



HAND-OUT MATAKULIAH
KIMIA ANALITIK

WAHIDAH MAHANANI RAHAYU, S.T.P., M.Sc.
PROGRAM STUDI TEKNOLOGI PANGAN
UNIVERSITAS AHMAD DAHLAN

KIMIA ANALITIK: ANALISIS GRAVIMETRI

Wahidah Mahanani R., S.T.P., M.Sc.

Teknologi Pangan
UAD



ANALISIS GRAVIMETRI

- Gravimetri merupakan metode yang sudah dikenal sejak abad ke-16. Analisis Gravimetrik merupakan salah satu divisi dari kimia analitik.
- Gravimetri adalah penentuan kadar unsur ataupun spesi kimia dengan cara mengukur berat hasil reaksi kimia tidak larut yang diketahui dengan pasti.
- Hasil reaksi yang tidak larut bisa berupa gas yang berasal dari suatu larutan atau residu padat yang tidak menguap, baik berasal dari penguapan pada suhu rendah maupun dari pemijaran pada suhu tinggi.
- Pada umumnya yang dimaksud senyawa tidak larut adalah endapan yang terbentuk di dalam suatu larutan dalam air.



ANALISIS GRAVIMETRI

- Tahap awal analisis gravimetri adalah pemisahan komponen yang ingin diketahui dari komponen-komponen lain yang terdapat dalam suatu sampel kemudian dilakukan pengendapan.
- Pengukuran dalam metode gravimetri adalah dengan penimbangan, sedangkan banyaknya komponen yang dianalisis ditentukan dari hubungan antara berat sampel yang hendak dianalisis, massa atom relatif, massa molekul relatif dan berat endapan hasil reaksi.



ANALISIS GRAVIMETRI

- Suatu analisis gravimetri dilakukan apabila kadar analit yang terdapat dalam sampel **relatif besar** sehingga dapat diendapkan dan ditimbang.
- Apabila kadar analit dalam sampel hanya berupa unsur pelarut, maka metode gravimetri tidak mendapat hasil yang teliti. Sampel yang dapat dianalisis dengan metode gravimetri dapat berupa sampel padat maupun sampel cair.



METODE GRAVIMETRI

1. Cara penguapan
2. Cara pengendapan
3. Cara elektrolisis



1. Penguapan

Metode penguapan digunakan untuk menetapkan komponen-komponen dari **senyawa yang relatif mudah menguap**.

Dalam metode ini, dapat dilakukan dengan cara pemanasan dalam gas tertentu atau penambahan suatu pereaksi tertentu sehingga komponen yang tidak diinginkan mudah menguap atau penambahan suatu pereaksi tertentu sehingga komponen yang diinginkan tidak mudah menguap.



1. Penguapan

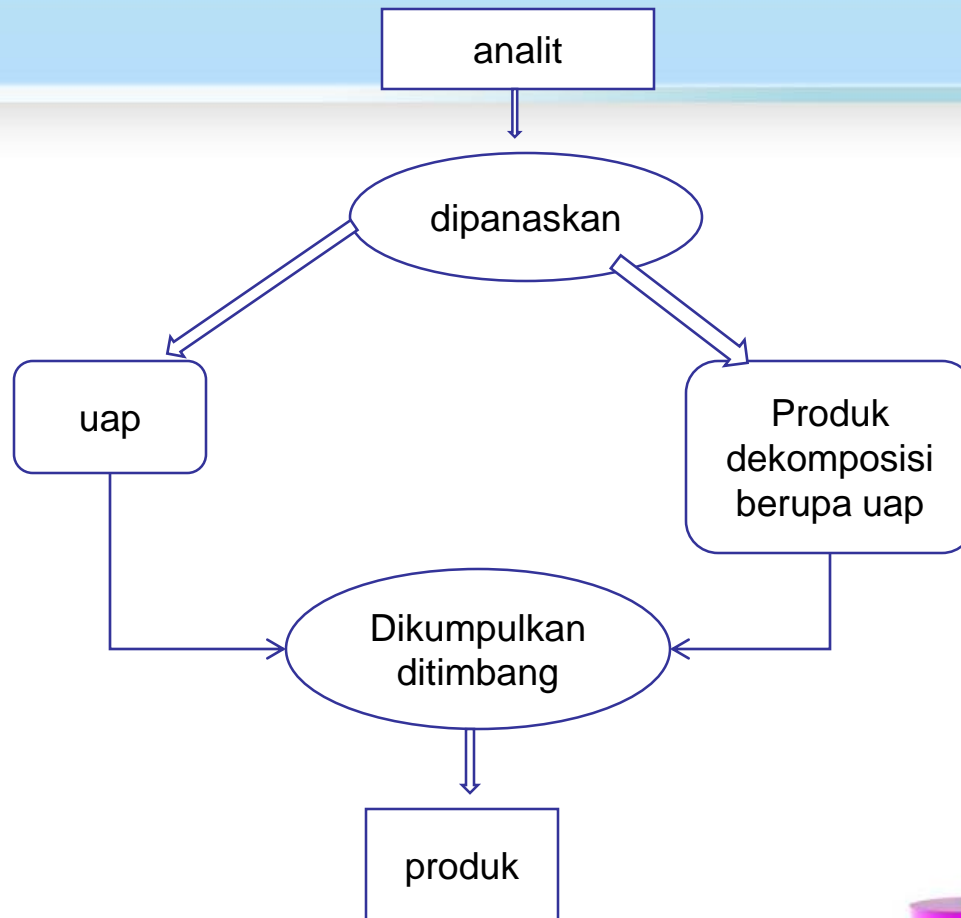
Metode penguapan ini dapat digunakan untuk menentukan kadar air (hidrat) dalam suatu senyawa atau kadar air dalam suatu sampel basah.

Berat sampel sebelum dipanaskan = berat senyawa + berat air kristal yang menguap.

Pemanasan untuk menguapkan air kristal adalah 110-130 °C, garam-garam anorganik banyak yang bersifat higroskopis sehingga dapat ditentukan kadar hidrat/air yang terikat sebagai air kristal.



2. Penguapan:



Penentuan tidak langsung :
dihitung sebagai kehilangan berat ↔ berat produk.

2. Pengendapan

Suatu sampel yang akan ditentukan seara gravimetri mula-mula ditimbang secara kuantitatif, dilarutkan dalam pelarut tertentu kemudian diendapkan kembali dengan reagen tertentu.

Senyawa yang dihasilkan harus memenuhi sarat yaitu memiliki **kelarutan sangat kecil** sehingga bisa mengendap kembali dan dapat dianalisis dengan cara menimbang.

Endapan yang terbentuk harus berukuran lebih besar dari pada pori-pori alat penyaring (kertas saring), kemudian endapan tersebut dicuci dengan larutan elektrolit yang mengandung ion sejenis dengan ion endapan.



2. Pengendapan

Hal ini dilakukan untuk melarutkan pengotor yang terdapat dipermukaan endapan dan memaksimalkan endapan.

Endapan yang terbentuk dikeringkan pada suhu 100-130 °C atau dipijarkan sampai suhu 800 derajat celcius tergantung suhu dekomposisi dari analit.

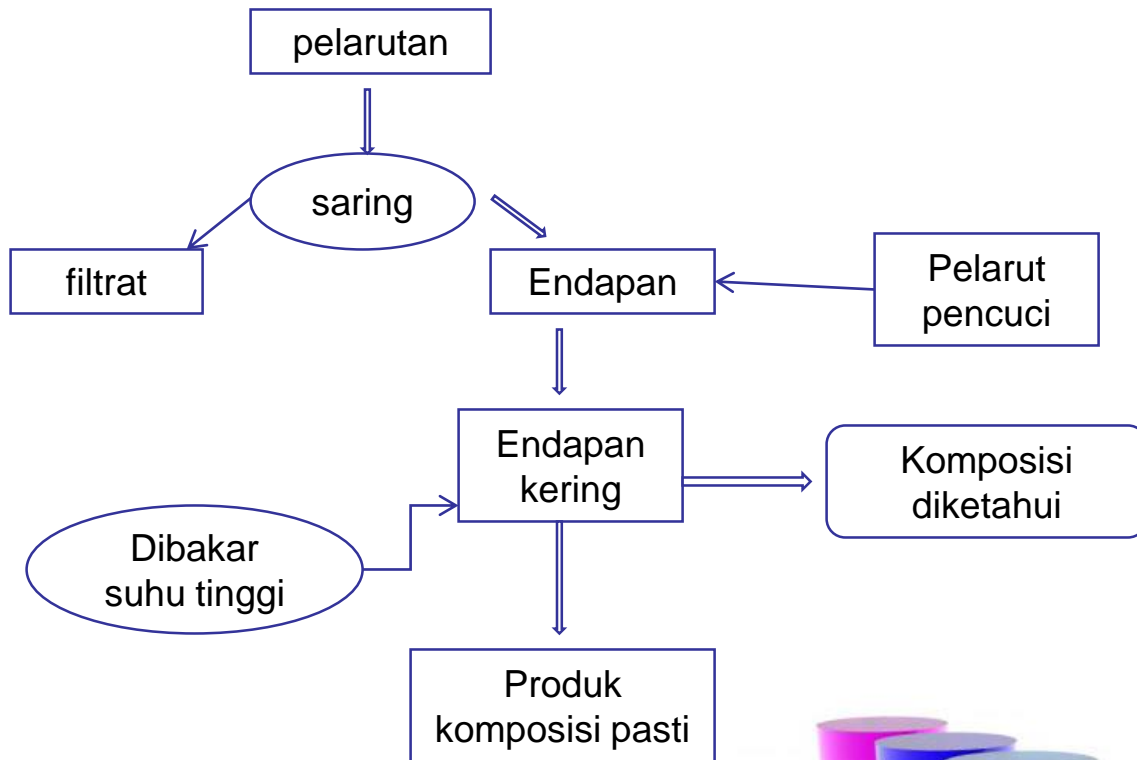
Penambahan reagen dilakukan secara berlebihan untuk memperkecil kelarutan produk yang diinginkan.



Tahapan analisis gravimetri

- a) Pelarutan sampel (untuk sampel padat).
- b) Pembentukan endapan dengan menambahkan pereaksi pengendap secara berlebih agar semua unsur/senyawa diendapkan oleh pereaksi. Pengendapan dilakukan pada suhu tertentu dan pH tertentu yang merupakan kondisi optimum reaksi pengendapan. Tahap ini merupakan tahap paling penting.
- c) Penyaringan endapan.
- d) Pencucian endapan, dengan cara menyiram endapan di dalam penyaring dengan larutan tertentu.
- e) Pengeringan endapan sampai mencapai berat konstan.
- f) Penimbangan endapan.
- g) Perhitungan.





