

Pengembangan Metode Spektrofotometri untuk Penentuan Iodida Menggunakan Hidrogen Peroksida (H₂O₂) sebagai Oksidator

Abner Tonu Lema^{1)*}, Hermin Sulistyarti²⁾, Atikah²⁾

¹⁾ Program Studi Magister Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Brawijaya, Malang

²⁾ Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Brawijaya, Malang

Diterima 06 Maret 2014, direvisi 22 April 2014

ABSTRAK

Gangguan serius akibat kekurangan iodium dapat menyebabkan kretinisme, komplikasi kehamilan, gondok, terganggunya pembentukan hormon tiroid, keterbelakangan mental, penurunan fungsi kognitif. Untuk mendeteksi dini adanya Gangguan Akibat Kekurangan Iodium (GAKI), maka dikembangkan suatu metode spektrofotometri sederhana untuk penentuan iodida dengan menggunakan hidrogen peroksida (H₂O₂) sebagai oksidator. Penentuan iodida didasarkan pada reaksi oksidasi iodida (I⁻) menjadi iodium (I₂) yang kemudian membentuk senyawa kompleks berwarna biru dengan amilum. Intensitas warna biru kompleks I₂-amilum yang terbentuk diukur pada panjang gelombang maksimum yaitu 611 nm. Beberapa parameter yang telah dioptimasi yaitu: pembentukan kompleks dan waktu oksidasi iodida, konsentrasi optimum oksidator (H₂O₂), H₂SO₄, amilum dan pengaruh adanya ion pengganggu (klorida, bromida, tiosianat), dan diperoleh kondisi optimum: waktu pembentukan kompleks dan waktu oksidasi iodida selama 10 menit, H₂O₂ 10⁻¹ M, H₂SO₄ 5.10⁻² M, amilum 0,2 %. Pada kondisi optimum, metode menunjukkan linearitas 5-60 ppm, dengan limit deteksi 0,62 mg/L dan limit kuantisasi 2,09 mg/L. Metode ini telah berhasil diaplikasikan pada sampel sintetis dan sampel urin serta dapat direkomendasikan untuk mendeteksi kadar iodida pada penderita hipertiroid dan tablet KI.

Kata kunci : iodida, amilum, hidrogen peroksida, spektrofotometri, urin

ABSTRACT

Serious disorders of iodine deficiency can cause irreversible cretinism, pregnancy complications, goiter, compromised thyroid hormone production, mental impairment and decreasing cognitive function. In order to detect early indication of Iodine Deficiency Disorders (IDD) a development of simple spectrophotometric method for iodide determination is proposed using hydrogen peroxide (H₂O₂) as an oxidizing agent. Determination of iodide is based on the oxidation reaction of I⁻ to I₂ that form blue complex compound I₂-starch. The blue color intensity of the complex I₂-starch produced was measured at wavelength of 611 nm. Several parameters were optimized: complex formation and oxidation time of iodide, the optimum concentration of oxidizing agent, H₂SO₄, starch and effect of interfering ions (chloride, bromide, thiocyanate), with optimum conditions obtained of respectively: 10 minute, H₂O₂ 0.1 M, H₂SO₄ 0.05 M, starch 0.2 %. Under these condition, the method showed linearity of 5 - 60 ppm, limit of detection and quantification of 0.62 and 2.09 mg/L, respectively. This method has been successfully applied to synthetic and urine samples and can be recommended for the detection of iodide in patients hyperthyroidism and KI tablets.

Keywords : iodide, starch, hydrogen peroxide, spectrophotometry, urine

PENDAHULUAN

Gangguan akibat kekurangan iodium (GAKI) merupakan masalah kesehatan masyarakat Indonesia yang perlu mendapatkan perhatian besar mengingat dampak negatif yang

*Corresponding author:

E-mail: abner_t.lema@yahoo.com

ditimbulkannya dapat secara langsung mempengaruhi kualitas sumber daya manusia. Gangguan serius akibat kekurangan iodium dapat menyebabkan kretinisme, komplikasi kehamilan, gondok, terganggunya pembentukan hormon tiroid, gangguan mental dan penurunan fungsi kognitif [1].

Iodium merupakan zat gizi mikro yang penting untuk pembentukan hormon tiroid. Defisiensi iodium dapat menyebabkan timbulnya gondok (pembesaran kelenjar tiroid) yang merupakan mekanisme adaptasi terhadap kurangnya asupan iodium dan terganggunya pembentukan hormon tiroid. Kebutuhan iodium yang direkomendasikan WHO untuk anak-anak umur 0-5 tahun sebesar 90 µg per hari, untuk umur antara 6-12 tahun sebesar 120 µg per hari, sedangkan untuk ibu hamil dan menyusui dibutuhkan iodium sebesar 250 µg per hari [2]. Di dalam usus semua bentuk senyawa iodium, baik dari makanan ataupun minuman diubah menjadi iodida. Organ utama yang mengambil iodida adalah tiroid, yang akan masuk ke dalam sirkulasi darah dan selanjutnya diikat oleh kelenjar tiroid, dipakai sebagai bahan dasar pembentukan hormon tiroid (T₃ dan T₄) dan ginjal, yang kemudian mengekresikannya ke dalam urin sebagai iodida [3].

