



# KIMIA ANALISIS II

Buku Kimia Analisis 2 ini ditulis untuk membantu memahami teknik analisis kuantitatif secara konvensional khususnya titrasi volumetri. Cakupan buku ini meliputi: Identifikasi gugus fungsi, statistika dasar, titrasi kompleksometri dan dasar pembentukan kompleks, titrasi nitrimetri, titrasi oksidimetri, dasar elektrokimia dalam titrasi, Penentuan kadar air dengan beberapa metode analisis dan aplikasi titrasi dalam menentukan kadar air, kadar COD, BOD, dan kadar N total.

Buku ini ditulis dengan penjabaran materi dasar dan beberapa kasus penyelesaian sehingga membantu pemahaman pembaca. Target pembaca buku ini adalah mahasiswa farmasi, teknik kimia, ilmu kimia, teknologi pangan, teknik lingkungan, dan lain-lain. Besar harapan buku ini membantu mahasiswa dalam memahami berbagai kesulitan dalam analisis kuantitatif dengan teknik titrasi.

KIMIA ANALISIS II



Penulis  
**Mustofa Ahda, M.Sc.**  
**Dr. apt. Hari Susanti, M.Si.**  
**Dr. apt. Nina Salamah, M.Sc**

Editor  
**Mustofa Ahda, M.Sc.**  
**Muhammad Yugi Agusta, S.Si.**



PUSTAKA PELAJAR  
Penerbit Pustaka Pelajar  
Cedokan Pasar Lorok, Jl. Muhammadiyah 33/107  
Telp: (0274) 884842; Fax: (0274) 383083  
E-mail: pustakapelajar@upkno.com  
http://www.pustakapelajar.co.id



**Mustofa Ahda, M. Sc**  
**Dr. apt. Hari Susanti, M. Si.**  
**Dr. apt. Nina Salamah, M. Sc.**

# **KIMIA**

# **ANALISIS II**



PUSTAKA PELAJAR

# **KIMIA ANALISIS II**

## **Penulis**

Mustofa Ahda, M.Sc.  
Dr. apt. Hari Susanti, M. Si.  
Dr. apt. Nina Salamah, M.Sc

## **Editor**

Mustofa Ahda, M.Sc.  
Muhammad Yugi Agusta, S.Si.

## **Layout**

Muhammad Yugi Agusta, S.Si.

## **Desain sampul**

Muhammad Yugi Agusta, S.Si.

Cetakan I, Juli 2023

## **Penerbit:**

### **PUSTAKA PELAJAR**

Celaban Timur UH III/548 Yogyakarta 55167  
Telp. (0274) 381542, Faks. (0274) 383083  
E-mail; pustakpelajar@yahoo.com

Hak Cipta dilindungi Undang-undang  
All Right Reserved

**ISBN: Dalam Proses**

## KATA PENGANTAR

---

---

Buku kimia analisis 2 merupakan salah satu buku yang dibuat dengan menjabarkan setiap babnya secara tertata. Buku ini berisi dari bab identifikasi unsur dan gugus fungsi obat yang merupakan dasar dalam penjabaran dalam bab-bab selanjutnya. Selain itu, Buku ini juga membahas mengenai Statistika dasar. Hal ini karena dalam analisis kuantitatif selalu diikuti dengan pengolahan data menggunakan statistika.

Bahasannya Selanjutnya mengenai teknik analisis kuantitatif secara konvensional yang berkaitan dengan titrasi volumetri. Penjabaran analisis volumetri ini meliputi jenis reaksi kemudian ke arah analisis kuantitatifnya Cakupan tema yang dijabarkan dari reaksi oksidimetri (konsep redoks), reaksi pembentukan kompleks, dan reaksi khusus. Reaksi khusus dijabarkan tentang reaksi nitrimetri, penentuan kadar air, juga penentuan kadar untuk mengetahui baku mutu air limbah. Setiap jenis metode kuantitatif dituliskan konsep-konsep reaksinya untuk mendasari stokiometri yang menjadi dasar perhitungan kadarnya.

Isi buku Kimia Analisis 2 ini cukup lengkap sebagai konsep dasar belajar analisis kimia kuantitatif. Buku ini ditulis dengan Bahasa yang sederhana, singkat, dan jelas, sehingga mudah difahami oleh pemula dalam belajar ilmu analisis kuantitatif.

Yogyakarta, 28 April 2023

Prof Dr. apt. Any Guntarti, M. Si

# PRAKATA

---

---

Alhamdulillah, Segala puji syukur kepada Allah yang telah memberikan kemudahan dalam menyelesaikan buku Kimia Analisis II ini. Buku ini berisi mengenai uraian sederhana dalam rangka memahami Dasar-dasar analisis kualitatif dan kuantitatif terutama berkaitan analisis volumetri. Selain itu, Buku ini juga menjabarkan pengembangan jenis titrasi volumetri dan aplikasinya seperti metode karl Fisher. Buku ini dapat digunakan oleh mahasiswa farmasi, kimia, teknik kimia dan lain sebagainya.

Penulisan buku ini disajikan dengan uraian singkat mengenai setiap bab diikuti dengan latihan dan juga soal-soal untuk mengukur pemahaman pembaca. Buku ini merupakan suatu buku yang diperuntukkan untuk membantu pemahaman pembaca memahami mengenai kimia analisis kualitatif dan kuantitatif.

Penulis mengetahui dan memahami bahwa Buku Kimia Analisis II ini masih jauh dari kesempurnaan. Oleh karena itu penulis berharap berbagai masukan dalam penulisan buku ini sehingga tulisan ini dapat bermanfaat dan lebih baik dalam edisi berikutnya.

# DAFTAR ISI

---

---

KATA PENGANTAR.....	iii
PRAKATA.....	iv
DAFTAR ISI.....	v
DAFTAR TABEL.....	ix
DAFTAR GAMBAR.....	xi
BAB 1 Identifikasi Unsur dan Gugus Fungsi Obat .....	1
A. Tujuan Pembelajaran.....	1
B. Pendahuluan.....	1
C. Identifikasi C, P, N, S, dan Halogen .....	3
D. Gugus Alkohol .....	4
E. Gugus Amina, Karboksilat dan Benzena.....	5
F. Aplikasi dalam Bidang Farmasi.....	7
G. Evaluasi/Soal Latihan.....	9
H. Daftar Pustaka.....	10
BAB 2 Statistika Dasar .....	12
A. Tujuan Pembelajaran.....	12
B. Pendahuluan.....	12
C. Rata-rata, SD, dan RSD .....	12
D. Menolak Data.....	13
E. Menyatakan Hasil.....	16
F. Aplikasi Statistika Quality Control Suatu Bahan .....	17
G. Evaluasi/Soal Latihan.....	24
H. Daftar Pustaka.....	24
BAB 3 Pembentukan Senyawa Kompleks .....	25
A. Tujuan Pembelajaran.....	25
B. Pendahuluan.....	25
C. Dasar dan Definisi Senyawa Kompleks .....	26
D. Jenis Ligand.....	28
E. Proses Pembentukan Ikatan Senyawa kompleks.....	30
F. Tata Nama Senyawa Kompleks .....	33
G. Senyawa Kompleks dalam Bidang Farmasi .....	34
H. Evaluasi/Soal Latihan.....	36