Sifat endapan

- Dalam Gravimetri, endapan yang diinginkan :
 - Ukuran partikel besar (mudah disaring, dicuci, pengotor sedikit)
- Reagen pengendap → reaksi spesifik untuk analit jadi endapan:
 - ✓ Kelarutan endapan sangat rendah
 - ✓ Mudah dicuci, disaring, murni/bebas kontaminan
 - ✓ Komposisi endapan diketahui
- *Faktor yang menentukan ukuran endapan:*
 - Komposisi kimia endapan
 - Komposisi pembentukan endapan, bisa dikontrol melalui :
 - ✓ Kelarutan endapan dalam media pembentukan endapan
 - ✓ Suhu
 - ✓ Konsentrasi reaktan



- Konsep Von Weimarn:

$$\text{Keadaan lewat jenuh relatif} = (Q-S) / S$$

Q = konsentrasi zat pada saat pencampuran

S = kelarutan pada saat setimbang

Jika : $(Q-S)/S$ besar \rightarrow endapan koloid

$(Q-S)/S$ kecil \rightarrow endapan kristal

Langkah –langkah pembentukan endapan:

1. Pembentukan inti

2. Pertumbuhan inti

Jika kecepatan pembentukan inti $>$ pertumbuhan inti
 \rightarrow koloid

Jika kecepatan pembentukan inti $<$ pertumbuhan inti
 \rightarrow kristal



Hubungan kedua faktor tsb dengan $(Q-S)/S$ adalah:

- Hubungan antara pembentukan inti akan bertambah besar secara eksponensial dengan bertambahnya $(Q-S)/S$
- Hubungan antara pertumbuhan inti adalah linier dengan $(Q-S)/S$ artinya bila:

$(Q-S)/S \gg 1$, pembentukan inti dominan \rightarrow endapan halus, koloid

$(Q-S)/S \ll 1$, pertumbuhan inti dominan \rightarrow endapan kasar, kristal

Dalam percobaan, maka kondisi yang diatur adalah:

- ✓ $(Q-S)/S \ll 1$, maka $Q < S$: larutan encer & penambahan dilakukan perlahan-lahan.

$S > Q$; dipanaskan, diasamkan ($S > Q$, zat pengotor larut)

- $\text{Al}(\text{OH})_3$ dan $\text{Zn}(\text{OH})_2$ dan sulfida dari logam berat biasanya menghasilkan endapan koloid → karena kelarutannya sangat rendah

Macam-macam endapan

➤ Endapan Koloid

bersifat stabil, karena permukaannya bermuatan.

- Koagulasi /agglomerasi → disaring → koloid harus dibuat tidak stabil.
- Kestabilan koloid disebabkan oleh :
 - Ion ion yang diadsorbsi oleh koloid
 - Muatan dari koloid dan jenisnya.



- Pembentukan endapan AgCl dari reaksi AgNO₃ dengan NaCl
- Menambah Cl⁻ dalam Ag⁺ :
- $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{AgCl(s)}$
- Ag⁺ berlebih → endapan muatan positif karena endapan AgCl(s) menyerap Ag⁺
- bila ditambah Cl⁻ sampai ekuivalen (terjadi koagulasi) → terjadi penetralan muatan → muatan endapan paling kecil → terbentuk koagulasi
- Cl⁻ ditambah berlebih → terbentuk lagi endapan koloid yang bermuatan negatif

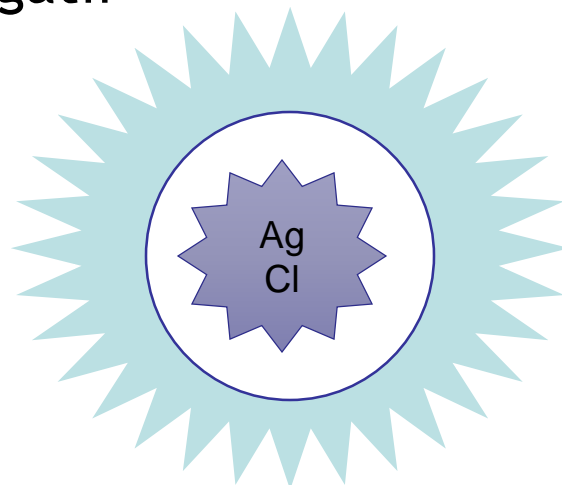
H⁺

Na⁺

H⁺

Na⁺

H⁺



H⁺

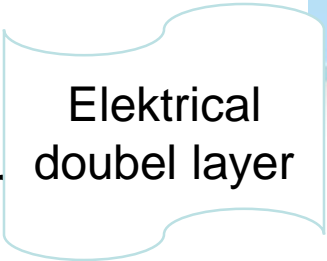
Na⁺

H⁺

Na⁺

H⁺

- Adsorpsi ion > dengan naiknya konsentrasi ion yg diadsorp → mencapai keadaan jenuh.
- Ion-ion Cl^- yang diserap → lapisan primer
- Ion-ion Na^+ → counter ion → lapisan sekunder



Elektrical double layer

“Koagulasi”

- Bila terjadi, maka dilakukan :
 - pemanasan → Σ ion yg diserap/ partikel <
 - penambahan konsentrasi elektrolit (penetralan muatan) → lebih efektif

“Peptisasi”

Koloid yang mengkoagulasi → kembali ke keadaan terdispersi.

Terjadi akibat pencucian dg air murni → elektrolit ikut hilang

- Pencegahannya: pencucian endapan dengan menambah elektrolit yg mudah menguap
misalnya ditambah HNO_3 → diharapkan waktu pencucian, pengotor hilang & dan waktu endapan dipanaskan, elektrolitnya menguap.

Kondisi percobaan:

- ✓ Diendapkan dlm keadaan panas, aduk lalu ditambah elektrolit → koagulasi
- ✓ Biarkan endapan kontak dg larutan induk (± 1 jam) → digestion/endapan dicerna → karena air yg terikat lemah pada endapan keluar → endapan lebih mampat → endapan mudah disaring.
- ✓ Sasaran digestion → memperbesar ukuran endapan
- ✓ Cuci endapan dg larutan elektrolit yg mudah menguap

- Endapan kristal
- ✓ Lebih mudah disaring & dimurnikan
- ✓ Dilakukan proses digestion → endapan lebih murni dan kasar

“kopresipitasi”

- ✓ Senyawa yg seharusnya larut tapi ikut mengendap

- ✓ Jenisnya:

- Adsorpsi permukaan

- Pembentukan kristal campur

- Oklusi

- Terperangkap secara mekanis

Keseimbangan padat larutan

Kecepatan pertumbuhan kristal terlalu cepat



2. Elektrolisis

Metode elektrolisis dilakukan dengan cara mereduksi ion-ion logam terlarut menjadi endapan logam.

Ion-ion logam berada dalam bentuk kation apabila dialiri dengan arus listrik dengan besar tertentu dalam waktu tertentu → terjadi reaksi reduksi menjadi logam dengan bilangan oksidasi 0.

Endapan yang terbentuk selanjutnya dapat ditentukan berdasarkan beratnya, misalnya mengendapkan tembaga terlarut dalam suatu sampel cair dengan cara mereduksi.

Cara elektrolisis ini dapat diberlakukan pada sampel yang diduga mengandung kadar logam terlarut cukup besar seperti air limbah.



Kopresipitasi dan kemurnian endapan

- Zat-zat yang normalnya mudah larut dapat diturunkan selama pengendapan zat yang diinginkan dengan suatu proses yang disebut kopresipitasi.
- Misalnya: bila asam sulfat ditambahkan ke larutan barium klorida yang mengandung sejumlah kecil ion nitrat, endapan barium sulfat yang diperoleh mengandung barium nitrat. Maka dikatakan bahwa nitrat tersebut terkopresipitasi oleh sulfat.



MEMINIMALKAN KOPRESIPITASI

1. metode penambahan dari kedua reagen.

Jika diketahui bahwa baik sampel maupun endapan mengandung suatu ion yang mengotori, larutan yang mengandung ion ini dapat ditambahkan ke larutan lain.

2. pencucian.

Pengotor-pengotor yang teradsorpsi dapat dihilangkan dengan mencuci kembali mereka yang terkepong.

3. pencernaan.

Teknik ini bermanfaat bagi endapan kristalin, cukup bermanfaat bagi endapan mirip didih, tapi tidak digunakan bagi endapan yang bersifat gelatin.

4. pengendapan kembali.

Jika zatnya bisa langsung dilarutkan kembali, maka zat tersebut dapat disaring, dilarutkan kembali, dan diendapkan kembali.

5. pemisahan.

Sifat kimiawi pengotor diubah dengan suatu reaksi tertentu sebelum endapan terbentuk.

➤ Adsorpsi permukaan

- Terutama terjadi pada endapan koloid
- Misal AgNO_3 kopresipitasi dengan AgCl

➤ Represipitasi / pengendapan ulang

- endapan dilarutkan lagi setelah disaring → konsentrasi pengotor kecil, diendapkan lagi.

Tujuan untuk memperoleh endapan yg kemurniannya tinggi

➤ Pembentukan kristal campur

- terjadi karena ion pada kristal diganti oleh ion lain yg ukuran & muatannya hampir sama

Contoh : BaSO_4 dikotori PbSO_4 / SrSO_4

CdS dikotori MnS

Makin besar $[\text{pengotor}]/[\text{analit}]$, maka pembentukan kristal campuran makin besar → pengotor harus dipisahkan dulu, caranya?



- Oklusi & terperangkap secara mekanis
 - Oklusi : counter ion yang terjebak dalam kristal yang tumbuh
 - Terperangkap secara mekanis: pertumbuhan beberapa kristal menjadi satu → tetesan larutan terjebak

- Sensitivitas & akurasi Gravimetri, ditentukan oleh
 - ✓ Kelarutan dari endapan. Bila $S >$, saat dicuci akan hilang banyak.
 - ✓ Kopresipitasi, makin banyak kopresipitasi yg terjadi → kesalahan makin besar
 - ✓ Jumlah endapan yg diperoleh --> bila meeaksikan endapan dalam jumlah kecil, maka makin banyak kesalahan (dari penimbangan)
 - ✓ ***Bila konsentrasi analat kurang dari 1% maka jangan menggunakan gravimetri***



- Penggunaan reagen pengendap organik:
 - ✓ α nitroso β naphthol (untuk Co)
 - ✓ Dimethyl glioksim (untuk Ni)
 - ✓ 8-hidroksi quinolin (untuk banyak logam)

keuntungan reagen tersebut:

reagen tsb lebih selektif dan dapat membentuk produk yg tak larut melalui:

- Pembentukan senyawa koordinasi (pembentukan kelat dgn logam), sifatnya non polar (kelarutan dalam air kecil) & sifat pembasahannya dalam air mudah dikeringkan
- Pembentukan ikatan ionik antara logam dan reagen organik



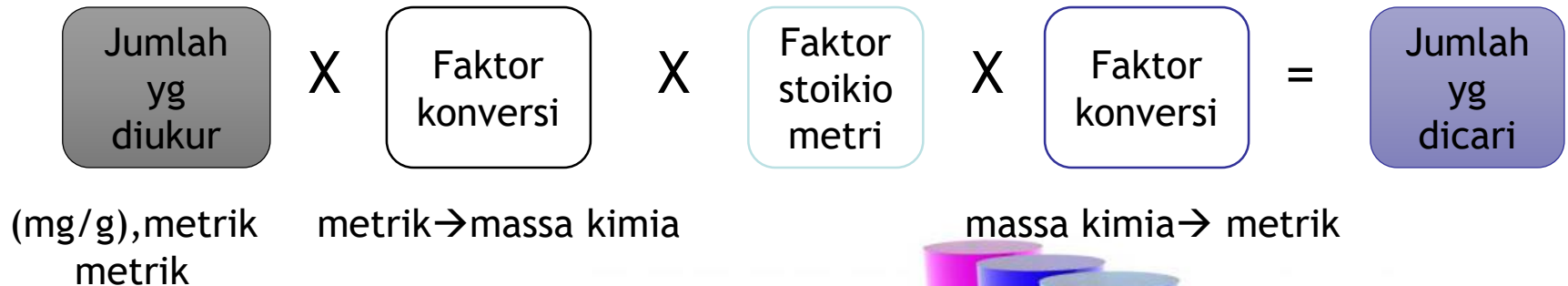
PERHITUNGAN DALAM ANALISIS GRAVIMETRI



Hubungan stoikiometri

Persamaan reaksi yang setara \rightarrow perbandingan koefisien menggambarkan dalam mol antara zat-zat yang bereaksi dengan produk \Rightarrow *perbandingan stoikiometri*

Berat zat yg ditentukan dalam percobaan diubah menjadi spesies lain secara kimia yg ekuivalen dengan zat asal .
Perlu konversi 3 tahap.