Kelebihan iodida dalam tubuh dapat menimbulkan resiko hipertiroid. Hipertiroid merupakan suatu keadaan klinis yang ditimbulkan oleh sekresi berlebihan dari hormon tiroid yaitu tiroksin (T₄) dan triiodotironin (T₃). Akibatnya aktivitas tiroid menjadi tidak terkontrol, hal ini disebabkan oleh jumlah iodium yang berlebihan sehingga memblok fungsi tiroid dalam pembentukan hormon [4].

Diagnosis defisiensi iodium pada umumnya didasarkan pada pemeriksaan klinis maupun pemeriksaan laboratoris kadar iodida dalam urin. Pemeriksaan klinis dilakukan dengan mengukur pembesaran kelenjar gondok secara palpasi dan ultrasonografi. Namun yang menjadi permasalahan dalam pemeriksaan klinis ini seringkali merupakan diagnosis yang terlambat. Oleh karena itu, pemeriksaan laboratoris iodida dalam urin sangat penting untuk mendeteksi GAKI sebelum gejala klinis timbul, karena kadar iodida dalam urin seseorang dapat menggambarkan pemasukan iodium ke dalam tubuh sehingga efek negatifnya tidak terlambat untuk ditangani [3].

Selain itu, iodida dalam urin cukup stabil selama penyimpanan dan transportasi, serta pengukurannya secara teknis lebih mudah dibandingkan pemeriksaan klinis T₃, T₄ dan TSH dalam darah. Untuk menggambarkan jumlah asupan iodium seseorang dapat didasarkan pada pengukuran kadar iodium di dalam urin (*UEI/Urinary Excretion Iodine*), karena sebagian besar iodium yang diabsorpsi dalam tubuh akhirnya akan diekresikan melalui urin [5]. Kandungan iodida dalam urin untuk penderita GAKI berat adalah <0,02 mg L⁻¹, untuk GAKI sedang 0,02-0,049 mg L⁻¹ untuk GAKI ringan yaitu 0,05-0,099 mg L⁻¹ [4]. Kadar iodida dalam urin normal adalah 0,1-0,199 mg L⁻¹ [4], sedangkan kadar iodida dalam urin penderita hipertiroid (kelebihan iodida) adalah > 2,99 mg L⁻¹ [6].

Metode penentuan iodida yang sering digunakan adalah kromatografi dan spektrofotometri. Metode-metode tersebut memiliki keunggulan dan kekurangan masing-masing. Metode kromatografi cair kinerja tinggi pasangan ion memiliki keunggulan yaitu dapat menentukan dan memisahkan spesi-spesi iodium yaitu iodat atau iodida secara spesifik, cermat, dan seksama, tetapi prosedur analisisnya rumit dan peralatannya kurang praktis untuk analisa lapang [7].

Metode spektrofotometri memiliki keunggulan dalam hal selektivitas dan sensitivitas namun preaksi yang digunakan biasanya mahal dan tidak ramah lingkungan serta membutuhkan reaksi yang kompleks. WHO merekomendasikan metode standar (APHA, 2002) untuk penentuan iodida secara spektrofotometri yang didasarkan pada reaksi oksidasi iodida oleh cerium(IV) dengan adanya arsenit, As(III) yang beracun serta memerlukan bahan kimia yang banyak dan mahal serta tahapan analisis yang kompleks, sehingga diperlukan alternatif bahan oksidator lain yang lebih aman untuk mengoksidasi iodida. Oksidator yang lazim digunakan adalah permanganat, persulfat, iodat, hidrogen peroksida. Pada penelitian ini digunakan hidrogen peroksida karena memiliki potensial reduksi standar (E^o) yang relatif besar, oksidator ini tidak berwarna sehingga tidak mengganggu pembacaan absorbansi senyawa yang diukur serta bersifat ramah lingkungan dan tidak meninggalkan residu [8].

Telah diketahui bahwa iodida dapat

dioksidasi menjadi iodium yang dapat membentuk kompleks berwarna biru dengan indikator amilum. Reaksi ini digunakan sebagai dasar pengukuran secara spektrofotometri. Namun belum diketahui konsentrasi oksidator yang memberikan pengukuran optimum. Disamping itu, intensitas warna kompleks iodium-amilum yang terbentuk bergantung pada waktu yang diperlukan dalam pembentukan kompleks, dan pH reaksi karena iodium mempunyai spesi dalam berbagai pH.

Berdasarkan uraian di atas, maka perlu dikembangkan metode penentuan iodida secara spektrofotometri berdasarkan pembentukan kompleks iodium-amilum. Pada tahap awal dilakukan optimasi metode berupa waktu oksidasi iodida dan waktu pembentukan kompleks I_2 -amilum, konsentrasi optimum oksidator, konsentrasi optimum asam sulfat, konsentrasi optimum amilum, pengaruh ion pengganggu, dan penentuan linieritas pengukuran menggunakan semua kondisi optimum, serta aplikasi pada sampel sintetis dan sampel urin.