I.	Daftar Pustaka.....	36
BAB 4	Dasar Titrimetri.....	38
A.	Tujuan Pembelajaran.....	38
B.	Pendahuluan.....	38
C.	Definisi dan Dasar Titrimetri.....	38
D.	Jenis Titimetri.....	39
E.	Penentuan Titik Akhir Titrasi .....	40
F.	Perhitungan .....	41
G.	Contoh Kasus/Soal .....	42
H.	Aplikasi dalam Bidang Farmasi.....	43
I.	Evaluasi/Soal Latihan.....	44
J.	Daftar Pustaka.....	44
BAB 5	Kompleksometri .....	45
A.	Tujuan Pembelajaran.....	45
B.	Pendahuluan.....	45
C.	Definisi dan Dasar Kompleksometri.....	45
D.	Stabilitas Kelat dan Konstanta Kesetimbangan .....	47
E.	Dasar Ikatan Logam dan EDTA.....	49
F.	Jenis Titrasi Kompleksometri .....	51
G.	Selektivitas Titrasi dan Masking Agent .....	54
H.	Jenis Indikator pada Titrasi Kompleksometri.....	56
I.	Evaluasi/Soal Latihan.....	64
J.	Daftar Pustaka.....	64
BAB 6	Nitrimetri.....	65
A.	Tujuan Pembelajaran.....	65
B.	Pendahuluan.....	65
C.	Prinsip Dasar Nitrimetri.....	65
D.	Jenis Indikator.....	66
E.	Hal yang diperhatikan pada Nitrimetri .....	68
F.	Aplikasi dalam Bidang Farmasi.....	69
G.	Evaluasi/Soal Latihan.....	69
H.	Daftar Pustaka.....	70
BAB 7	Titrasi Oksidimetri.....	71
A.	Tujuan Pembelajaran.....	71
B.	Pendahuluan.....	71

C.	Dasar Oksidasi reduksi.....	71
D.	Potensial Redoks.....	74
E.	Jenis Titration Oksidimetri.....	79
F.	Permanganometri.....	80
G.	Serimetri.....	84
H.	Iodimetri, Iodometri, dan Iodatometri.....	92
I.	Bromatometri dan Bromometri.....	101
J.	Evaluasi/Soal Latihan.....	107
K.	Daftar Pustaka.....	107
BAB 8 Elektrokimia dalam Titration Volumetri.....		109
A.	Tujuan Pembelajaran.....	109
B.	Pendahuluan.....	109
C.	Definisi dan Dasar Titration Elektrokimia.....	110
D.	Jenis Titration Elektrokimia.....	113
E.	Potensiometri.....	114
F.	Amperometri.....	119
G.	Voltametri dan Polarografi.....	124
H.	Evaluasi/Soal Latihan.....	132
I.	Daftar Pustaka.....	134
BAB 9 Penetapan Kadar air dengan Metode Karl Fisher, Destilasi Toluena, and Gravimetri.....		136
A.	Tujuan Pembelajaran.....	136
B.	Pendahuluan.....	136
C.	Penentuan Kadar Air dengan Metode Karl Fischer.....	136
D.	Penentuan Kadar Air dengan Destilasi Toluena.....	142
E.	Penentuan Kadar Air dengan Gravimetri.....	143
F.	Evaluasi/Soal Latihan.....	144
G.	Daftar Pustaka.....	145
BAB 10 Penetapan Baku Mutu Air Limbah.....		146
A.	Tujuan Pembelajaran.....	146
B.	Pendahuluan.....	146
C.	Penetapan Kadar N Total Metode Kjeldahl.....	147
D.	Penetapan Kandungan BOD.....	150
E.	Penetapan Kandungan COD.....	154
F.	Evaluasi/Soal Latihan.....	158



G. Daftar Pustaka.....	158
GLOSARIUM.....	159
BIOGRAFI PENULIS.....	160

## DAFTAR TABEL

---

---

Tabel 1.1	Jenis gugus fungsional secara umum.....	2
Tabel 1.2	Contoh-contoh obat dan identifikasi gugus fungsionalnya .....	8
Tabel 2.1	Pengujian kadar glukosa tikus.....	13
Tabel 2.2	Q tabel untuk penolakan data. ....	15
Tabel 2.3	Persamaan SQC dengan metode X bar, R, and S charts. ...	20
Tabel 2.4	Hasil pengukuran sampel .....	20
Tabel 2.5	Nilai Pendekatan yang digunakan dalam perhitungan <i>Statistic Quality Control (SQC)</i> .....	21
Tabel 2.6	Hasil pengukuran dengan 4 replikasi pada 12 sampel.....	22
Tabel 3.1	Contoh penentuan jumlah koordinasi dan muatan atom pusat. ....	26
Tabel 3.2	<i>Crystal field stabilization energy</i> .....	29
Tabel 3.3	Contoh Senyawa kompleks dan bentuk geometrinya.....	31
Tabel 3.4	Beberapa senyawa kompleks yang bermanfaat dalam penanganan penyakit.....	35
Tabel 4.1	Contoh Larutan standar primer dan sekunder. ....	39
Tabel 5.1	Konstanta pembentukan kompleks EDTA dengan berbagai logam pada suhu 20 °C, konsentrasi ion 0,1M.....	48
Tabel 5.2	senyawa masking agent. ....	55
Tabel 5.3	Aplikasi indikator logam.....	62
Tabel 7.1	Potensial elektroda standar.....	76
Tabel 7.2	Waktu reaksi, reaksi dan katalisator.....	78
Tabel 7.3	Potensial standar beberapa indikator redoks. ....	80
Tabel 7.4	Rangkuman prosedur penetapan beberapa golongan fenol yang mengalami substitusi dengan Br <sub>2</sub> pada penambahan KBrO <sub>3</sub> -KBr dalam lingkungan asam.....	102
Tabel 8.1	Potensial reduksi standard.....	111
Tabel 8.2	Hasil Penentuan klorida dengan titran AgNO <sub>3</sub> yang diukur menggunakan metode potensiometri .....	118
Tabel 8.3	Penentuan asam askorbat (mg/100 g) dalam buah.....	132
Tabel 10.1	Baku Mutu Air Limbah .....	146
Tabel 10.2	Nilai BOD menunjukkan kualitas air .....	151

Tabel 10.3	Rekomendasi pengambilan sampel dengan melihan level BOD.....	153
Tabel 10.4	Batasan COD pada air alami dan limbah.....	154
Tabel 10.5	Perbedaan COD dan BOD.....	155