Contoh

- Berapa kadar $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ yang diperlukan untuk mengubah 1,0 gram NaI menjadi PbI_2 ?

Jwb: Massa molekul / Mr

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 331,2 g/mol

NaI 149,9 g/mol

Diagram illustrating the calculation steps:

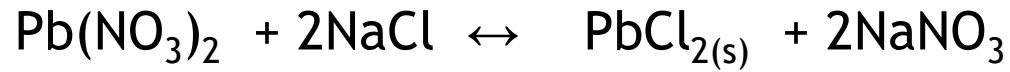
- quantity measured
- conversion to moles
- stoichiometric factor
- convert to grams

$$1.0 \text{ g NaI} \times \frac{1 \text{ mol NaI}}{149.9 \text{ g NaI}} \times \frac{1 \text{ mol Pb}(\text{NO}_3)_2}{2 \text{ mol NaI}} \times \frac{331.2 \text{ g Pb}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Pb}(\text{NO}_3)_2}$$

= 1.1 grams $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Final
result





Berapa kadar $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$?

$$Y \text{ g PbCl}_2 \times \frac{1 \text{ mol PbCl}_2}{\text{Mr PbCl}_2} \times \frac{1 \text{ mol Pb}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol PbCl}_2} \times \text{Mr Pb}(\text{NO}_3)_2 = \text{g Pb}(\text{NO}_3)_2$$

Bila NaCl **yg berlebih yg ditanyakan**, maka yang berbeda adalah faktor stoikiometri menjadi 2/1

Contoh : berapa berat AgCO_3 (Mr 169,9) yg diperlukan untuk mengubah 2,33 g Na_2CO_3 (Mr 106) menjadi Ag_2CO_3 ?

$$2,33 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 \times \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{106 \text{ g/mol Na}_2\text{CO}_3} \times \frac{2 \text{ mol AgNO}_3}{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3} \times \frac{169,9 \text{ g/mol AgNO}_3}{1 \text{ mol AgNO}_3}$$

$$= 7,47 \text{ g AgNO}_3$$

$$\text{Atau : } 2,33 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 \times \frac{2}{1} \times \frac{\text{Mr AgNO}_3}{\text{Mr Na}_2\text{CO}_3}$$

Faktor gravimetri (FG)

Faktor gravimetri

- Untuk menghitung berat analit dari berat endapan sering digunakan **faktor gravimetri** atau faktor kimia
- Faktor gravimetri didefinisikan sebagai jumlah gram analit dalam 1 gram endapan (atau ekuivalennya 1 gram).
- Banyaknya molekul atau atom pada pembilang dan penyebut dalam faktor gravimetri harus ekuivalen.
- Perkalian berat endapan dengan faktor gravimetri memberikan banyaknya gram analit dalam sampel



$$\% \text{ Analit} = \frac{\text{berat analit}}{\text{berat sampel}} \times 100\%$$

$$\text{Faktor gravimetri} = \frac{A_r \text{ atau } M_r \text{ yang dicari}}{M_r \text{ endapan yang ditimbang}}$$

Karena berat analit = berat endapan x faktor gravimetri

Maka

$$\% \text{ analit} = \frac{\text{berat endapan} \times \text{faktor gravimetri}}{\text{berat sampel}} \times 100\%$$



Contoh

- Suatu zat mengandung Cr^{3+} → berapa faktor gravimetrinya?

- BaCrO_4 → $A_r \text{ Cr} = 52$; $M_r = 253,3$

$$\rightarrow \text{faktor gravimetri (f)} = \frac{52}{253,3} = 0,2053$$

1 mg BaCrO_4 mengandung 0,2 mg Cr

- Cr_2O_3 → $M_r = 152$

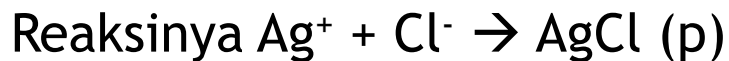
$$\rightarrow f = \frac{104}{152} = 0,6842$$

1 mg Cr_2O_3 mengandung 0,7 mg Cr



CS

- Sebanyak **0,6025** gram sampel garam klorida dilarutkan dalam air dan kloridanya diendapkan dengan menambahkan perak nitrat berlebih. Endapan perak klorida disaring, dicuci, dikeringkan dan ditimbang. Ternyata beratnya **0,7134** gram. Hitunglah persentase klorida dalam sampel.



Penyelesaian

- Faktor gravimetri = $\frac{A_r \text{ Cl}}{M_r \text{ AgCl}} = \frac{35,5}{(107,9 + 35,5)}$
 $= \frac{35,5}{143,4} = 0,25$

$$\begin{aligned} \% \text{ Cl} &= \frac{\text{berat Cl} \times f}{\text{berat sampel}} \times 100\% \\ &= \frac{0,7134 \times 0,25}{0,6025} \times 100\% \\ &= 29,6 \% \end{aligned}$$



CS


- Dalam suatu sampel batuan fosfat seberat 0,5428 gram. Fosfor diendapkan sebagai $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan dipanggang menjadi $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Jika berat endapan pangangan adalah 0,2234 gram, persentase P_2O_5 dalam sampel.

$$\% \text{P}_2\text{O}_5 = \frac{\text{berat endapan} \times \text{faktor gravimetri}}{\text{berat sampel}} \times 100\%$$

$$= \frac{0,2234 \times \left[\frac{A_r \text{P}_2\text{O}_5}{M_r \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} \right]}{0,5428} \times 100\%$$

$$= 26,25\%$$





KUIS KIMIA ANALITIK

1. Jelaskan tiga hal yang harus diperhatikan berkaitan dengan endapan untuk memperoleh keberhasilan pada analisis secara gravimetri! Bobot 15
2. Sebut dan jelaskan 7 tahapan analisis gravimetri! Bobot 35
3. Dilakukan analisis kandungan Mn pada suatu sampel dengan mengubah Mn menjadi Mn_3O_4 . Jika 1,52 g sampel menghasilkan 0,126 g Mn_3O_4 , berapa % Mn_3O_4 dan %Mn dalam sampel?

Ar: Mn = 55; O = 16

Bobot 50

1. Jelaskan metode analisis gravimetri dengan cara pengendapan, penguapan, dan elektrolisis! Bobot 15
2. Jelaskan mengenai kopresipitasi, mengapa harus dicegah dan cara pencegahannya! Bobot 15
3. Berapakah faktor gravimetri dari atom Pt dalam K_2PtCl_6 (Ar K = 39; Pt = 195; Cl = 35,5) dan CaO dalam $CaCO_3$ (Ar Ca = 40; C = 12; O = 16)?
Bobot 20
4. Sebanyak **1,25** gram sampel garam klorida (AgCl) dilarutkan dalam air dan kloridanya diendapkan dengan menambahkan perak nitrat berlebih. Endapan perak klorida disaring, dicuci, dikeringkan. Setelah ditimbang diketahui beratnya **0,7134** gram. Hitunglah persentase klorida (Cl) dalam sampel! (Ar Cl = 35,5; Ag = 107,9)
Bobot 30

KIMIA ANALITIK: ANALISIS VOLUMETRI/TITRIMETRI

Wahidah Mahanani R., S.T.P., M.Sc.

Teknologi Pangan
UAD



ANALISIS TITRIMETRI

- Dasar umum : analisis titrimetri didasarkan pada suatu reaksi kimia sebagai berikut:
 $aA + tT \rightarrow \text{produk}$ [a molekul A bereaksi dng t molekul T]
- Reagensia T yg disebut titran ditambahkan sedikit demi sedikit dari buret, dalam bentuk larutan yg konsentrasinya diketahui.
- Titran ini disebut juga larutan standar yang konsentrasinya dihitung dengan suatu proses standarisasi.
- Penambahan titran T dilakukan sampai jumlahnya setara (ekivalen) dengan A, yang berarti telah dicapai titik ekivalensi dari titrasi tersebut (\rightarrow grek analit = grek titran).

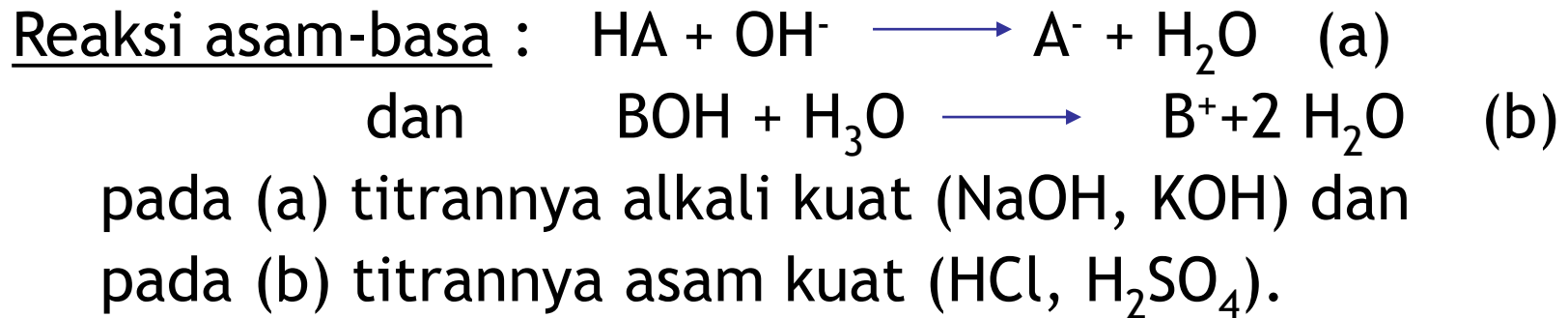


ANALISIS TITRIMETRI

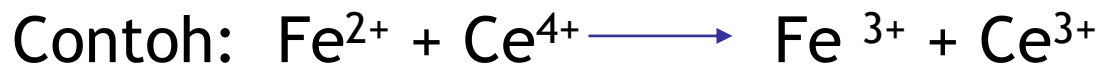
- Kapan titrasi harus dihentikan? → sudah tercapai titik ekuivalen
- Hal ini dapat diketahui dengan menggunakan **zat indikator** yang akan memunculkan warna bila ada kelebihan titran T.
- Saat indikator tepat berubah warna atau muncul warnanya, disebut titik akhir titrasi.
- Karena pembacaan jumlah titran adalah volume-nya metode titrimetri disebut juga metoda volumetri.