METODE PENELITIAN

Bahan dan Alat. Bahan kimia yang digunakan adalah bahan kimia pro analisis (p.a) yaitu kalium iodida (Merck, Jerman), H_2O_2 30% (merck, Jerman), serbuk amilum (E-merck, Jerman), H_2SO_4 96% (merck, Jerman), N,N-dimetilanilin, $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, $NH_4H_2PO_4$, KCl (merck, Jerman), KBr (merck, Jerman), KSCN (merck, Jerman), aquadem dan aquades.

Alat yang digunakan adalah neraca analitik (Adventrer AR. 2130), spektrofotometer UV-Vis (merck Shimadzu 1601), pH meter, hot plate, oven, desikator, mikro pipet dan peralatan gelas lainnya.

Preparasi sampel urin. Sampel urin disiapkan dengan mengambil urin pagi hari 3 orang dewasa dengan volume 20 mL dalam botol plastik polietilen yang steril dan disimpan dalam kulkas pada suhu ± 4 °C. Kemudian 10 mL masing-masing sampel urin, disaring dengan kertas saring whatman untuk menghilangkan pengotor. Masing-masing sampel urin ditambahkan dengan 0,5 mL H_2SO_4 pekat, distirer pada suhu 75-95 °C sambil ditambahkan 2 mL amilum 1 % dan 2 mL H_2O_2

5 M tetes per tetes. Sampel urin hasil destruksi diambil 1 mL dan diencerkan 20 kali dengan penambahan 19 mL aquadem. Kemudian sampel hasil preparasi diambil 1 mL untuk dianalisis menggunakan metode hasil optimasi.

Penentuan panjang gelombang maksimum. Larutan I_2 100 ppm dipipet masing-masing sebanyak 2 mL; 3 mL; 4 mL dan dimasukkan ke dalam 3 buah labu ukur 10 mL. Kemudian ditambahkan 5 tetes amilum 1 %, diencerkan dengan aquadem sampai tanda batas. Larutan didiamkan selama 6 menit dan dilakukan *scanning* pada panjang gelombang 400-750 nm menggunakan spektrofotometer UV-Vis.

Penentuan waktu pembentukan kompleks dan waktu oksidasi iodida

1. **Reaksi langsung I_2 dengan amilum (tanpa oksidator).** Larutan I_2 100 ppm dipipet sebanyak 2 mL dan dimasukkan ke dalam labu takar 10 mL. Kemudian ditambahkan 5 tetes amilum 1 %, diencerkan dengan aquadem sampai tanda batas. Senyawa kompleks I_2 -amilum yang terbentuk langsung diukur absorbansinya pada panjang gelombang maksimum dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis.
2. **Penentuan waktu oksidasi iodida (menggunakan H_2O_2 oksidator).** Larutan I⁻ 100 ppm dipipet 1 mL dan dimasukkan ke dalam labu takar 10 mL. Kemudian ditambahkan 5 tetes larutan H_2SO_4 1 M, 1 mL amilum 1 %, 1 mL H_2O_2 1 M dan diencerkan dengan aquadem hingga tanda batas. Larutan diukur absorbansi menggunakan panjang gelombang maksimum pada variasi waktu 0-60 menit dengan interval waktu 5 menit. Data yang diperoleh dibuat grafik hubungan antara waktu oksidasi iodida (sumbu x) dengan absorbansi (sumbu y).
3. **Penentuan konsentrasi optimum oksidator.** Larutan I⁻ 100 ppm dipipet 1 mL dan dimasukkan ke dalam labu takar 10 mL. Kemudian ditambahkan 5 tetes H_2SO_4 1 M, 1 mL amilum 1 %. Ke dalam masing-masing labu takar ditambahkan 1 mL H_2O_2 dengan variasi konsentrasi $5 \cdot 10^{-3}$ M; 10^{-1} M; $5 \cdot 10^{-1}$ M; 1 M dan 2 M, ditandabatkan dengan aquadem. Larutan

diukur absorbansi pada waktu optimum dan pada panjang gelombang maksimum. Dibuat kurva hubungan antara konsentrasi oksidator terhadap absorbansi.