## DAFTAR GAMBAR

---

---

Gambar 1.1	Struktur senyawa obat: 1) Kloramfenikol; 2) Paracetamol. ....	3
Gambar 1.2	Jenis Alkohol: 1) alkohol primer, 2) alkohol sekunder, 3) alkohol tersier. ....	4
Gambar 1.3	Reaksi oksidasi gugus alkohol. ....	5
Gambar 1.4	Reaksi pembentukan kompleks. ....	5
Gambar 1.5	Reaksi hidrolisis paracetamol. ....	6
Gambar 1.6	Reaksi pembentukan hidrazon/imina. ....	6
Gambar 1.7	Reaksi umum esterifikasi. ....	7
Gambar 1.8	Reaksi pembentukan senyawa azo dalam proses identifikasi gugus inti benzena. ....	7
Gambar 2.1	Teknik proses monitoring kualitas produk. ....	17
Gambar 2.2	Hasil <i>Statistic Quality Control (SQC)</i> menggunakan metode: (a) X-bar dan (b) R charts. ....	22
Gambar 3.1	Struktur Heme (kompleks logam Fe). ....	25
Gambar 3.2	Senyawa kompleks polinuklear. ....	28
Gambar 3.3	Jenis ligan polidentat. ....	28
Gambar 3.4	Proses splitting pada orbital d. ....	29
Gambar 3.5	Proses pembentukan ikatan logam-ligand. ....	31
Gambar 3.6	Cisplatin sebagai senyawa kompleks Pt. ....	34
Gambar 3.7	Senyawa kompleks gadolinium dengan ligan DTPA <sup>5-</sup> (diethylene triamine pentaacetic acid). ....	34
Gambar 4.1	Perbedaan Volume titran saat TE dan TAT dalam mempengaruhi kesalahan analisis. ....	41
Gambar 4.2	Hasil Kurva Titrasi CH <sub>3</sub> COOH dengan NaOH. ....	41
Gambar 5.1	Contoh kompleks kelat dari ion logam Zn. ....	46
Gambar 5.2	Reaksi pembentukan kelat logam-EDTA. ....	49
Gambar 5.3	Distribusi bentuk EDTA pada berbagai pH. ....	50
Gambar 5.4	Pengaruh pH titrasi pada penentuan TATnya. ....	50
Gambar 5.5	Proses perubahan Indikator pada Kompleksometri (Harvey, 2016). ....	57
Gambar 5.6	Struktur senyawa (a) Eriochrome Black T dan (b) Calmagite. ....	58

Gambar 5.7	Reaksi EBT dengan kation logam divalent. (a) berwarna biru (pH 10) dan (b) berwarna pink.....	59
Gambar 5.8	Reaksi logam dengan Xylenol Orange (XO).....	60
Gambar 5.9	Senyawa mureksid dan kompleks Ca- mureksid.....	61
Gambar 6.1	Reaksi diazotasi amina promer dengan NaNO <sub>2</sub> dalam kondisi asam.....	65
Gambar 6.2	Pembentukan fenol saat proses nitrimetri.....	68
Gambar 7.1	Pengaruh pH terhadap kelimpahan permanganat.....	81
Gambar 7.2	Proses tercapainya Titik akhir titrasi (TAT) pada permanganometri.....	82
Gambar 7.3	Reaksi senyawa alkena dengan Br <sub>2</sub> .....	104
Gambar 7.4	Reaksi senyawa fenol dengan Br <sub>2</sub> .....	104
Gambar 8.1	Ilustrasi kemudahan penangkapan/pelepasan elektron berdasarkan nilai E <sup>o</sup> .....	111
Gambar 8.2	Hasil kurva reaksi asam asetat dititrasi dengan NaOH dengan pengukuran potensialnya.....	112
Gambar 8.3	Dasar penggolongan titrasi elektrokimia.....	114
Gambar 8.4	Kurva titrasi dengan menggunakan metode potensiometri.....	115
Gambar 8.5	Desain alat untuk titrasi potensiometri.....	115
Gambar 8.6	Kurva titrasi potensiometri: a) normal kurva; b) kurva Turunan 1; c) kurva turunan 2.....	117
Gambar 8.7	Penetapan sulfanilamid dengan titrasi potensiometri...	119
Gambar 8.8	Kurva titrasi dengan metode Amperometri.....	121
Gambar 8.9	Voltammogram dimana arus sebagai fungsi potensialnya.....	125
Gambar 8.10	Model penggunaan 3 lektroda pada voltametri.....	125
Gambar 8.11	Jenis Elektroda merkuri: (a) Elektroda merkuri drop gantung (HDME); (b) Droging mercury elektrode (DME); (c) Elektroda merkuri drop statis (SDME).....	126
Gambar 8.12	Potensial setengah (E <sub>1/2</sub> ) sebagai indikasi analisis kualitatif sebagai fungsi arus.....	127
Gambar 8.13	Bentuk-bentuk Voltagram: a) normal, b) stair, c) differensial atau square wave voltametri.....	128
Gambar 8.14	Ilustrasi Jenis Polarogram.....	128
Gambar 8.15	Jenis metode polarografi: a) NPP; b) DPP; c) SP; dan d) SWP.....	130

Gambar 8.16 Waktu durasinya 30% dimana samplingnya ditandai dengan titik hitam.....	131
Gambar 8.17 Polarogram 2 jenis logam: a) NPP dan b) DPP. ....	131
Gambar 8.18 Kurva regresi antara arus difusi vs konsentrasi dalam analisis kuantitatif dengan polarografi.....	132
Gambar 9.1 Instrumentasi Karl Fisher (Mettler Toledo). ....	138
Gambar 9.2 Pengelompokan metode Karl Fisher. ....	139
Gambar 9.3 Perbedaan Jenis metode Karl Fisher coulometrik.....	140
Gambar 9.4 Alat Destilasi Toluena: (A) Labu Alas Bulat; (B) Alat Penampung; (C) Pendingin Alir Balik; (D) Tabung Penyambung; (E) Tabung Penerima.....	143
Gambar 10.1 Reaksi metode Kjeldahl.....	149
Gambar 10.2 Oksidan kuat dalam penentuan COD.....	155

# BAB 1

## Identifikasi Unsur dan Gugus Fungsi Obat

---

---

### A. Tujuan Pembelajaran

Mahasiswa dapat menentukan dasar-dasar Identifikasi gugus fungsi Obat.

### B. Pendahuluan
















Gugus fungsi pada suatu senyawa dapat menentukan sifat fisik senyawa tersebut dan kereaktifannya (Maslehat et al., 2018). Selain itu, Chamikara dan Chen (2021) menyampaikan bahwa fungsional grup pada obat juga berkorelasi dengan efek samping obatnya sehingga pengembangan obat dengan modifikasi fungsional group bertujuan untuk meminimalkan efek sampingnya. Gugus fungsional grup ini juga akan mempengaruhi sifat keasamaman dan kebasahan suatu senyawa (Donald, 2012).

Pentingnya gugus fungsi ini mendorong para ilmuwan mengembangkan berbagai senyawa dengan gugus fungsi yang berbeda-beda sehingga dapat diaplikasikan dalam berbagai produk seperti pengawet makanan, obat-obatan, dll. Oleh karena itu, identifikasi gugus fungsi sangat penting dilakukan dalam rangka proses identifikasi senyawa/obat. Setiap obat yang ada memiliki kekhasan pada gugus fungsinya sehingga mempengaruhi sifat obat tersebut. Beberapa jenis gugus fungsional ditampilkan di Tabel 1.1.