REAKSI-REAKSI DALAM ANALISIS TITRIMETRI

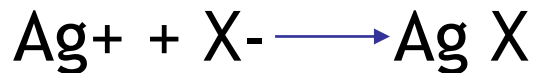


Reaksi oksidasi-reduksi (redoks)



REAKSI-REAKSI DALAM ANALISIS TITRIMETRI

Reaksi pengendapan kation perak dng anion halogen



X = klorida, bromida, iodida, tiosianat (SCN).

Reaksi pembentukan kompleks

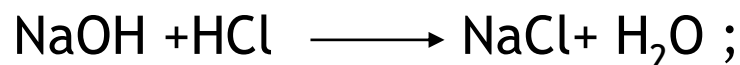


Persyaratan Reaksi yang Digunakan dalam Analisis Titrimetri

1. Reaksi harus berjalan sesuai dengan persamaan reaksi tertentu. Tidak boleh ada reaksi samping
2. Reaksi harus berjalan lengkap sampai titik ekuivalensi. Tetapan keseimbangannya harus sangat besar.
3. Harus ada metode/cara untuk menetapkan tercapainya titik ekuivalensi (dengan indikator atau instrumen/alat).
4. Reaksi harus berlangsung cepat, titik ekuivalensinya dpt dicapai dalam beberapa menit.

Contoh: reaksi yang cocok untuk metoda titrasi :

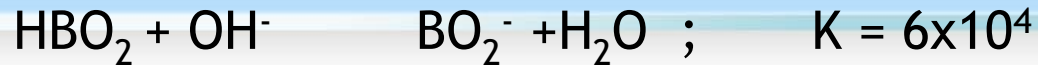
penetapan konsentrasi larutan NaOH dengan larutan HCl standar, yg ada hanya satu reaksi :



$K = 1 \times 10^{14} \rightarrow$ reaksi berjalan sangat cepat.



Contoh reaksi yang tidak cocok untuk metoda titrasi:
penetapan asam borat dengan NaOH standar



Tetapan setimbang relatif kecil, tidak memenuhi syarat (2) →
kelebihan beberapa tetes titran mengubah nilai pH kecil sekali →
volume titran sulit ditetapkan dengan tepat.

Contoh lain: Reaksi etil-akohol dengan asam asetat sangat
lambat, shg tidak dpt diterapkan pada titimetri.



Konsentrasi miliekivalen dan milimol

Dlm prosedur titimetri, volume titran yg dipakai < 50 ml dengan konsentrasi 0,1N – 1N (atau M).

Ini berarti bahwa banyaknya ekivalen titran adalah

$$0,050 \text{ liter} \times 0,10 \text{ ek/liter} = 0,0050 \text{ ek. (=grek)}$$

angka tsb sangat kecil, lebih nyaman bila dikatakan sbg mili-ekivalen yg nilainya = 1/1000 grek

$$\rightarrow 0,0050 \text{ grek} = 5,0 \text{ miligrek (=mgrek)}$$

Dalam praktek biasa dipakai grol dan grek bila bekerja dng volume liter dan mgrol dan mgrek bila bekerja dengan volume yang jauh lebih kecil dari 1 liter.



Satuan Normal dan Molar dpt dinyatakan dalam satuan besar atau satuan kecil; **nilai numerik** nya sama. Larutan yg mengandung 0,0020 grek dlm 0,0050 liter berarti juga mengandung 2,0 mgrek dlm 5,0 mililiter.

$$N = \frac{0,0020 \text{ grek}}{0,0050 \text{ liter}} = \frac{2,0 \text{ mgrek}}{5,0 \text{ ml}} = 0,4 \text{ grek/Lt} \text{ atau mgrek/mL}$$

$$N = \frac{\text{gram}}{\text{BE} \times V \text{ (liter)}} = \frac{\text{mgram}}{\text{BE} \times V \text{ (ml)}}$$



STANDARDISASI LARUTAN

- Larutan standar kadang dpt disiapkan dng menimbang tepat suatu zat, kemudian dilarutkan dalam volume larutan yg diukur tepat.
- Namun cara tersebut tidak dpt diterapkan secara umum karena relatif hanya sedikit reagensia kimia dat diperoleh dalam bentuk yg murni.



Dari sedikit yg cukup memadai untuk tujuan ini disebut :

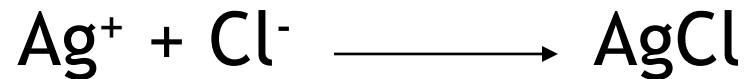
- **Standar primer**. Umumnya suatu larutan standar ditera dengan cara titrasi, dimana larutan tersebut direaksikan dng sejumlah bobot tertentu standar primer.
- **Standar primer harus memiliki sifat-sifat** :
 1. Dapat diperoleh dng mudah dlm bentuk murni atau dlm kadar yg diketahui pasti dng harga wajar. Ketidakmurnian zat tersebut tidak boleh lebih dari 0,02 %
 2. Zat tersebut harus stabil, mudah ditangani, tidak terlalu higroskopik, tidak menyusut selama ditimbang (tidak menguap). Biasanya garam hidrat tidak dipakai sebagai standar primer.
 3. Diinginkan standar primer memiliki bobot ekivalen yg wajar (relatif) tinggi, agar galat penimbangan dapat minimal.



- Untuk titrasi asam basa, biasanya disiapkan larutan asam dan larutan basa kira-kira dengan konsentrasi yg diinginkan, dan kemudian dilakukan standardisasi salah satunya dengan suatu standar primer.
- Larutan yang sudah distandarkan tsb dapat diperlakukan sbg standar sekunder untuk menetapkan konsentrasi larutan lainnya. Namun untuk maksud analisis yg sangat tepat, lebih baik larutan asam dan basa distandarkan secara terpisah masing-masing dng standar primer.
 - * Standar primer untuk larutan basa yang digunakan secara luas : *kalium-hidrogen-ftalat* $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (disingkat KHP); *asam sulfamat* HSO_3NH_2 ; *kalium-hidrogen-iodat* $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$; atau dapat juga digunakan asam oxalat $(\text{COOH})_2$.
 - * Standar primer untuk larutan asam yg umum adalah : *Na-karbonat* Na_2CO_3 ; dan *tris(hidroksi metil) amino metana* $(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2$ (dikenal sbg TRIS atau THAM).



- Larutan NaOH dan KOH yg sudah disimpan lama jangan digunakan sbg standar sekunder, karena keduanya kurang stabil, dapat bereaksi dengan CO₂ atmosfer menjadi NaHCO₃ dan KHCO₃.
- * Standar primer u/. pengendapan digunakan garam murni. NaCl atau KCl murni sebagai standar primer untuk larutan AgNO₃ :



- * Untuk reaksi pembentukan kompleks, garam CaCO₃ digunakan sbg standar primer u/. larutan etilen-diamina-tetra-asetat (EDTA) :



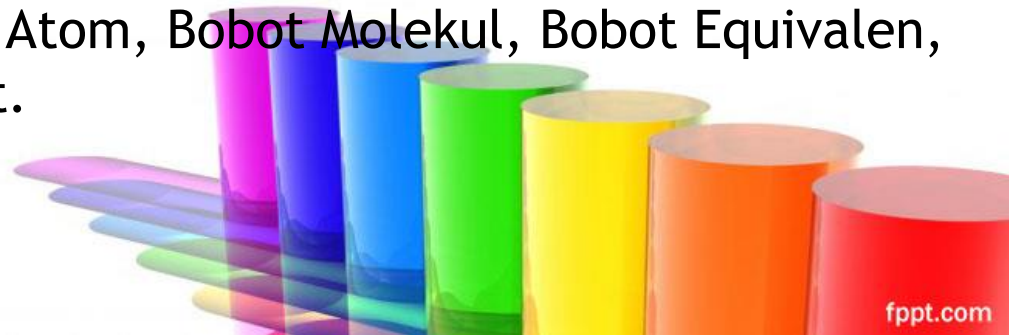
- Titrasi Balik

- Seringkali titran (larutan I) ditambahkan secara berlebih melewati titik akhir dan kmd 'dititrasi balik' dng larutan kedua. Normalitas larutan kedua harus diketahui dan juga hubungannya/reaksinya dengan titran (larutan I).
- Contoh: Dalam metoda Kjeldahl untuk analisa N-total, unsur N ini diubah menjadi NH_3 kemudian didestilasi dan ditampung dlm larutan asam standar yg volumenya diketahui (miligrek asam harus $>$ miligrek NH_3), selanjutnya kelebihan asam dititrasi dng larutan alkali standar.



STOIKIOMETRI

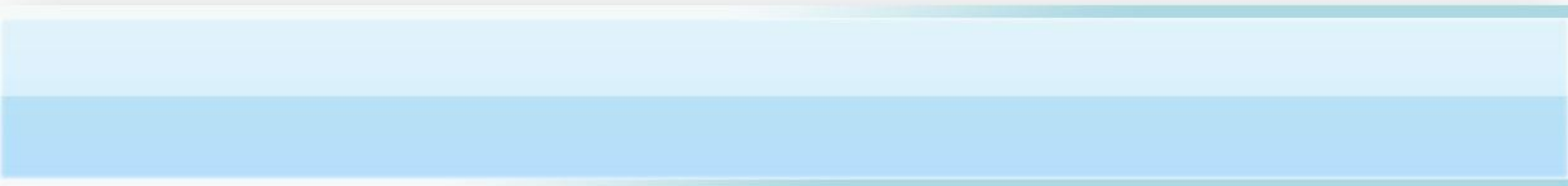
- Stoikiometri adalah aspek kimia analitik yg berkenaan dng pengukuran dan konsentrasi larutan, yg dapat digunakan untuk penghitungan massa, atau sebaliknya. Karenanya perlu disiapkan larutan-larutan yg diketahui konsentrasinya untuk kalibrasi respons alat, atau untuk titrasi sampel.
- Massa suatu analit (zat yg dianalisa) dalam suatu larutan dapat dihitung konsentrasi dan diukur volumenya.
- Massa suatu produk dapat dihitung dari massa-massa reaktannya.
- Perhitungan tersebut memerlukan pemahaman STOIKIOMETRI yaitu perbandingan-perbandingan senyawa-senyawa kimia yg bereaksi, dimana faktor-faktor konversi yg sesuai diterapkan untuk sampai pada hasil perhitungan yg dikehendaki. Perlu adanya pema-haman tentang konsep dasar : massa, Mole, dan equivalen (setara); dan harus diingat kembali Bobot Atom, Bobot Molekul, Bobot Equivalen, valensi, dan rumus kimia zat.



KONSENTRASI LARUTAN

- Ada beberapa cara dalam menyatakan konsentrasi suatu larutan, yaitu sebagai berikut:
- MOLARITAS (M) : adalah banyaknya mol zat yang terlarut dalam 1000 mL larutan.
- NORMALITAS (N) : adalah banyaknya gram ekuivalen zat yang terlarut dalam 1000 mL larutan.
- MOLALITAS (m) : adalah banyaknya mol zat yang terlarut dalam 1000 mg pelarut.