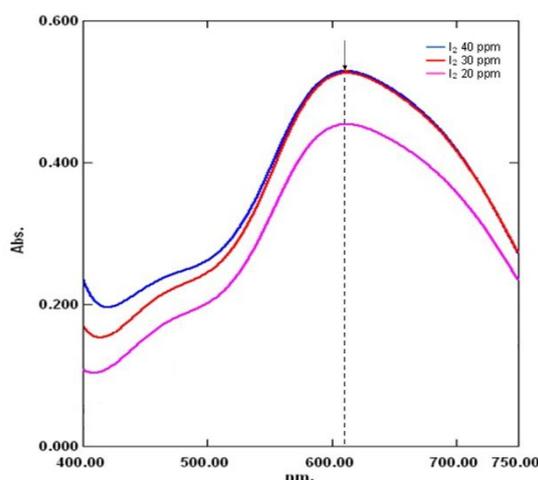
- Penentuan pengaruh konsentrasi H_2SO_4 .** Ke dalam 6 buah labu takar 10 mL dimasukkan masing-masing 1 mL larutan I⁻ 100 ppm, kemudian masing-masing labu takar ditambahkan 0,5 mL H_2SO_4 dengan variasi konsentrasi $5 \cdot 10^{-3}$ M, 10^{-1} M; $5 \cdot 10^{-1}$; 1 M; 1,5 M dan 2 M dan berturut-turut ditambahkan 1 mL amilum 1 % dan konsentrasi optimum oksidator. Larutan dikocok sampai homogen, diukur absorbansi pada waktu optimum dan panjang gelombang maksimum.
- Penentuan pengaruh konsentrasi amilum.** Ke dalam 6 buah labu takar 10 mL dimasukkan masing-masing 1 mL I⁻ 100 ppm, kemudian ditambahkan dengan 0,5 mL konsentrasi H_2SO_4 optimum, 1 mL larutan amilum dengan variasi konsentrasi 0,01 %; 0,25 %; 0,5 %; 1%; 1,5%; 2 %, dan masing-masing ditambahkan 1 mL konsentrasi optimum H_2O_2 , dan ditandabatkan dengan aquadem. Larutan dikocok sampai homogen dan diukur absorbansi pada waktu optimum dan panjang gelombang maksimum.
- Penentuan kisaran konsentrasi iodida dan pembuatan kurva standar.** Penentuan kisaran konsentrasi iodida (I⁻) dilakukan dengan menggunakan semua kondisi optimum yang telah diperoleh pada tahapan optimasi sebelumnya. Larutan I⁻ 100 ppm diambil sebanyak 0 mL; 0,05 mL; 0,1 mL; 0,5 mL; 1 mL; 2 mL; 3 mL; 4 mL; 5 mL; 6 mL; 7 mL dan dimasukkan ke dalam labu takar 10 mL. Masing-masing labu takar ditambahkan dengan 0,5 mL konsentrasi optimum H_2SO_4 , 1 mL konsentrasi optimum amilum dan 1 mL konsentrasi optimum H_2O_2 . Larutan dikocok sampai homogen dan diukur absorbansi pada waktu optimum dan panjang gelombang maksimum.
- Penentuan pengaruh ion pengganggu.** Larutan I⁻ 100 ppm dipipet 1 mL dan dimasukkan ke dalam masing-masing 7 buah labu takar 10 mL. Kemudian masing-masing ditambahkan larutan Br⁻, Cl⁻ dan SCN⁻ masing-masing dengan variasi konsentrasi 0 ppm; 5 ppm; 10 ppm; 50

ppm; 100 ppm; 200 ppm; 300 ppm. Ke dalam setiap labu ukur berturut-turut ditambahkan dengan konsentrasi optimum H_2SO_4 , konsentrasi optimum amilum, dan konsentrasi optimum H_2O_2 . Larutan dikocok sampai homogen dan diukur absorbansi pada waktu optimum dan panjang gelombang maksimum.

- Penentuan Limit Deteksi.** Penentuan limit deteksi metode dilakukan dengan cara sebagai berikut: ke dalam 10 buah labu ukur 10 mL, dimasukkan 0,5 mL konsentrasi optimum H_2SO_4 , 1 mL konsentrasi optimum amilum dan 1 mL H_2O_2 konsentrasi optimum. Kemudian ditandabatkan dengan aquadem, dan diukur absorbansi pada waktu optimum dan panjang gelombang maksimum.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penentuan panjang gelombang maksimum. Penentuan panjang gelombang maksimum menggunakan 3 jenis konsentrasi iodium (I_2) yaitu: 20 ppm, 30 ppm, 40 ppm dan direaksikan langsung dengan amilum 0,1 % tanpa melalui proses oksidasi. Senyawa kompleks I_2 -amilum berwarna biru yang terbentuk dilakukan *scanning* absorbansi pada panjang gelombang 400-750 nm.



Gambar 1. Spektrum senyawa kompleks I_2 -amilum

Spektrum senyawa I_2 -amilum yang ditunjukkan pada Gambar 1. memperlihatkan bahwa semakin tinggi konsentrasi I_2 maka absorbansi semakin meningkat dan menyerap panjang gelombang maksimum pada 611 nm

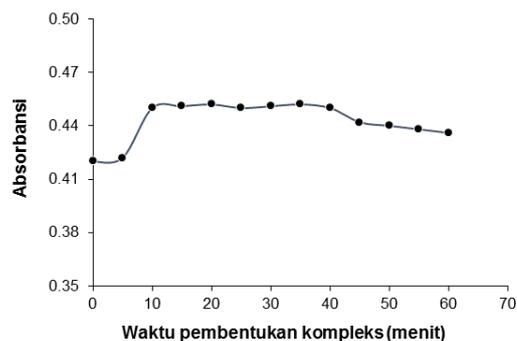
yang merupakan nilai serapan tertinggi. Panjang gelombang maksimum ini selanjutnya digunakan selama pengukuran.