Oleh karena pemahaman gugus fungsional ini, maka obat dapat dilakukan identifikasi. Identifikasi gugus fungsi ini dapat dijadikan landasan dalam analisis kualitatif suatu zat. Selain itu, pengembangan analisis kuantitatif juga didasarkan atas keberadaan gugus fungsi ini. Hal ini karena gugus fungsi dalam molekul selain merupakan ciri yang menunjukkan sifat zat tersebut, gugus fungsi ini dapat menunjukkan karakteristik reaksinya. Misalnya senyawa mengandung fenolik maka dapat direaksikan dengan  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  membentuk senyawa kompleks warna ungu. Sehingga khusus senyawa fenolik, salah satu identifikasinya dapat digunakan  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  dengan karakteristik warna

ungu. Pembahasan indentifikasi unsur dan gugus fungsi akan dipelajari secara singkat pada bab ini.

**Tabel 1.1 Jenis gugus fungsional secara umum (Sarker dan Nahar, 2013).**

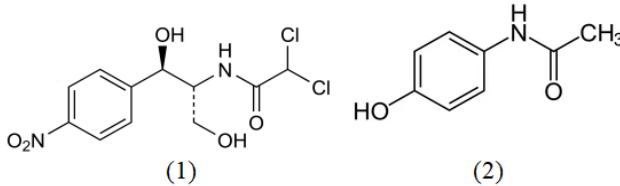
Name	General structure	Example
Alkane	$R-H$	$CH_3CH_2CH_3$ Propane
Alkene		$CH_3CH_2CH=CH_2$ 1-Butene
Alkyne	$-C\equiv C-$	$HC\equiv CH$ Ethyne
Aromatic	 $C_6H_5- = Ph = Ar$	 Toluene
Haloalkane	$R-Cl, R-Br, R-I, R-F$	$CH-Cl_3$ Chloroform
Alcohol	$R-OH$ (R is never H)	$CH_3CH_2-OH$ Ethanol (ethyl alcohol)
Thiol (Mercaptan)	$R-SH$ (R is never H)	$(CH_3)_3C-SH$ <i>tert</i> -Butyl marcaptan
Sulfide	$R-S-R$ (R is never H)	$CH_3CH_2-S-CH_3$ Ethyl methyl sulphide
Ether	$R-OR$ (R is never H)	$CH_3CH_2-O-CH_2CH_3$ Diethyl ether
Amine	$RNH_2, R_2NH, R_3N$	$(CH_3)_2-NH$ Dimethyl amine
Aldehyde	 $RCHO$	 Acetaldehyde
Ketone	 $RCOR$	 Acetone
Carboxylic acid	 $RCO_2H$	 Acetic acid
Ester	 $RCO_2R$	 Ethyl acetate
Anhydride	 $(ROC)_2O$	 Acetic anhydride
Amide	 $RCONH_2$	 Propanamide
Nitrile	$R-C\equiv N$ $RCN$	$H_3C-C\equiv N$ Acetonitrile

R = hydrocarbon group such as methyl or ethyl and can sometimes be H or phenyl. Where two R groups are shown in a single structure, they do not have to be the same, but they can be.



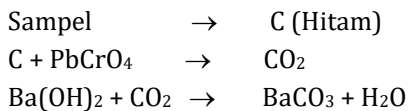
## C. Identifikasi C, P, N, S, dan Halogen

Senyawa obat biasanya memiliki komposisi unsur seperti C, H, O, N, S, P, dan Halogen. Identifikasi unsur-unsur tersebut dapat dilakukan untuk mendukung analisis organoleptis dalam menentukan senyawa obat apa yang ada tersebut. Gambar 1.1. menunjukkan struktur beberapa obat yang mengandung unsur-unsur tersebut.



**Gambar 1.1 Struktur senyawa obat: 1) Kloramfenikol; 2) Paracetamol.**

Kedua senyawa Obat tersusun oleh unsur-unsur C, H, N, O, dan bahkan Cl pada obat kloramfenikol. Oleh karena itu, tahapan analisis unsur-unsur tersebut dapat dilakukan proses dektruksi dengan serbuk castelana ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  : Magnesium 2:1). Hasil campuran dapat dilakukan proses pembakaran dengan adanya warna hitam menunjukkan adanya carbon dalam obat tersebut. Selanjutnya identifikasi karbon dapat dilakukan penambahan  $\text{PbCrO}_4$  membentuk  $\text{CO}_2$  yang dapat ditangkap oleh larutan  $\text{BaOH}$  menjadi endapan putih  $\text{BaCO}_3$  seperti reaksi berikut ini:



Selain karbon, identifikasi unsur N, P, dan Halogen dapat dilakukan dengan proses awal yang sama dengan identifikasi karobon diikuti lankah lanjutan seperti:

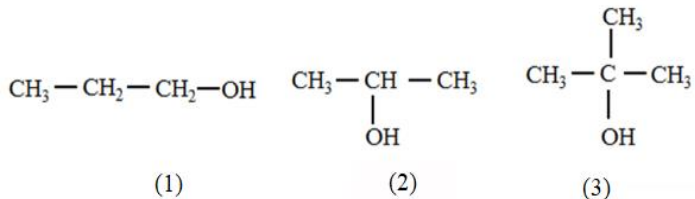
1. Identifikasi N  
Filtrat + HCl +  $\text{FeSO}_4$  padat  
Jika timbul warna biru berlin  $\rightarrow$  (+) nitrogen
2. Identifikasi P  
Filtrat +  $\text{HNO}_3$  + Amm molibdat  
Jika timbul endapan kuning  $\rightarrow$  (+) fosfor

3. Identifikasi S  
Filtrat + Pb-asetat  
Jika timbul warna hitam → (+) sulfur
4. Identifikasi Cl  
Filtrat + HNO<sub>3</sub> + AgNO<sub>3</sub>, dipanaskan  
Jika timbul endapan → (+) halogen

Ini merupakan contoh identifikasi unsur pada suatu senyawa obat yang dapat dilakukan dalam mendukung uji organoleptis.

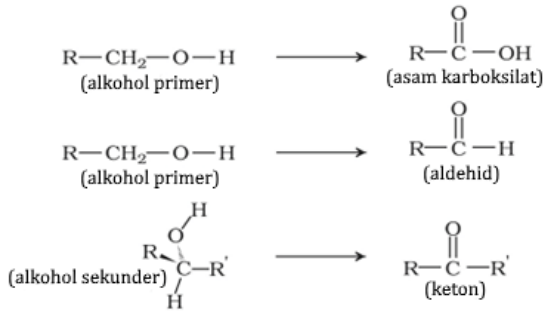
#### D. Gugus Alkohol

Selanjutnya, identifikasi gugus alkohol pada senyawa obat sangat penting dilakukan. Gugus hidroksi ini dapat terjadi dalam 3 keadaan seperti Gambar 1.2 dibawah ini.