Bobot Molekul → jmlh gram per Mole (grammol)

Dalam 1 grammol ada 6.022×10^{23} atom, molekul, atau ion (Avogadro)

gram

Mole = ----- → sering ditulis **grol**

Ar atau Mr (g/mol)

milligram

Millimole = ----- → sering ditulis **mgrol**

Ar atau Mr (mg/mmol)

Molaritas = konsentrasi larutan dlm satuan **M**

Normalitas = konsentrasi larutan dlm satuan **N**



- **Reaksi asam-basa** : bobot gram ekuivalen adalah gram suatu zat yang diperlukan untuk memberikan atau bereaksi dengan 1 mol H⁺
- **Reaksi redoks** : bobot gram ekuivalen adl. gram suatu zat yang diperlukan untuk memberikan atau bereaksi dengan 1 mol elektron.
- **Reaksi pengendapan atau pembentukan kompleks:** bobot gram ekuivalen adl. gram suatu zat yang diperlukan untuk bereaksi dng 1 mol kation univalen, ½ mol kation divalen, 1/3 mol kation trivalen, dst.nya.
- Contoh: dalam reaksi $\text{Ag}^+ + 2 \text{KCN} \longrightarrow \text{Ag}(\text{CN})_2^- + 2\text{K}^+$

grek AgNO_3 = gramol AgNO_3 = 169,87 gram

grek KCN = 2 x gramol-KCN ; 2 mol KCN bereaksi dengan 1 mol Ag^+ (=kation univalen)



Contoh 1 : Hitunglah jumlah gram H_3PO_4 (BM = 98,0) yg diperlukan untuk bereaksi dng 60 gr NaOH (BM = 40) dng persamaan reaksi:



a/. → Dengan grol: diperlukan 2 mol NaOH untuk tiap mol H_3PO_4

mol NaOH = massa / Mr

$$= (60 / 40) \text{grol} = 1.50 (\text{grol}) \text{ NaOH}$$

→ diperlukan $\text{H}_3\text{PO}_4 = (1.50) / 2 = 0.75 \text{ grol}$

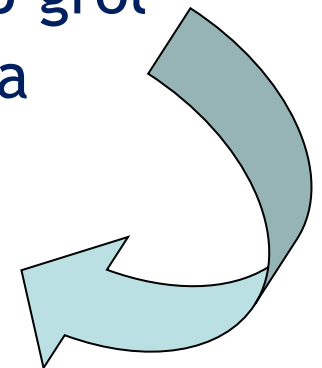
b/. → Dengan grek --> grek $\text{H}_3\text{PO}_4 = 1/2$ grolnya

grek $\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{grek NaOH} = 1.5 \text{ grek}$

grol $\text{H}_3\text{PO}_4 = \frac{1}{2} \times 1.50 = 0.75 \text{ grol}$

⇒ gram H_3PO_4 yg diperlukan = $0,75 \times 98 \text{ g}$

= **73,5 gram**



KIMIA ANALITIK: TITRIMETRI / VOLUMETRI

Wahidah Mahanani R., S.T.P., M.Sc.



Teknologi Pangan

UAD

- Berdasarkan jenis reaksinya, maka titrasi dikelompokkan menjadi empat macam titrasi yaitu :
 - a. Titrasi asam basa
 - b. Titrasi pengendapan
 - c. Titrasi kompleksometri
 - d. Titrasi oksidasi reduksi



Titrasi asam basa: prinsip

- Titrasi asam basa melibatkan reaksi antara asam dengan basa, sehingga akan terjadi perubahan pH larutan yang dititrasi.
- Secara percobaan, perubahan pH dapat diikuti dengan mengukur pH larutan yang dititrasi dengan elektrode pada pH meter.



- Reaksi antara asam dan basa, dapat berupa asam kuat atau lemah dengan basa kuat atau lemah, meliputi berikut ini;

Harga pH titik ekuivalen titrasi asam basa

Jenis Asam	Jenis Basa	pH titik ekuivalen (TE)
Asam kuat Contoh : HCl	Basa kuat Contoh : NaOH	= 7 (netral)
Asam kuat Contoh : HCl	Basa lemah Contoh : NH ₄ OH	< 7 (asam)
Asam lemah Contoh : CH ₃ COOH	Basa kuat Contoh : NaOH	> 7 (basa)
Asam lemah Contoh : CH ₃ COOH	Basa lemah Contoh : NH ₄ OH	Tergantung pd harga K _a asam-lemah dan K _b basa lemahnya. Bila K _a >K _b maka pH TE < 7, bila K _a <K _b maka pH TE > 7, bila K _a =K _b maka pH TE = 7

Dari pH titik ekuivalen tersebut dapat dipilih indikator untuk titrasi asam basa yang mempunyai harga kisaran pH tertentu.

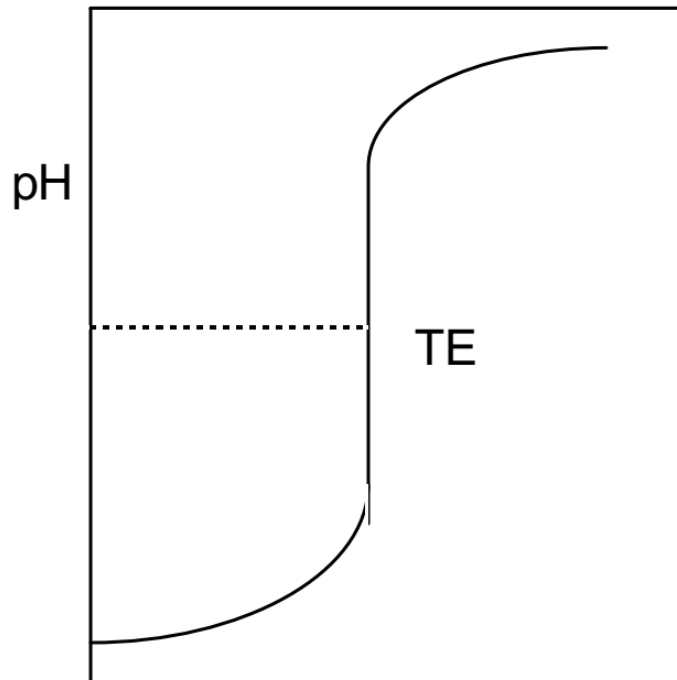
KURVA TITRASI ASAM BASA

- Pada titrasi asam dengan basa, maka kurva titrasinya merupakan hubungan antara volume basa sebagai penitrasi (sumbu X) dengan pH (sumbu Y) dengan bertambahnya basa sebagai penitrasi maka pH larutan yang dititrasi akan meningkat.

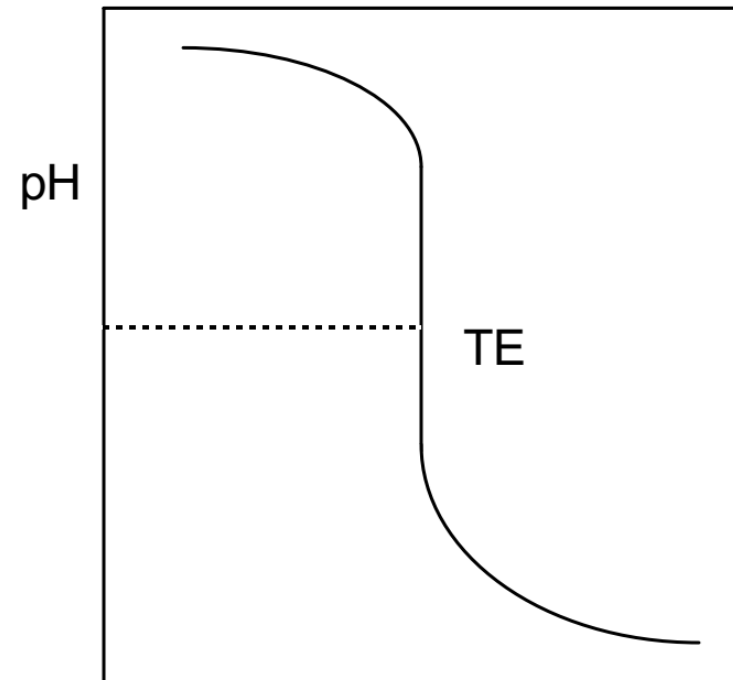


- Sedangkan pada titrasi basa dengan asam, maka kurva titrasinya merupakan hubungan antara volume asam sebagai penitrasi (sumbu X) dengan pH (sumbu Y) dengan bertambahnya asam sebagai penitrasi maka pH larutan yang dititrasi akan menurun.





Volume basa (penitrasi)
(a)



Volume asam (penitrasi)
(b)

Gambar 6.1. Kurva titrasi asam kuat dengan basa kuat (a) dan kurva titrasi basa kuat dengan asam kuat (b)

INDIKATOR ASAM BASA

- Indikator asam basa merupakan asam organik lemah dan basa organik lemah yang mempunyai dua warna dalam pH larutan yang berbeda.
- Pada titrasi **asam dengan basa**, maka indikator yang digunakan adalah asam kedua yang merupakan asam yang lebih lemah dan konsentrasi indikator berada pada tingkat kecil.
- Pada titrasi asam dengan basa, indikator (asam lemah) akan bereaksi dengan basa sebagai penitrasi setelah semua asam dititrasi (bereaksi) dengan basa sebagai penitrasi.



- Sebagai contoh indikator asam (lemah), HInd, karena sebagai asam lemah maka reaksi ionisasinya adalah sebagai berikut



- Indikator asam basa sebagai HInd mempunyai warna tertentu dan akan berubah bentuk menjadi Ind- setelah bereaksi dengan basa sebagai penitrasi yang juga akan berubah warna.
- Beberapa indikator asam basa, setiap indikator mempunyai harga kisaran pH dan perubahan warna dalam bentuk asam (HInd) dan basa (Ind-).



Kisaran harga pH indikator asam basa dan perubahan warnanya
(Fritz dan Schenk, 1979).

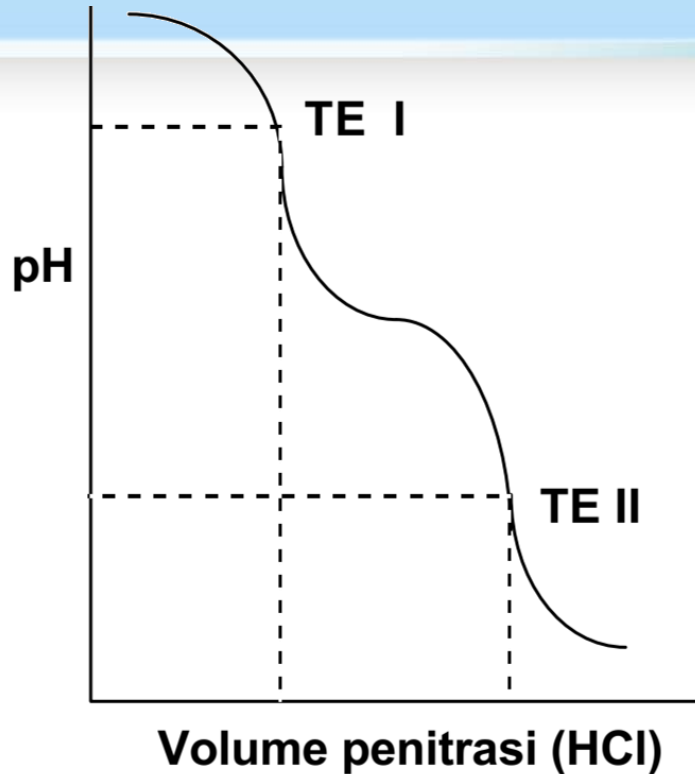
Indikator	pH 0 - 2	pH 2 - 4	pH 4 - 6	pH 6 - 8	pH 8 - 10	pH 10-12	pH 12-14
Crystal violet kuning		Biru					
Cresol red	me- rah	Kuning					
Thymol blue	me- rah	ku- ning					
Bromophenol blue	kuning		biru				
Methyl orange		me- rah	ku- ning				
Methyl red		merah		kuning			
Bromothymol blue			kuning		biru		
Cresol yellow				ku- ning	me- rah		
Phenolphthalein				tdkber warna		merah	
Thymolphthalein					tdkber warna	biru	
Alizarin yellow R					kuning		merah