Waktu pembentukan kompleks I_2 -amilum dan waktu oksidasi iodida (menggunakan oksidator). Untuk mengetahui waktu pembentukan kompleks maka larutan I_2 langsung direaksikan dengan amilum 0,1% dan diukur absorbansinya selama 60 menit. Pada Gambar 2. menunjukkan bahwa pembentukan kompleks I_2 -amilum terjadi selama 10 menit dan absorbansi mulai stabil pada menit ke-10 sampai menit ke-40, dimana telah terjadi kesetimbangan reaksi yaitu semua I_2 telah membentuk kompleks dengan amilum. Pembentukan kompleks I_2 -amilum juga bergantung pada temperatur [9], semakin tinggi temperatur maka kompleks tidak stabil, pada menit ke-40 terjadi sedikit penurunan absorbansi, hal ini diduga terjadi sedikit kenaikan suhu.

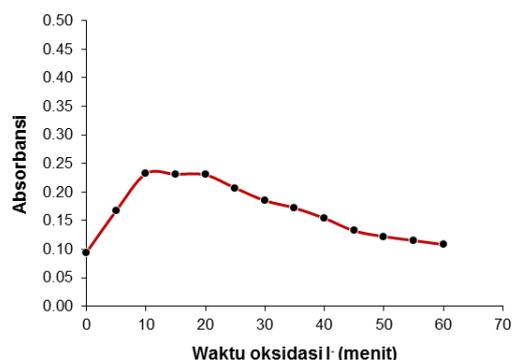
Pada proses oksidasi I^- menjadi I_2 menggunakan oksidator H_2O_2 membutuhkan waktu 10 menit dan absorbansi mulai stabil pada menit ke-10 sampai menit ke-20, dimana semua I^- sudah teroksidasi menjadi I_2 . Pada menit ke-20 mulai terjadi penurunan absorbansi sampai menit ke-60 seperti disajikan pada Gambar 3. Kinetika oksidasi iodium oleh hidrogen peroksida merupakan bagian dari reaksi Bray-Liebhafsky. Laju reaksi melewati maksimum ketika konsentrasi hidrogen peroksida meningkat. Pada konsentrasi hidrogen peroksida rendah maka orde reaksi terhadap I_2 adalah orde 1. Sedangkan pada konsentrasi hidrogen peroksida yang tinggi maka orde reaksi semakin meningkat [10].

Reaksi antara hidrogen peroksida dan iodida bergantung pada komposisi larutan, terutama kondisi keasaman yang tinggi maka I_2 yang terbentuk mengalami hidrolisis menjadi asam hipiodo (HIO) [11] sehingga absorbansi kompleks I_2 -amilum semakin menurun karena semakin banyak I_2 yang terhidrolisis dan tidak membentuk kompleks dengan amilum. Optimasi waktu oksidasi ternyata hasilnya relatif sama dengan waktu pembentukan kompleks I_2 -amilum yaitu selama 10 menit dan merupakan gabungan antara waktu oksidasi iodida dan waktu pembentukan kompleks I_2 -amilum. Sehingga waktu pengukuran dalam penentuan iodida dilakukan pada menit ke-10

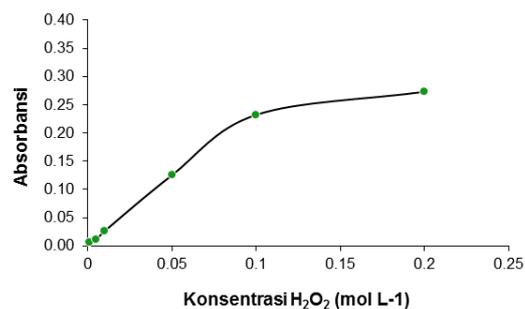
setelah penambahan oksidator.



Gambar 2. Pengaruh waktu pada pembentukan kompleks I_2 -amilum.



Gambar 3. Pengaruh waktu oksidasi pada pembentukan kompleks I_2 -amilum.



Gambar 4. Pengaruh konsentrasi H_2O_2 pada pembentukan kompleks I_2 -amilum.

Pengaruh konsentrasi H_2O_2 (oksidator).

Pengaruh konsentrasi oksidator dilakukan dengan variasi konsentrasi H_2O_2 sehingga diperoleh konsentrasi optimum. Pada Gambar 4 menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi H_2O_2 maka absorbansi kompleks I_2 -amilum semakin meningkat. Konsentrasi H_2O_2 bergantung pada kondisi keasaman dan konsentrasi I^- . Namun pada kondisi ini, konsentrasi H_2SO_4 dan konsentrasi I^- dibuat tetap. Kecepatan reaksi bertambah ketika

konsentrasi H₂O₂ semakin besar. Pada konsentrasi H₂O₂ yang melebihi stoikiometri maka terjadi dekomposisi H₂O₂ menghasilkan H₂O dan O₂ sehingga terjadi proses oksidasi lebih lanjut oleh oksigen sehingga belum mencapai kondisi yang stabil [10]. Apabila konsentrasi H₂SO₄ diturunkan, kemungkinan akan diperoleh kondisi yang stabil [11].