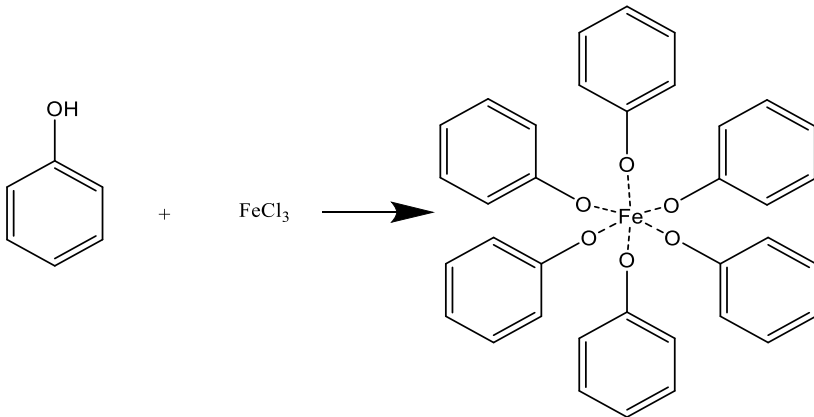
**Gambar 1.2 Jenis Alkohol: 1) alkohol primer, 2) alkohol sekunder, 3) alkohol tersier.**

Perbedaan letak gugus hidroksi ini akan mempengaruhi proses identifikasinya. Alkohol primer akan mengalami oksidasi menjadi aldehid dan kemudian oksidasi lanjutannya membentuk gugus karboksilat. Sedangkan alkohol sekunder akan teroksidasi membentuk keton, dan alkohol tersier tidak dapat teroksidasi. Reaksinya seperti Gambar 1.3.



**Gambar 1.3 Reaksi oksidasi gugus alkohol.**

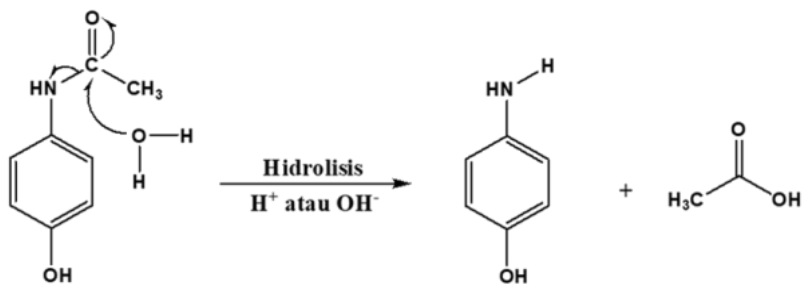
Selain berikatan dengan rantai alifatik, gugus hidroksi juga dapat menempel dengan rantai aromatik membentuk gugus fungsi baru, yang dikenal dengan gugus fenolik. Identifikasi senyawa fenolik ini sangat berbeda dengan identifikasi alkohol sebelumnya. Salah satu cara identifikasi fenolik dapat dilakukan dengan cara pembentukan kompleks dengan  $\text{FeCl}_3$  yang ditunjukkan pada Gambar 1.4.



**Gambar 1.4 Reaksi pembentukan kompleks.**

## **E. Gugus Amina, Karboksilat dan Benzena**

Analisis gugus fungsi selanjutnya yaitu tentang gugus amina. Gugus amina ada terdapat pada salah satu obah yaitu paracetamol. Proses identifikasi ini dapat dilakukan salah satunya dengan melakukan proses hidrolisis paracetamol seperti pada Gambar 1.5.



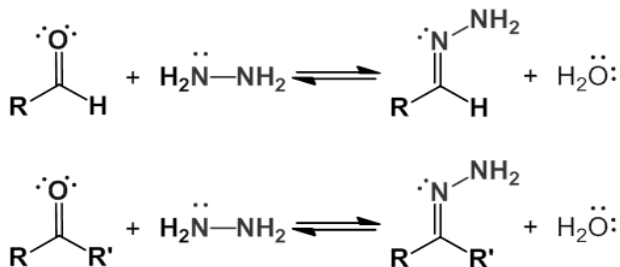
Parasetamol

p-Aminofenol

Asam asetat

**Gambar 1.5 Reaksi hidrolisis paracetamol.**

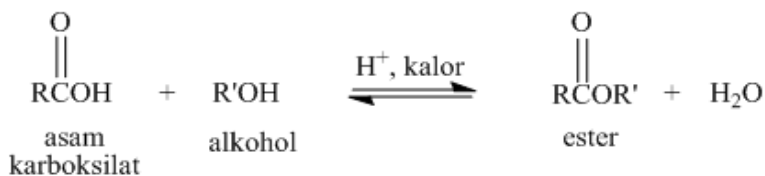
Hasil hidrolisis paracetamol menyebabkan terbentuknya gugus amina primer. Amina primer yang terbentuk ini dapat dilakukan proses identifikasi dengan menambahkan pereaksi dimetil amino benzaldehid (DAB) membentuk warna merah jingga. Reaksi umum antara gugus amina dan pereaksi keton/aldehid sesuai reaksi pada Gambar 1.6.



imina dan enamina

**Gambar 1.6 Reaksi pembentukan hidrazon/imina.**

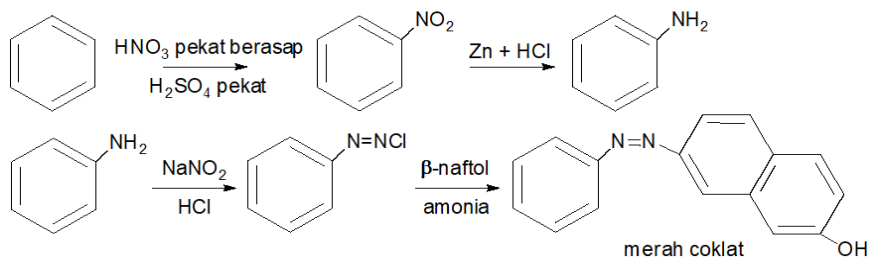
Selanjutnya, Identifikasi gugus karboksilat dapat dilakukan melalui reaksi esterifikasi dengan menambahkan alkohol sehingga terbentuk senyawa ester dengan bau khas (bau gandapura). Reaksi esterifikasi secara umum seperti Gambar 1.7.



**Gambar 1.7 Reaksi umum esterifikasi.**

Seperti penjelasan sebelumnya, banyak senyawa obat mengandung inti benzena. Hal ini dapat diidentifikasi dengan menambangkan asam nitrat dengan katalis asam sulfat sehingga terbentuk suatu nitro benzena (nitrasasi). Nitro benzena tersebut kemudian direduksi dengan menambahkan zat pereduksi seperti Zinc (Zn) sehingga membentuk amina benzena. Terbentuknya amina benzena direaksikan melalui reaksi diazotasi membentuk garam diazonium yang garam ini mudah bereaksi dengan gugus fenolik ( $\beta$ -naftol) membentuk suatu zat berwarna (zat azo) (Gambar 1.8)

Ini merupakan penjelasan singkat mengenai beberapa jenis identifikasi unsur dan gugus dalam dunia kefarmasian. Penting bagi farmasis lebih mendalami identifikasi gugus sebagai salah satu bekal dalam melakukan identifikasi senyawa obat.