PENENTUAN KADAR Na_2CO_3 DALAM SODA

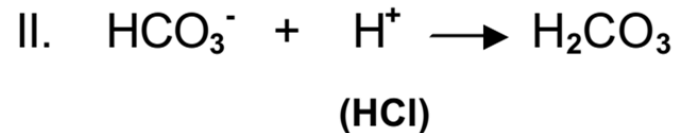
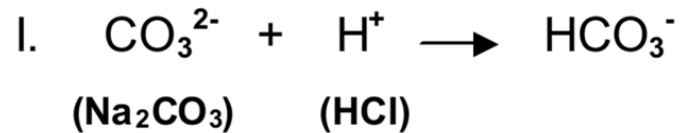
- Tujuan:
Menentukan kadar Na_2CO_3 dalam soda dengan standardisasi larutan soda menggunakan larutan standar HCl.
- Prinsip:
 Na_2CO_3 sebagai garam yang berbasa dua ($\text{BE} = \frac{1}{2} \text{Mr}$) dapat distandarisasi dengan larutan standar HCl.
- Pada titrasi ini terdapat dua titik ekuivalen (TE) maka untuk TE I digunakan indikator fenolftalin (pp), sedangkan untuk TE II digunakan indikator methyl orange (MO)



Kurva titrasi Na_2CO_3 dengan HCl



Reaksinya :



Indikator	pH 0 - 2	pH 2 - 4	pH 4 - 6	pH 6 - 8	pH 8 - 10	pH 10-12	pH 12-14
Phenolphthalein				tdkber warna		merah	
Methyl orange		me- rah		ku- ning			

Cara Kerja :

- Sebanyak **10 gram** sampel soda dilarutkan dengan akuades di dalam labu ukur 250 mL.
- Diambil **25 mL** larutan sampel tersebut dengan pipet volume, dituangkan ke dalam erlenmeyer **250 mL**, ditambahkan 2-3 tetes indikator pp untuk TE I. Titrasi dengan larutan standar HCl sampai terjadi perubahan warna.
- Setelah terjadi perubahan warna 2-3 tetes indikator MO ditambahkan sampai terjadi perubahan warna (untuk memperjelas TE II larutan didihkan pada saat mendekati atau sebelum TE II dicapai, dan setelah dididihkan, larutan didinginkan kembali kemudian titrasi dilanjutkan sampai terjadi perubahan warna).
- Kadar Na_2CO_3 (%) dalam soda dihitung dengan persamaan berikut:

$$\text{Kadar Na}_2\text{CO}_3 (\%) = \frac{V_{\text{HCl}} \times N_{\text{HCl}} \times \text{BE Na}_2\text{CO}_3 \times 100\%}{25,00 / 250,00 \times 10 \times 1000}$$

Penjelasan Rumus

- Dalam pembuatan larutan dengan bahan yang digunakan berbentuk padatan, banyaknya bahan dapat dihitung dengan rumus berikut:

$$\frac{\text{masa yang terkandung (mg)}}{\text{BE}_{\text{bahan}}} = N \times V$$

Maka, berat Na_2CO_3 dihitung dengan mengalikan N dan V larutan standar (N dan V dari HCl) dengan berat ekuivalen (BE) Na_2CO_3

$$\text{Berat Na}_2\text{CO}_3 = N_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}} \times \text{BE Na}_2\text{CO}_3$$

Dan kadar Na_2CO_3 dihitung sebagai berikut:

$$\begin{aligned} \text{Kadar Na}_2\text{CO}_3 &= \frac{\text{berat Na}_2\text{CO}_3}{\text{berat sampel dalam 1000 ml}} \times 100\% \\ &= \frac{N_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}} \times \text{BE Na}_2\text{CO}_3}{10 \text{ gram} \times \frac{25 \text{ ml}}{250 \text{ ml}} \times 1000 \text{ ml}} \times 100\% \end{aligned}$$

$$\text{BE} = \frac{\text{Masa molekul relatif (Mr)}}{\text{Banyaknya elektron yang dilepas atau diikat}}$$

Reaksi asam basa :

$$\text{BE HCl} = \text{Mr HCl}$$

$$\text{BE H}_2\text{SO}_4 = \frac{1}{2} \text{Mr H}_2\text{SO}_4$$

$$\text{BE NaOH} = \text{Mr NaOH}$$



Titrasi oksidasi reduksi: prinsip

- Titrasi oksidasi reduksi (redoks) → titrasi berlangsung antara suatu **oksidator pada buret** sebagai penitrasi dan **reduktor pada Erlenmeyer**, atau sebaliknya.
- Pada reaksi oksidasi reduksi akan *terjadi aliran elektron dari suatu reduktor ke suatu oksidator*.
- Contoh:

titrasi besi (II) dengan cerium (IV) maka besi (II) akan memberikan elektron ke cerium (IV), sehingga titrasi redoks dapat diikuti secara potensiometri (perubahan potensial muatan).



- Titrasi redoks → analisis titrimetri yang didasarkan pada reaksi redoks.
- Pada titrasi redoks, sampel yang dianalisis dititrasi dengan suatu indikator yang bersifat sebagai reduktor atau oksidator, tergantung sifat dari analit sampel dan reaksi yang diharapkan terjadi dalam analisis.
- Titik ekuivalen pada titrasi redoks tercapai saat **jumlah ekuivalen dari oksidator telah setara dengan jumlah ekuivalen dari reduktor.**

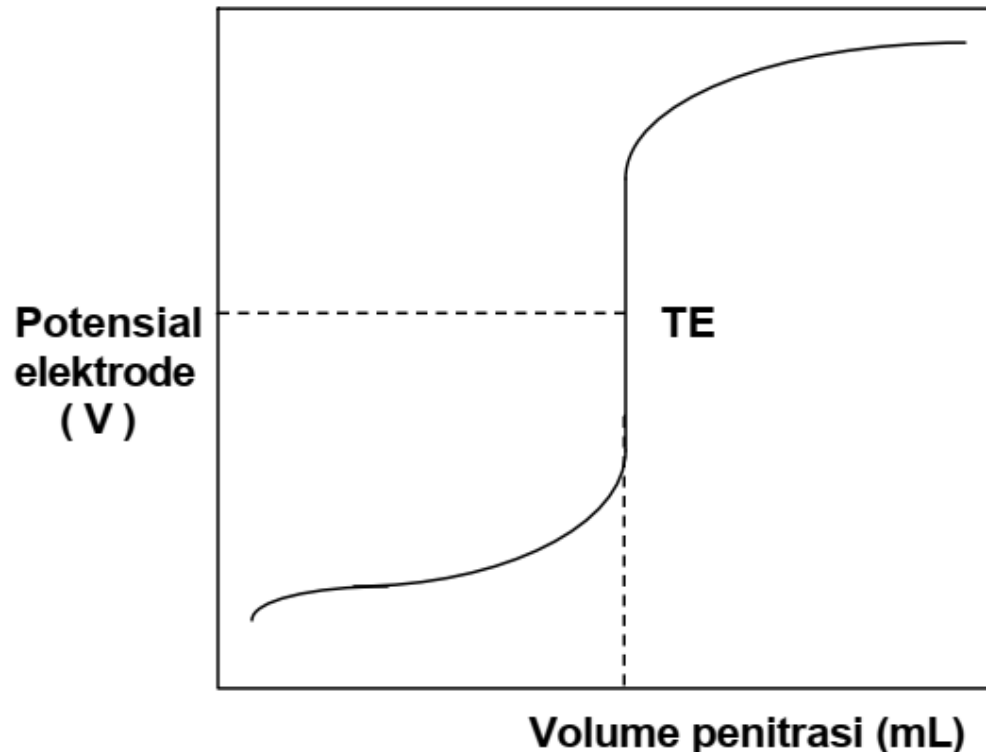


- Contoh dari titrasi redoks antara lain adalah titrasi permanganometri dan titrasi iodometri/iodimetri.
- Titrasi iodometri menggunakan larutan iodium (I_2) yang merupakan suatu **oksidator** sebagai larutan standar.
- Larutan iodium dengan konsentrasi tertentu dan jumlah berlebih ditambahkan ke dalam sampel, sehingga terjadi reaksi antara sampel dengan iodium.
- Selanjutnya **sisia iodium yang berlebih** dihitung dengan cara mentitrasinya dengan larutan standar yang berfungsi sebagai reduktor (Karyadi, 1994).



Titrasi oksidasi reduksi: prinsip

- Kurva titrasi redoks merupakan hubungan antara volume penitrasi sebagai sumbu X terhadap harga potensial sebagai sumbu Y.



Titrasi oksidasi reduksi: indikator

- Indikator titrasi redok merupakan senyawa berwarna yang akan *berubah warna jika teroksidasi atau tereduksi*.
- Indikator → bereaksi secara redoks dengan penitrasi setelah semua larutan yang dititrasi habis bereaksi dengan penitrasi, karena indikator ditambahkan dalam jumlah kecil
- Pemilihan indikator → memilikikisaran potensial yang berada di sekitar harga potensial titik ekuivalen titrasi.
- Indikator harus bereaksi secara cepat dengan penitrasi. Bila bereaksi lambat, titik akhir titrasi akan terlambat dicapai → volume penitrasi tidak akurat menunjukkan titik ekuivalen.



Titration oxidation reduction: indicator

Tabel 9.1. Beberapa indikator titrasi oksidasi reduksi.

Indikator	Warna bentuk tereduksi	Warna bentuk teroksidasi	E° (V)
Tris(5-nitro-1,10-penanthroline) iron(II) sulfate, <i>disebut</i> nitro ferroin	Merah	Biru	1,25
Tris(1,10-penanthroline) iron(II) sulfate, <i>disebut</i> ferroin	Merah	Biru	1,06
Tris(2,2-bipyridine) iron(II) sulphate	Merah	Biru	0,97
Tris(4,7-dimethyl-1,10-penanthroline) iron(II) sulfate	Merah	Biru	0,88
Diphenylaminesulfonic acid	Tak berwarna/hijau	Ungu	0,84
Diphenylamine	Tak berwarna	Ungu	0,76
Methylen blue	Biru	Tak berwarna	0,53
1,10-penanthroline vanadium	Biru	Hijau	0,15

Titration oxidation reduction: example

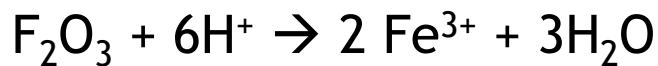
PENENTUAN BESI DALAM SAMPEL BIJIH BESI SECARA TITRASI OKSIDASI DENGAN BIKROMAT

Prinsip :

Iron in iron ore sample can be analyzed by dissolving the iron ore sample in HCl to form iron (III).