Pada penambahan H₂O₂ 5.10⁻³-5.10⁻¹ M, absorbansi meningkat secara signifikan tetapi pada penambahan H₂O₂ 10⁻¹-10⁻² M memberikan absorbansi yang tidak berbeda nyata atau relatif stabil sehingga H₂O₂ 10⁻¹ M digunakan sebagai konsentrasi optimum pada tahap optimasi selanjutnya.

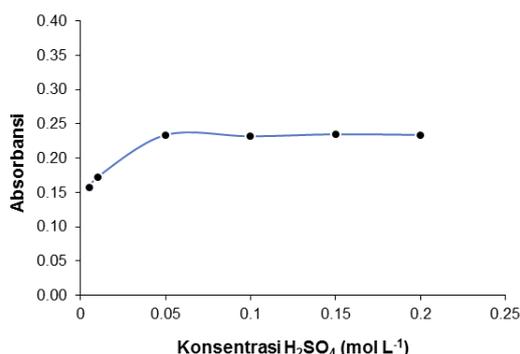
Pengaruh konsentrasi H₂SO₄. Pengaruh konsentrasi H₂SO₄ diamati untuk mengetahui konsentrasi optimum asam sulfat karena pembentukan kompleks I₂-amilum terjadi suasana asam. Konsentrasi H₂SO₄ divariasi menjadi 2,5.10⁻⁴; 2,5.10⁻³; 2,5.10⁻²; 5.10⁻²; 7,5.10⁻²; dan 10⁻¹ M.

Pada penambahan konsentrasi H₂SO₄ 2,5.10⁻⁴ M dan 2,5.10⁻³ M (pH 2,3-3,3) terjadi peningkatan absorbansi kompleks I₂-amilum. Namun pada penambahan konsentrasi H₂SO₄ 5.10⁻² - 10⁻¹ M (pH 0,69-2,0) memberikan absorbansi yang relatif stabil seperti disajikan pada Gambar 5. Semakin tinggi konsentrasi H₂SO₄ (pH<) maka pembentukan kompleks I₂-amilum semakin stabil. Kecenderungan ini terjadi karena iodium memiliki spesi pada berbagai pH yaitu I₂, I⁻, IO₃⁻, HIO dan pembentukan I₂ melimpah dan stabil pada pH 0-2. Iodium akan mulai terdekomposisi pada pH > 2 [12]. Oleh karena itu digunakan H₂SO₄ 5.10⁻² M yang menghasilkan pH larutan 0-2.

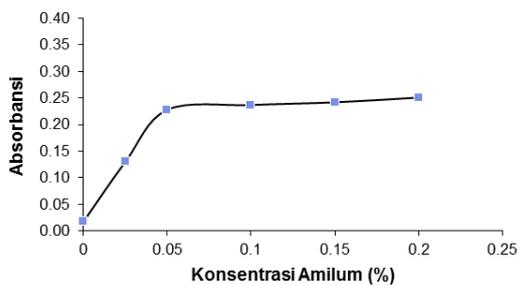
Pengaruh konsentrasi amilum. Pengaruh konsentrasi amilum dilakukan untuk mengetahui konsentrasi amilum yang memberikan absorbansi optimum pada pembentukan kompleks I₂-amilum. Konsentrasi amilum divariasi menjadi 0,001; 0,025; 0,05; 0,1; 0,15; dan 0,2%.

Pada penambahan amilum dengan konsentrasi 0,001% dan 0,025 % terjadi peningkatan absorbansi kompleks I₂-amilum, namun pada konsentrasi 0,05 - 0,2% memberikan absorbansi yang relatif sama. Penyerapan radiasi pada kompleks I₂-amilum bergantung pada temperatur, semakin tinggi

temperatur maka warna kompleks I₂-amilum bertahan selama 10 menit, sehingga temperatur dipertahankan pada 25 °C [9]. Intensitas warna kompleks I₂-amilum juga bergantung pada panjang rantai amilosa atau jumlah untaian heliks, semakin panjang rantai amilosa maka derajat polimerisasi (DP) semakin besar pula [13]. Amilum yang digunakan memiliki derajat polimerisasi >40 DP dan memberikan warna biru ketika membentuk kompleks I₂-amilum [9]. Dengan demikian penambahan amilum 0,05-0,2% ternyata sudah cukup untuk membentuk kompleks dengan I₂ sehingga digunakan amilum 0,2% yang memberikan absorbansi tertinggi.