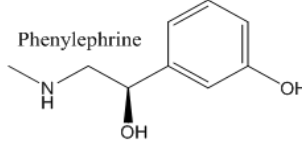
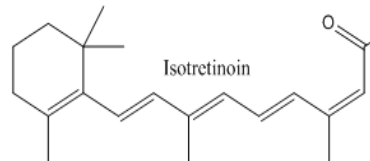
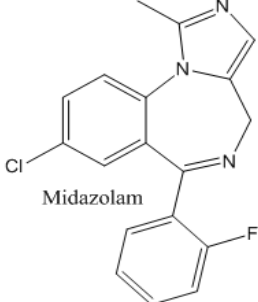
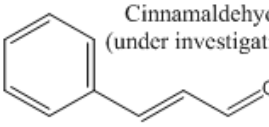
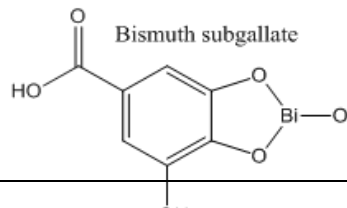
**Gambar 1.8 Reaksi pembentukan senyawa azo dalam proses identifikasi gugus inti benzena.**

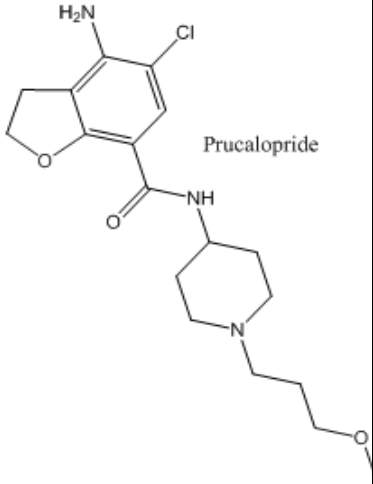
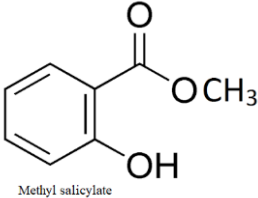
## **F. Aplikasi dalam Bidang Farmasi**

Identifikasi gugus fungsional ini merupakan salah satu cara identifikasi pada senyawa obat yang ada. Banyak obat-obatan yang beredar merupakan suatu senyawa dengan bobot molekul kecil yang

mudah diamati gugus fungsionalnya. Berikut ini beberapa jenis obat dan ciri gugus fungsionalnya (Tabel 1.2).

**Tabel 1.2 Contoh-contoh obat dan identifikasi gugus fungsionalnya.**

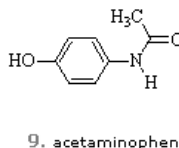
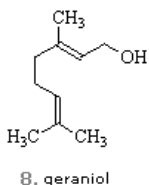
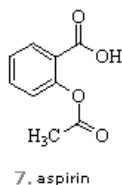
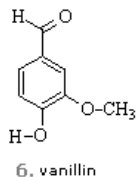
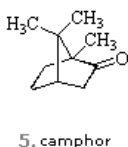
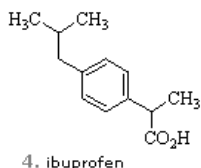
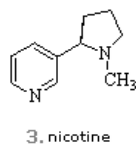
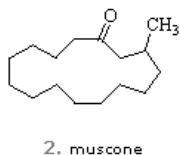
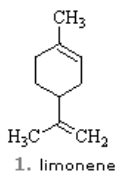
No	Nama Obat	Kelas Gugus Fungsional	Grup Gugus Fungsional
1.	<p>Phenylephrine</p>  <p>[N-methyl]</p>	Alkana, hidroksi aromatis, amina	Alkil, Fenolik, amina sekunder
2	<p>Isotretinoin</p> 	Alkena, asam karboksilat	Alkenil, karboksil
3	<p>Midazolam</p> 	Benzena, halogen	fenil, Halida
4	<p>Cinnamaldehyde (under investigation)</p> 	Aldehyd, Benzena	Aldehyd, Fenil
5	<p>Bismuth subgallate</p> 	Asam karboksilat, Hidroksi aromatis	Karboksil, fenol

6	 <p>The structure shows a benzofuran core. The benzene ring has an amino group (H<sub>2</sub>N) at position 2 and a chlorine atom (Cl) at position 3. At position 4, there is a propionamide group (-C(=O)NH-). The nitrogen of this amide group is attached to the 2-position of a piperidine ring. The nitrogen of the piperidine ring is further attached to a propyl chain, which ends in an ether oxygen atom.</p> <p>Prucalopride</p>	Eter, amina, halogen	Eter, amina aromatis, amina alifatik, halida
7	 <p>The structure shows a benzene ring with a hydroxyl group (-OH) at position 1 and a methyl ester group (-C(=O)OCH<sub>3</sub>) at position 2.</p> <p>Methyl salicylate</p>	Ester, hidroksi aromatik	Karboalkoksi, Fenol

Sumber: (<https://pharmafactz.com/medicinal-chemistry-of-functional-groups/>)

## G. Evaluasi/Soal Latihan

1. Identifikasi gugus fungsi yang ada pada senyawa berikut ini!
  - a. Kloramfenikol
  - b. Aspirin
  - c. Asam salisilat
  - d. Paracetamol
2. Tuliskan cara identifikasi unsur dan gugus obat Diklorofenak
3. Tuliskan cara identifikasi gugus obat asam mefenamat?
4. Tuliskan cara identifikasi unsur dan gugus obat piroksikam?
5. Perhatikan Gambar berikut



- Manakah yang memiliki ikatan rangkap karbon ?
- Manakah yang memiliki ketone karbonil?
- Manakah yang memiliki aldehyd karbonil?
- Manakah yang memiliki grup amina?
- Manakah yang memiliki cincin aromatik?
- Manakah yang memiliki grup hidroksil?
- Manakah yang memiliki grup eter?
- Manakah yang memiliki grup ester?
- Manakah yang memiliki grup amide?
- Manakah yang memiliki grup asam karboksilat?

## H. Daftar Pustaka

- Chamikara MAP, and Chen YP. 2021. A framework to discover the relationships between drug chemical functional group impacts and side effects. *Comput Biol Med.* 2021 Jun;133:104361. doi: 10.1016/j.compbimed.2021.104361.
- Donald C., 2012. *Essentials of Pharmaceutical Chemistry*. Edisi ke 4., Associate Head of School of Pharmacy, The Robert Gordon University, Aberdeen, UK.



Maslehat, S., Sardari, S., Arjenaki, M. G. 2018. Frequency and Importance of Six Functional Groups that Play a Role in Drug Discovery. *Biosci., Biotech. Res. Asia*, 15(3), 541-54

Sarker, S. D., and Nahar, L. 2013. Organic Functional Groups. *Chemistry for Pharmacy Students*, 59-189. doi:10.1002/9781118687529.ch4  
<https://pharmafactz.com/medicinal-chemistry-of-functional-groups/>

## BAB 2

### Statistika Dasar

---

---

#### **A. Tujuan Pembelajaran**

Mahasiswa dapat menguraikan konsep dan penggunaan statistik dalam analisis.