Purpose :

To determine the iron (%) content in iron ore sample by oxidation-reduction titration with potassium dichromate.



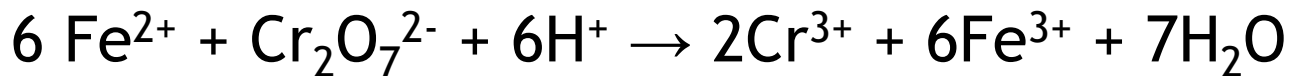
Next, iron (III) that is formed is **reduced with SnCl₂** to form iron (II).



Titrasi oksidasi reduksi: contoh

PENENTUAN BESI DALAM SAMPEL BIJIH BESI SECARA TITRASI OKSIDASI DENGAN BIKROMAT

Besi (II) yang terbentuk **dititrasi dengan larutan standar kalium dikromat** ($K_2Cr_2O_7$) dalam suasana asam dengan indikator **difenil amin**.



Titration oxidation reduction: example

DETERMINATION OF IRON IN IRON SAMPLE BY IRON TITRATION OXIDATION WITH DICROMATE

Working method :

A. PREPARE STANDARD SOLUTION $K_2Cr_2O_7$ 0,1 N.

- Weigh with precision as little as 0,2 – 0,3 gram $K_2Cr_2O_7$ that has been dried in oven
- Dissolve with aquades up to 250 mL in volumetric flask.
- This solution will produce a solution $K_2Cr_2O_7$ 0,1 N.

Note: **BE** $K_2Cr_2O_7 = 1/6$ **Mr** $K_2Cr_2O_7$



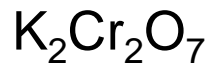
- Menimbang dengan teliti sekitar 0,5 gram sampel bijih besi di dalam beaker glass 500 mL.
- Tambahkan 10 mL larutan HCl 12 M dan tutup dengan kaca arloji
- Panaskan diatas hot plate dibawah titik didih sampai sampel larut (sekitar 20-50 menit) yaitu larutan sampai berubah menjadi kuning, ini menunjukkan terbentuknya besi (III).
- Larutan diuapkan sampai sekitar 5 mL dan larutkan dengan aquades sampai 15 mL, lalu dipanaskan sampai mendidih
- Tambahkan larutan SnCl₂ 0,5 M tetes demi tetes sampai warna kuning berubah menjadi warna hijau terang (kadang-kadang) tidak berwarna.
Ingat : penambahan SnCl₂ jangan terlalu berlebih.
- Larutan dipanaskan lagi lalu didinginkan sampai suhu kamar



- - Tambahkan 10 mL aquades dan 10 mL larutan HgCl_2 0,25M disertai dengan pengadukan. Semua sisa SnCl_2 akan teroksidasi menjadi Sn (IV).
 - Biarkan sekitar 3 menit, endapan putih (Hg_2Cl_2) akan terbentuk
 - Bila terbentuk endapan berwarna abu-abu atau hitam. Itu berarti terbentuk Hg logam, larutan dibuang (preparasi diulang)
 - Bila larutan tetap berwarna putih maka titrasi dengan larutan standar $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.



- TITRASI LARUTAN SAMPEL DENGAN LARUTAN STANDAR



- Larutan tersebut di atas diencerkan dengan aquades sampai 50 ml dalam labu ukur.
- Diambil 10,00 mL larutan tersebut dengan pipet volume, dituangkan ke dalam erlenmeyer 250 mL.
- Segera tambahkan 100 mL aquades, 5 mL H₂SO₄ (1:5), 3 mL H₃PO₄ 85% dan 5 tetes indikator difenil amin.
- Larutan dititrasi dengan larutan standar K₂Cr₂O₇ 0,1 N yang telah disiapkan.

$$\text{Kadar Fe(\%)} = \frac{V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \times N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \times \text{BE Fe} \times \text{FP} \times 100\%}{\text{berat sampel (mg)}}$$

FP = faktor pengenceran, dalam hal ini 50/10

Contoh Iodometri:

Analisis kadar kafein dalam teh

- Kafein → alkaloid dengan nama kimia 1,3,7-trimetil xantina → stimulan → terdapat pada teh, kopi, kola, mento dan coklat.
- Kadar kafein dalam daun teh lebih besar daripada di dalam biji kopi → di dalam teh 2-4%, di dalam biji kopi hanya 0,5% (Vogel, 1985).
- **Kafein dapat bereaksi dengan iodium secara adisi,** sehingga kadar kafein dapat diukur dengan larutan iodium.
- Untuk reaksi adisi dengan kafein digunakan iodium berlebih, kelebihan iodium dianalisis dengan titrasi redoks, yaitu penetapan kadar zat berdasarkan atas reaksi reduksi dan oksidasi (Syukri, 1999).



Analisis kadar kafein dalam teh

- Iodium merupakan oksidator, sehingga untuk titrasi dibutuhkan reduktor untuk terjadinya reaksi redoks, misalnya Natrium Thiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)
- Untuk mengetahui kadar kafein, maka terlebih dahulu teh diekstraksi dengan alkohol. Kemudian larutan yang mengandung kafein ini ditambahkan larutan iodium yang telah diketahui volume dan konsentrasinya.
- Kelebihan iodium setelah terjadi reaksi adisi di titrasi dengan larutan natrium thiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), sehingga iodium yang teradisi oleh kafein dapat dihitung.



- **Analisis Kadar Kafein dalam Teh**

- Preparasi Sampel Teh

1. Ditimbang 2 gram teh kering, dimasukkan dalam gelas beker.
2. Ditambahkan 100 mL akuades, kemudian didihkan larutan sampai 30 menit sambil diaduk sesekali. Angkat, lalu disaring.
3. Diuapkan filtrat yang diperoleh hingga volumenya berkurang menjadi sekitar 20 mL, diangkat dan didinginkan filtrat.

- Analisis Kadar Kafein dalam Teh

1. Dimasukkan filtrat teh hasil preparasi dalam labu takar 100 mL, ditambahkan 25 mL alkohol, dikocok sekitar 5 menit sampai homogen.
2. Ditambahkan 5 mL H_2SO_4 10% dan 20 mL larutan iodium 0,1 N ke dalam labu takar, diencerkan sampai batas, kemudian kocok larutan sampai homogen.
3. Diambil 20 mL larutan, dimasukkan dalam erlenmeyer, ditambahkan indikator kanji.
4. Dititrasi dengan larutan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N hingga warna biru hilang. Titrasi dilakukan sebanyak 3 kali pengulangan.

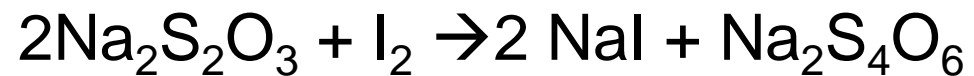
Langkah Percobaan

Filtrat teh hasil preparasi dimasukkan dalam labu takar 100 mL, ditambahkan 25 mL alkohol, dikocok sekitar 5 menit sampai homogen

Ditambahkan 5 mL H_2SO_4 10% dan larutan iodium 0,1 N ke dalam labu takar, diencerkan sampai batas kemudian kocok samapai homogen

20 mL larutan diambil, dimasukkan dalam erlenmeyer, ditambahkan indikator kanji

Dititrasi dengan larutan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N hingga warna biru hilang



Perhitungan kadar kafein dalam teh

Diketahui:

Konsentrasi $S_2O_3^{2-} = 0,063 \text{ N}$

Volume $S_2O_3^{2-} = 4,95 \text{ ml}$

Konsentrasi $I_2 = 0,1 \text{ N}$

Volume $I_2 = 20 \text{ ml}$

Mr Kafein = 194 mgram/mmol

V awal = 20 ml

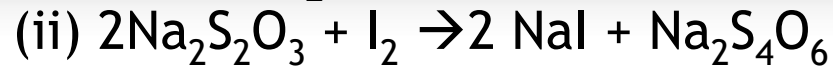
V pengenceran = 100 ml

Ditanya : Kadar Kafein =



Jawab :

(i) kafein + I₂ = senyawa reaksi hasil adisi



$$\text{grek kafein} + \text{grek Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{grek I}_2$$

$$\text{grek kafein} = \text{grek I}_2 - \text{grek Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$$

massa kafein = (grek kafein / 2) x Mr kafein x faktor pengenceran

$$= \frac{(N \cdot V) \text{I}_2 - (N \cdot V) \text{S}_2\text{O}_3}{2} \times \text{Mr} \times \frac{V \text{ sesudah}}{V \text{ sebelum}}$$

$$= \frac{(0,1 \times 20 \text{ ml}) - (0,063 \text{ N} \times 4,95 \text{ ml})}{2} \times 194 \times 100/20$$

= ?



Titrasi pengendapan: argentometri

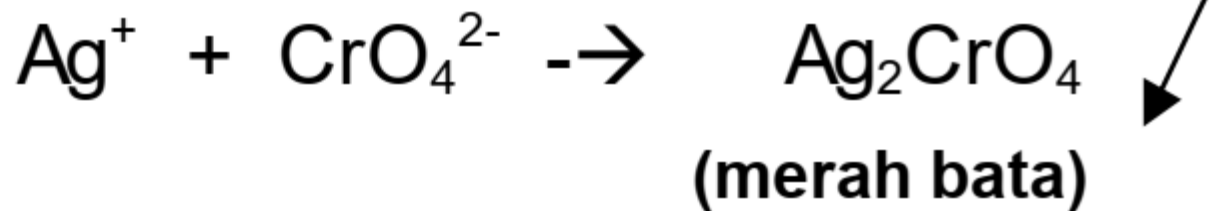
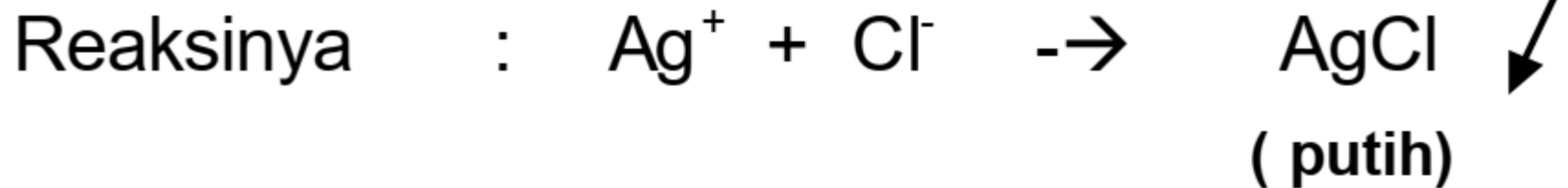
- **ARGENTOMETRI**

Argentometri merupakan titrasi yang melibatkan reaksi antara ion halida (Cl^- , Br^- , I^-) atau anion lainnya (CN^- , CNS^-) dengan ion Ag^+ (Argentum) dari perak nitrat (AgNO_3) dan membentuk **endapan** perak halida (AgX).



Metode mohr

- Prinsip:
AgNO₃ akan bereaksi dengan NaCl membentuk endapan AgCl yang berwarna putih. Bila semua Cl⁻ sudah habis bereaksi dengan Ag⁺ dari AgNO₃, maka kelebihan sedikit Ag⁺ akan bereaksi dengan CrO₄²⁻ dari indikator K₂CrO₄ yang ditambahkan, ini berarti titik akhir titrasi telah dicapai, yaitu bila terbentuk warna merah bata dari endapan Ag₂CrO₄.