Gambar 5. Konsentrasi optimum asam sulfat pada pembentukan kompleks I₂-amilum



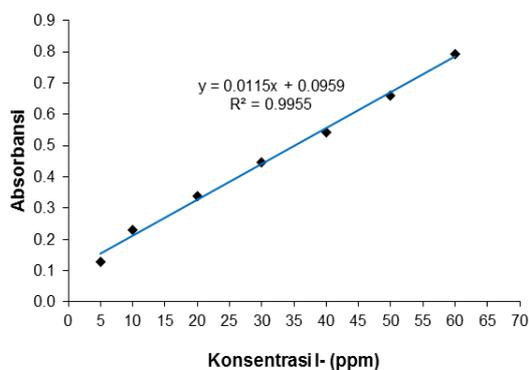
Gambar 6. Konsentrasi optimum amilum pada kompleks I₂-amilum

Penentuan linieritas pengukuran.

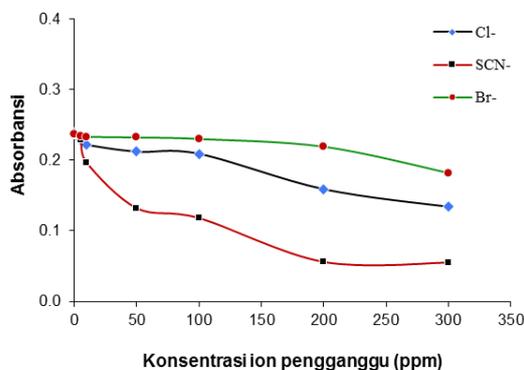
Linieritas merupakan kemampuan metode analisis yang memberikan respon yang secara langsung, proporsional terhadap konsentrasi analit [14]. Penentuan konsentrasi iodida yang masih memenuhi hukum Lambert-Beer dilakukan dengan membuat kurva antara konsentrasi iodida dengan absorbansi dan hasilnya disajikan pada Gambar 7.

Pada konsentrasi iodida 5 ppm sampai dengan konsentrasi 60 ppm masih memenuhi

hukum Lambert-Beer yang ditunjukkan dengan linearitas kurva, sedangkan pada konsentrasi iodida 70 ppm kurva sudah membelok. Hal ini menunjukkan bahwa sampai konsentrasi 60 ppm terdapat korelasi linier antara konsentrasi iodida dengan absorbansi yang ditunjukkan dengan nilai R²= 0,9955. Metode yang baik memiliki linieritas dengan nilai R yang semakin mendekati ±1 [15].



Gambar 7. Kurva standard iodida pada kondisi optimum



Gambar 8. Pengaruh ion asing Br⁻, Cl⁻, dan SCN⁻ pada pembentukan kompleks I₂-amilum

Pengaruh ion pengganggu pada pembentukan kompleks I₂-amilum. Pengaruh ion pengganggu yang diamati adalah ion bromida (Br⁻), ion klorida (Cl⁻) dan ion tiosianat (SCN⁻). Ion bromida pada konsentrasi 5 ppm sampai 100 ppm belum memberikan pengaruh pada penentuan iodida walaupun terjadi sedikit penurunan absorbansi kompleks I₂-amilum yang disajikan pada Gambar 8. Namun pada konsentrasi 200 - 300 ppm Br⁻ mempengaruhi penentuan iodida, dimana pada konsentrasi ini terlihat adanya penurunan absorbansi kompleks I₂-amilum. Ion klorida mempengaruhi penentuan iodida pada konsentrasi di atas 100 ppm. Semakin tinggi konsentrasi ion klorida

yang ditambahkan maka serapan kompleks I₂-amilum semakin menurun.

Sedangkan ion tiosianat, pada penambahan konsentrasi SCN⁻ 10 ppm sudah terjadi penurunan absorbansi kompleks I₂-amilum. Semakin tinggi konsentrasi SCN⁻ maka serapan kompleks I₂-amilum semakin menurun. Kecenderungan penurunan absorbansi kompleks I₂-amilum untuk pengaruh ion Cl⁻, Br⁻ dan SCN⁻ disebabkan karena H₂O₂ yang ditambahkan tidak cukup untuk mengoksidasi semua iodida [16], karena sebagian digunakan untuk mengoksidasi Br⁻, Cl⁻, dan SCN⁻ sehingga tidak semua I⁻ teroksidasi menjadi I₂ yang akan membentuk kompleks dengan amilum. Kecenderungan ini juga dilihat berdasarkan harga potensial reduksi standar (E^o) yang semakin kecil dimana E^o Cl⁻ > Br⁻ > SCN⁻ sehingga SCN⁻ lebih mudah mengalami oksidasi [9].

Aplikasi. Metode yang dikembangkan telah digunakan untuk penentuan iodida dalam sampel sintetis dan sampel urin dengan menggunakan kondisi optimum dan diperoleh hasil seperti disajikan pada Tabel 1 dan Tabel 2.

Tabel 1. Penentuan iodida pada sampel sintetis

No	Iodida yang ditambahkan (mg/L)	Iodida yang terukur (mg/L)	% Recovery
1	6	5,77±0,09	96,17
2	10	9,41±0,10	94,10
3	12	11,43±0,18	95,25

Tabel 2. Penentuan iodida dalam sampel urin

No	Iodida yang ditambahkan (mg/L)	Iodida yang terukur (mg/L)	% Recovery
1	5,85	5,03	86,01
2	9,58	7,70	80,38
3	11,64	9,76	83,85

Metode ini memberikan hasil yang baik untuk sampel sintetis dengan *recovery* mendekati 100% dan untuk sampel urin diperoleh % *recovery* sedikit lebih rendah karena adanya ion pengganggu selain Br⁻, Cl⁻ dan SCN⁻ yang mengganggu proses analisis.