#### **B. Pendahuluan**

Kimia analisis merupakan salah satu bidang ilmu dalam kimia farmasi yang penting untuk dipelajari. Secara umum, kimia analisis dibagi menjadi analisis kualitatif dan analisis kuantitatif. Analisis kualitatif digunakan untuk mengidentifikasi ada tidaknya suatu zat dalam sampel sedangkan analisis kuantitatif digunakan untuk menentukan jumlah kadar zat dalam sampel tersebut.

Penting dalam analisis kuantitatif untuk memahami mengenai statistika supaya dalam penetapan kadarnya dapat dipertanggungjawabkan. Oleh karena itu, Bab ini membahas secara singkat mengenai statistika dasar sebagai tahapan awal memahami ilmu statistika. Bab ini akan menjelaskan mengenai perhitungan rata-rata, standar deviasi (SD), standar deviasi relatif (RSD), menolak data, serta menyatakan hasil analisa. Bagaimanapun dalam analisis kuantitatif, harus dilakukan pengulangan analisis untuk mengkoreksi kesalahan yang terjadi yang disebabkan oleh pengukuran. Harapannya hasil yang diperoleh pengukuran ( $\bar{x}$ ) sama/mendekati dengan nilai sebenarnya ( $\mu$ ).

#### **C. Rata-rata, SD, dan RSD**

Rata-rata ini digunakan merupakan salah satu ilmu statistika yang terpusat dimana data tersebut mewakili sekumpulan data yang ada. Penentuan rata-rata yaitu jumlah total data dibagi dengan jumlah datanya. Secara matematik dapat dirumuskan sebagai berikut:

$$\bar{x} = \frac{\sum x}{n}$$

Dimana=  $\bar{x}$ : rata-rata

x: data ke i

n: banyaknya data

Selanjutnya, standar deviasi (SD) merupakan suatu sebaran data yang terjadi saat pengukuran. Semakin besar standar deviasinya menandakan sebaran semakin besar (tidak presisi). Oleh karena itu, hasil analisis yang baik jika memiliki sebaran yang sempit (SD kecil). Rumus SD sebagai berikut:

$$SD = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

Dimana= SD: standar deviasi

$\bar{x}$ : rata-rata

x: data ke i

n: banyaknya data

Setelah mengetahui tentang standar deviasi maka kita dapat menghitung standar deviasi relatif (RSD) dengan persamaan:

$$RSD = \frac{100 \times SD}{(\bar{x})}$$

Contoh:

**Tabel 2.1 Pengujian kadar glukosa tikus.**

Percobaan	1	2	3	4	5	Jumlah	Rata-rata (mg/dL)	SD	RSD (%)
Kadar Gula tikus mg/dL	398	397	396	398	396	1985	397	1	0,252

Berdasarkan Tabel 2.1 yakni hasil pengujian kadar glukosa tikus tersebut memiliki rata-rata sebesar 397 mg/dL dengan SD= 1 dan RSD= 0,252%.

## **D. Menolak Data**

Pembahasan sub bab mean ini sangat penting dalam memahami sub bab menolak data. Penolakan data yang ada dapat terjadi apabila dalam pengukuran terindikasi adanya pencilan data (outlier). Metode penolakan data dapat diamati dari selisih rata-rata dengan outlier dengan nilai SD atau nilai selisih  $\bar{d}$ .

Adapun aturan penolakan data dengan taraf kepercayaan 95% dirumuskan sebagai berikut:

$$|x - \bar{x}| > 2,5\bar{d}$$

$$|x - \bar{x}| > 2SD$$

Adapun aturan penolakan data dengan taraf kepercayaan 90% dirumuskan sebagai berikut:

$$|x - \bar{x}| > 4\bar{d}$$

$$|x - \bar{x}| > 3SD$$

Dimana  $\bar{d}$  dirumuskan sebagai berikut:

$$\bar{d} = \frac{\sum |x - \bar{x}|}{n}$$

Contoh:

Analisis kadar kadmium (Cd) dalam suatu sample sebagai berikut:

Pengujian	1	2	3	4
Kadar Cd, $\mu\text{g/g}$	42,98	43,02	43,13	43,24

Jawab:

Pengujian	Kadar Cd, $\mu\text{g/g}$	$(x - \bar{x})$	$(x - \bar{x})^2$
1	42,98	0,06	0,0036
2	43,02	0,02	0,0004
3	43,13	0,09	0,0081
Jumlah		d=0.17	0,0121
Rata-rata	43,04	dbar=0,056	sd=0,078

Berdasarkan rule deviasi rata-rata maka diperoleh nilai:

$$43,24 - 43,04 > 2,5 \text{ dbar, maka data tertolak}$$

$$0,2 > 2,5 (0,06)$$

0,2 > 0,15, dengan demikian data 43,24 itu tertolak

Selain itu dapat juga dengan menggunakan rumus:

$$43,24 - 43,04 > 2 Sd, \text{ maka data tertolak}$$

$$0,2 > 2 (0,078)$$

0,2 > 0,156, dengan demikian data 43,24 itu tertolak

### Penolakan data dengan Q test

Ini merupakan salah satu penolakan dengan metode yang didasarkan pada deviasi rata-rata. Selain itu penolakan dapat dilakukan dengan pengujian nilai Q (Q test). Metode pengujian Q yang disarankan oleh Dean and Dixon (1951) bahwa untuk kebenaran dan kevalidan dapat diaplikasikan hitung range suatu hasil dan hitung perbedaan antara yang diduga tertolak dengan tetangganya. Kemudian lakukan proses pembagian hasil range yang tertolak dengan range hasilnya untuk proses penolakan datanya. Hasil nilai dibandingkan dengan Q tabel (Tabel 2.1). Jika nilai yang diperoleh itu lebih tinggi dari Q tabel maka dapat dikatakan data direjek dengan taraf kepercayaan 90%. Rumus persamaan Q sebagai berikut:

$$Q_{cal} = \frac{(\text{Nilai yang diragukan} - \text{nilai yang paling dekat})}{(\text{Nilai terbesar} - \text{nilai terkecil})}$$

**Tabel 2.2 Q tabel untuk penolakan data.**

N	Q <sub>0.90</sub>	Q <sub>0.96</sub>	Q <sub>0.99</sub>
3	0.94	0.98	0.99
4	0.76	0.85	0.93
5	0.64	0.73	0.82
6	0.56	0.64	0.74
7	0.51	0.59	0.68
8	0.47	0.64	0.53
9	0.44	0.51	0.60
10	0.41	0.48	0.57

Contoh 1:

Kandungan ampisilin dalam kapsul dalam suatu produksi seperti 0,248; 0,245; 0,265; 0,249; and 0,250 mg/kapsule. Apakah nilai 0,265 tertolak jika ditentukan dengan Q test?