- Tingkat keasaman (pH) larutan yang mengandung NaCl berpengaruh pada titrasi. Titrasi dengan metode Mohr dilakukan pada pH 8. Jika pH terlalu asam ($\text{pH} < 6$), sebagian indikator K_2CrO_4 akan berbentuk HCrO_4^- , sehingga larutan AgNO_3 lebih banyak yang dibutuhkan untuk membentuk endapan Ag_2CrO_4 . Pada pH basa ($\text{pH} > 8$), sebagian Ag^+ akan diendapkan menjadi perak karbonat atau perak hidroksida, sehingga larutan AgNO_3 sebagai penitrasi lebih banyak yang dibutuhkan.





KIMIA ANALITIK: FAKTOR PENGECERAN

WAHIDAH MAHANANI RAHAYU, S.T.P., M.Sc.

TEKNOLOGI PANGAN

UNIVERSITAS AHMAD DAHLAN



Faktor pengenceran



- Merupakan angka tanpa satuan yang menunjukkan seberapa banyak sampel diencerkan.
- Dihitung sebagai rasio antara **volume sampel akhir** dibagi **volume sampel awal** yang hendak diencerkan.
- Karena tanpa satuan, maka perhitungan sampel dengan satuan tertentu harus memperhatikan satuannya.
- Pembagian harus dilakukan **dalam satuan yang sama**

Rumus dasarnya adalah $V_1M_1 = V_2M_2$, dan $FP = V_2/V_1$

Rumus

FP jika sampel diencerkan

$$\text{Faktor pengenceran} = \frac{\text{vol. sampel setelah diencerkan}}{\text{volume sampel yang diambil}}$$

Stok sampel awal

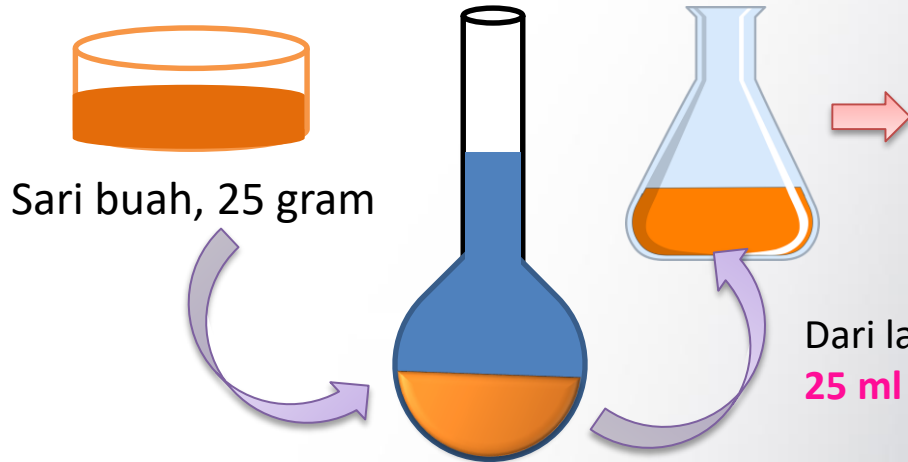
Volume sampel yang diambil untuk titrasi

Contoh:

Pengenceran sari buah sebelum titrasi

Cairan buah diambil, ditimbang 25 gram, dimasukkan ke dalam labu takar 100 ml, **ditambahkan aquades hingga 100 ml.**

Selanjutnya diambil 25 ml dari larutan stok dan ditambah empat tetes indikator fenolptalein (PP) lalu dititrasi dengan NaOH 0.1 N sampai larutan berwarna merah muda.

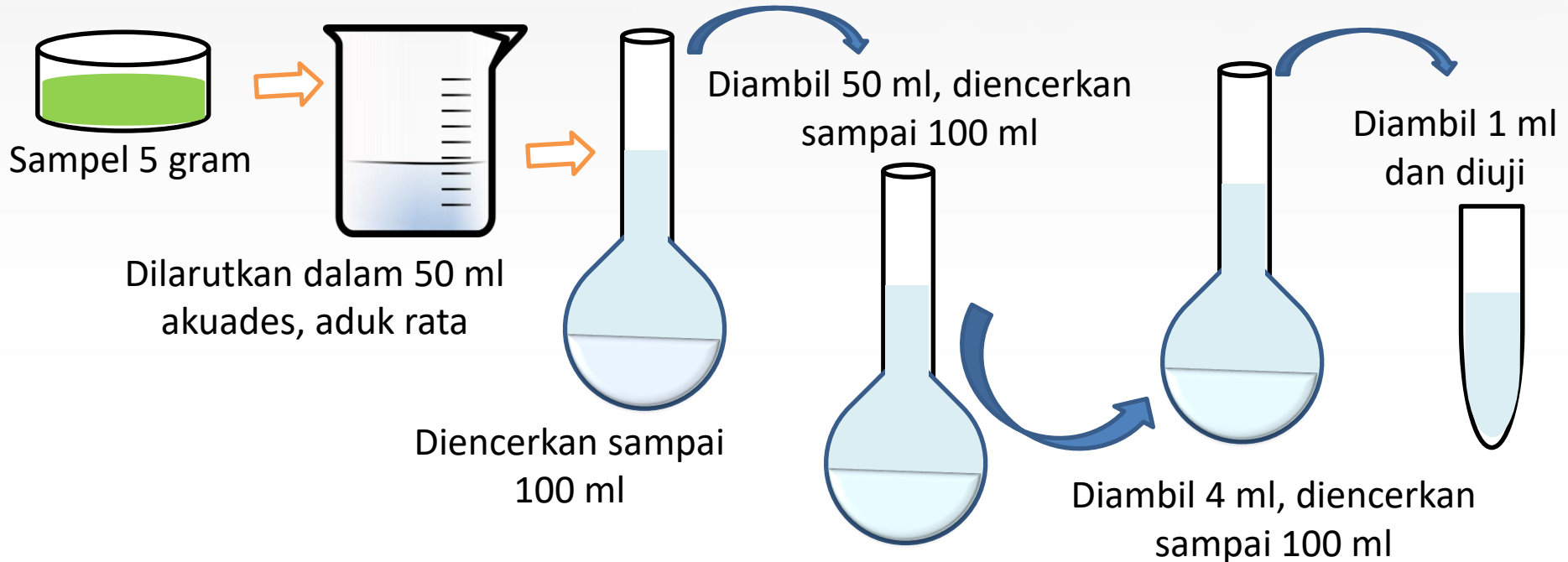



$$\begin{aligned}\text{Faktor pengenceran} &= \frac{\text{volume sampel awal dari stok}}{\text{volume sampel yang diambil}} \\ &= \frac{100}{25} = 4\end{aligned}$$

Dimasukkan labu takar, ditambah H₂O **hingga volume total 100 ml**, dikocok rata → konsentrasi 25 g/100 ml

Contoh: Analisis Kadar Gula

Berapa
FPnya?





5 gram → 50 ml

50 ml → 100 ml

50 ml → 100 ml

4 ml → 100 ml

1 ml → analisis

Keterangan:

→ : diambil

→ : diencerkan

Faktor pengenceran = $\frac{\text{vol. sampel setelah diencerkan}}{\text{volume sampel yang diambil}}$

$$\begin{aligned} \text{FP} &= \frac{50}{50} \times \frac{100}{50} \times \frac{100}{4} \times \frac{100}{1} \\ &= 5000 \end{aligned}$$

Rumus

FP jika sampel diambil sedikit untuk titrasi

$$\text{Faktor pengenceran} = \frac{\text{vol. awal sampel dari stok}}{\text{volume sampel yang diambil}}$$


Stok sampel awal

Volume sampel yang diambil untuk titrasi



Analisis Fe^{2+}

- Volume sampel awal = 50 ml
- Volume sampel yang diambil untuk titrasi = 10 ml
- FP = 5x



Pembagian harus dilakukan
dalam satuan yang sama.

- ❖ Kalau stok sampel yang akan diencerkan dalam satuan ppm, maka hasil pengenceran juga ppm
- ❖ Kalau stok dalam satuan mikromolar atau molar (μM atau M), maka hasil pengenceran dalam M atau μM juga
- ❖ Jika hasil yang diinginkan misalnya dalam satuan g/L , maka sampel stok harus dihitung atau disetarakan dalam g/L juga
- ❖ Dan seterusnya..

Contoh



- Terdapat stok sampel $100 \mu\text{M}$, dengan massa molekul 500 g/mol . Berapakah FP setelah larutan diencerkan menjadi $0,001 \text{ mg/mL}$?
- Kita bisa mengubah satuan μM menjadi g/L atau mg/mL menjadi molar
- Kita coba opsi 1 pada perhitungan berikut:



KUIS KIMIA ANALITIK:
TITRIMETRI/VOLUMETRI

1. Jelaskan persyaratan reaksi yang digunakan dalam analisis titrimetri! Bobot 20
2. Jelaskan prinsip titrasi asam basa! Bobot 15
3. Titik ekuivalen (TE) digunakan untuk menentukan indikator. Jika **asam lemah dan basa kuat** direaksikan, kemudian dicapai TE pada pH tertentu, maka indikator apa saja yang bisa digunakan dari tabel di samping? Bobot 15
4. Sebanyak 7,5 gram sampel soda dilarutkan dalam 50 ml akuades dan diencerkan di dalam labu takar hingga volume 100 ml. Jika dibutuhkan 10 ml HCl 0,05 N untuk mencapai TE, berapakah persentase Na_2CO_3 dalam sampel soda?

$$\text{BE } \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{1}{2} \text{Mr} = 53$$

Kisaran harga pH indikator asam basa dan perubahan warnanya (Fritz dan Schenk, 1979).

Indikator	pH 0 - 2	pH 2 - 4	pH 4 - 6	pH 6 - 8	pH 8 - 10	pH 10-12	pH 12-14
Crystal violet kuning		Biru					
Cresol red	me- rah	Kuning					
Thymol blue	me- rah	ku- ning					
Bromophenol blue	kuning		biru				
Methyl orange		me- rah	ku- ning				
Methyl red		merah		kuning			
Bromothymol blue			kuning		biru		
Cresol yellow				ku- ning	me- rah		
Phenolphthalein				tdkber warna		merah	
Thymolphthalein					tdkber warna	biru	
Alizarin yellow R					kuning		merah

Contoh soal FP pada pengenceran bertahap

- Bubuk teh akan dianalisis kandungan total senyawa fenoliknya. Sebanyak 10 gram bubuk teh dilarutkan dalam 50 ml air panas, kemudian disaring. Dengan asumsi volumenya tidak berubah, dari larutan hasil penyaringan diencerkan menjadi 100 ml. Dari larutan ini kemudian diambil 10 ml dan diencerkan lagi hingga 100 ml. Dari larutan ini, diambil 25 ml dan diencerkan lagi menjadi 100 ml, lalu diambil 1 ml untuk analisis. Buatlah skema pengencerannya dan hitung FP!

Jawaban

10 gram → 50 ml



50 ml → 100 ml



10 ml → 100 ml



25 ml → 100 ml



1 ml → analisis

$$\begin{aligned} \text{FP} &= \frac{50}{50} \times \frac{100}{10} \times \frac{100}{25} \times \frac{100}{1} \\ &= 400 \end{aligned}$$