KESIMPULAN

Metode penentuan iodida secara

spektrofotometri menggunakan oksidator H₂O₂ dapat digunakan untuk menentukan iodida dengan kondisi optimum: waktu pengukuran pada menit ke-10, H₂SO₄ 5.10⁻² M, amilum 0,2 %, H₂O₂ 10⁻¹ M dan dapat digunakan untuk mengukur kadar iodida 5-60 ppm dengan limit deteksi 0,62 mg L⁻¹ dan limit kuantisasi 2,09 mg L⁻¹. Metode ini tidak diganggu oleh Cl⁻ dan Br⁻ sampai konsentrasi 100 ppm, namun pada konsentrasi yang lebih tinggi dapat mengganggu. Adanya SCN⁻ pada konsentrasi rendah yaitu 10 ppm sudah mengganggu penentuan iodida. Metode ini dapat digunakan untuk mendeteksi iodida pada penderita hipertiroid atau pada sampel lain dengan konsentrasi iodida >5 ppm, misalnya tablet KI.

Pada penentuan iodida dalam sampel urin, perlu dilakukan pemisahan ion tiosianat (SCN⁻) terlebih dahulu karena pada konsentrasi yang sama dengan I⁻ (10 ppm) sudah mengganggu analisis. Perlu dilakukan penelitian lanjutan untuk perlakuan awal (*pretreatment samples*) sampel urin dan perlu dilakukan kontrol suhu saat analisis menggunakan metode I₂-amilum.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Zava T.T., Kapur S., Zava D.T. (2013). Iodine and creatinine testing in urine dried on filter paper, *Analytica Chimica Acta*: **764**: 64.
- [2] Anderson, M., Benoist de Bruno., Rogers, L. (2010). Epidemiology of iodine deficiency: Salt iodisation and iodine status, *Best Practise and Research Clinical Endocrinology and Metabolism*: **24**: 3.
- [3] WHO, UNICEF, ICCIDD (2007), *Assessment of iodine deficiency disorders and monitoring their elimination; A guide for programme managers, third ed.*, WHO publications, Geneva.
- [4] Mina, Ashraf., Favaloro, Emmanuel., Koutts, Jerry. (2011). A robust method for testing urinary iodine using a microtitre robotic system, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*: **25**: 215.
- [5] WHO/UNICEF/ICCIDD. (2012). FAQs about iodine nutrition, Diakses dari <http://www.iccidd.org/pages/iodinedeficiency/faqs.php> (30 Januari 2014).
- [6] Jooste L.P., Strydom E. (2010). Method for determination of iodine in urine and salt, *Best Practice and Research Clinical Endocrinology and Metabolism*: **24**(1):82.
- [7] Iswani, S., Yusuf Syah. (1996). Pengujian kadar iodium total dalam urin dengan metode destruksi basah dan destruksi kering, *Berkala Ilmu Kedokteran* **28**(1): 19-26.
- [8] Tolvanen, P.A. (2013). Development of an environmentally friendly method of starch oxidation by hydrogen peroxide and a complex water-soluble iron catalyst, *Painosalama Oy-Turku, Finland*: 13-19.
- [9] Haris, C. Daniel. (1995). *Quantitative chemical analysis 4th edition*, W.H Freeman Company, New York
- [10] H.A Liebhafsky (1931), Reactions involving hydrogen peroxide, iodine and iodate ion. iv. the oxidation of iodine to iodate ion by hydrogen peroxide. *J. Am. Chem. Soc.*: **53**: 2074-2090.
- [11] Schmitz, Guy. (2001). The oxidation of iodine to iodate by hydrogen peroxide, *Phys. Chem. Chem Phys*: **3**: 4741-4746.
- [12] Bichsel, Yves. (2000). Behavior of iodine species in oxidative processes during drinking water treatment, Diss. ETH, No. 13429.
- [13] Rendleman A. J. (2004), The reaction of starch with iodine vapor. determination of iodide-ion content of starch-iodine complexes, *Carbohydrate Polymers*: **51**: 191-202.
- [14] Behera S., Ghanty S., Ahmad F., Santra S., Banerjee S. (2012), UV-Visible spectrophotometric method development and validation of assay of paracetamol tablet formulation, *J Anal Bioanal Techniques*: **3**:6.
- [15] Ravichandran J., Shalini S., Sundram K.M. (2010). Validation of analytical methods-strategies & importance, *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*: **2**: 1822.
- [16] Hua-Bin Li., Feng Chen., Xiang-Rong Xu. (2004). Determination of iodide in seawater and urine by size exclusion chromatography with iodine-starch complex, *Journal of Chromatography A*: **918**: 335-339.