrofotometri sebagai kompleks 4-(4-nitrobenzenazo)-1-amino-naftalen dengan n-amil alkohol adalah: 1) Panjang gelombang maksimum 525-

Tabel 1.
Kinerja metoda ekstraksi-spektrofotometri penentuan nitrit sebagai kompleks 4-(4-nitrobenzenazo)-1-aminonaftalen dengan n-amilalkohol

Parameter	Ekstraksi n-amilalkohol
Persamaan regresi	$Y=34,514X-0,002$
Koefisien korelasi (r)	0,99997
Koefisien determinasi (r^2)	0,99994
Standar deviasi	0,0022
Slope (m) pada α 0,05 = Sensitivitas (unit abs/ mg/l $N-NO_2^-$)	$34,514 \pm 0,364$
Intersep (b) pada α 0,05	$(-0,002) \pm 0,004$
Limit deteksi (mg/l $N-NO_2^-$)	$1,91 \times 10^{-4}$
Konsentrasi linier (mg/l $N-NO_2^-$)	0,0-0,054

Sumber : Data primer terolah

dengan menginterpretasikan persamaan regresi, yang mana Y adalah jumlah absorbansi blanko estimasi dan tiga kali simpangan baku ($Y = Y_B + 3S_B$). Metoda ini cukup sensitif dengan nilai sensitivitas $34,514 \pm 0,364$ unit absorbansi per mg/l $N-NO_2^-$.

Secara umum, metoda ekstraksi-spektrofotometri dengan n-amil-

Waktu reaksi 2 menit, 1) Waktu ekstraksi/ penggojokan minimal 30 detik; 5) Waktu kestabilan kompleks 6 jam; 6) Konsentrasi 4-nitroanilin $21,1 \times 10^{-5}$ M, sedangkan 1-amino-naftalen $5,48 \times 10^{-5}$ M.

Metoda ekstraksi-spektrofotometri dengan n-amilalkohol memiliki daerah konsentrasi linier 0,0-0,054 mg/l $N-NO_2^-$, batas deteksi $1,91 \times$

10^{-4} mg/l N-NO_2^- , dan sensitivitas $34,514 \pm 0,364$ unit absorbansi per mg/l N-NO_2^- .

DAFTAR PUSTAKA

1. Hage, D. S., Paddyay, A. C., Wolfe, C. A. C., Grundman, J., dan Bkelter, P., 1998. Determination of nitrate and nitrite in water by capillary electrophoresis, *Journal of Chemical Education*, 75 (12).
2. Sawyer, C. N., dan McCarthy, P. L., 1978. *Chemistry for Environmental Engineering*, Third Edition, Mc Graw Hill Book Company.
3. Christie, R. M., 2001. *Colour Chemistry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.
4. Popovich, O., dan Tomkins, R. P. T., 1981. *Nonaques Solution Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., USA.
5. Furniss, B. S., Hannaford, A. J., Smith, P. W. G., dan Tatchell, A. R., 1989. *Textbook of Practical Organic Chemistry*, Fifth Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York.
6. Fessenden R. J., dan Fessenden J. S., 1986. *Kimia Organik*, Edisi Ketiga, Alih bahasa Pudjaatmaka, A. H., Erlangga, Jakarta.
7. Khopkar, S. M., 1990. *Basic Concepts of Analytical Chemistry*, Wiley Eastern Limited.