Jawab:

$$Q = \frac{0,265-0,250}{0,265-0,245}$$

$$Q = 0,75$$

Berdasarkan hasil tersebut dapat dikatakan bahwa  $n = 5$  nilai  $Q = 0.64$ . Sehingga hasil  $Q$  hitung  $0.75 > 0.64$ , Oleh karena itu berdasarkan aturan range ini menyatakan 0.265 tertolak.

Contoh 2:

Kadar flavonoid dalam herbal yaitu 1004, 1005, 1001, and 981 ppm. Apakah ada data tertolak?

Jawab:

$$Q = \frac{1001-981}{1005-981} = \frac{20}{24}$$

$$Q = 0,83$$

Berdasarkan hasil tersebut dapat dikatakan bahwa  $n = 4$  nilai  $Q = 0,76$ . Sehingga hasil  $Q$  hitung  $0,83 > 0,76$ , Oleh karena itu berdasarkan aturan range ini menyatakan 981 ppm tertolak

## E. Menyatakan Hasil

Setelah membuang outlier, data yang diperoleh dapat dituliskan dalam bentuk range. Hal ini menunjukkan bahwa data yang didapat ini memiliki diviasi/kesalahan akan tetapi kesalahan tersebut masih dalam batas toleransi (*acceptance criteria*). Menyatakan hasil suatu data dapat dilakukan dengan 3 kriteria seperti berikut ini:

1.  $\bar{X} \pm SD$
2.  $\bar{X} \pm RSD$
3.  $\bar{X} \pm LE$

dimana

$$LE = t \frac{SD}{\sqrt{n}}$$

Contoh:

Sampel sebanyak 9 memiliki rata-rata ( $\bar{x}$ ) = 0,276 dan standar deviasi ( $s$ ) = 0,0031. Bagaimana cara menyatakan hasilnya jika tingkat kepercayaannya 95%?

Jawab:

Derajat kebebasan= 8 maka  $t_{2,306}$

$$\mu = \bar{x} \pm t_{n-1} \frac{s}{\sqrt{n}}$$

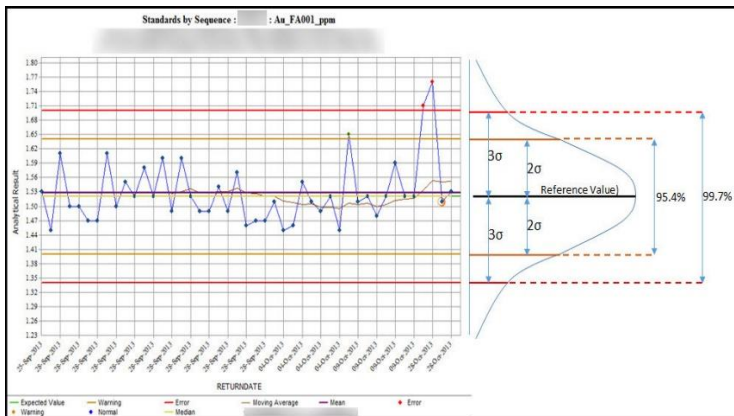
$$\mu = 0.276 \pm 2.306 \frac{0.0031}{\sqrt{9}}$$

$$\mu = 0.276 \pm 0.0024$$

Sehingga dapat diinterpretasikan hasilnya adalah 0,274-0,278.

## F. Aplikasi Statistika Quality Control Suatu Bahan

Kontrol kualitas dalam industri merupakan hal yang penting. Hal ini dipergunakan untuk menjamin konsistensi kualitas suatu produk. Oleh karena itu, industri menggunakan *Statistic Quality Control (SQC)* digunakan untuk memonitor dan mengatur kualitas produk yang dihasilkan. Ieren et al., (2020) menyatakan bahwa metode Statistical Process Control (SPC) yang dapat digunakan dalam memonitor dan pengembangan kualitas suatu industri dan produktifitas adalah X-bar and R-Control Charts. X-bar digunakan untuk memonitor rata-rata suatu proses setiap waktu sedangkan R-control dipakai untuk memonitor variasi proses saat variabel yang di inginkan. Ilustrasi SQC dalam proses kontrol kualitas produk dapat digambarkan dalam bentuk grafik seperti Gambar 2.1.



Gambar 2.1 Teknik proses monitoring kualitas produk (Fell, 2018).

Proses menghasilkan grafik tersebut dapat diperoleh dengan menggunakan rumus:

$$\text{X-bar Chart: } UCL_x = \bar{x} + 3 \frac{\hat{\sigma}}{\sqrt{n}} = \bar{x} + A_2 \bar{R}$$

$$LCL_x = \bar{x} - 3 \frac{\hat{\sigma}}{\sqrt{n}} = \bar{x} - A_2 \bar{R}$$

Dimana:

UCL= Upper Control Limit

LCL= Lower Control Limit

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_n}{n}$$

$$\bar{X} = \frac{\bar{X}_1 + \bar{X}_2 + \bar{X}_3 + \dots + \bar{X}_n}{n}$$

Dimana:

$\bar{x}$  : rata-rata dalam setiap grup

$\bar{x}$  : rata-rata dari  $\bar{x}$

n : jumlah data

Sedangkan untuk **R chart**:

UCL =  $D_4 \bar{R}$

LCL =  $D_3 \bar{R}$

Dimana:

R = Xmax - Xmin

$$\bar{R} = \frac{R_1 + R_2 + R_3 + \dots + R_n}{k}$$

dengan k = jumlah data

Selanjutnya mengenai **X bar dan S chart** dapat digunakan apabila jumlah data lebih dari 10 maka rumus adalah:



**Untuk X bar**

$$UCL = \bar{\bar{X}} + A_3\bar{S}$$

$$LCL = \bar{\bar{X}} - A_3\bar{S}$$

**Untuk S chart**

$$UCL = B_4\hat{S}$$

$$LCL = B_3\hat{S}$$

Dimana:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{(n - 1)}}$$

Sbar = rata-rata dari standar deviasi (s)

Estimasi deviasinya adalah:

$$\sigma = \frac{\bar{R}}{d_2} \text{ and } \sigma = \frac{\bar{S}}{C_4}$$

Dimana faktor  $C_4$  sebagai berikut:

n	2	3	4	5	6	7	8	9	10	25
$C_4$	0.798	0.888	0.921	0.940	0.952	0.959	0.965	0.969	0.973	0.990

Persamaan tersebut dapat digunakan untuk memonitor produk yang dihasilkan oleh suatu industri. Sehingga apabila diperoleh data outlier dapat dilakukan pencegahan-pencegahan terhadap produk yang dihasilkan. Metode X bar dan R charts ini dapat digunakan untuk data yang kontinue dengan besaran sampel (n) < 10. Sedangkan untuk n > 10 dapat digunakan X bar dan S charts. Secara ringkas pembuatan SQC dapat dirumuskan sesuai Tabel 2.3.

**Tabel 2.3 Persamaan SQC dengan metode X bar, R, and S charts.**

	Limits	Control Limits	
<i>X bar and R Charts</i>	$CL_{\bar{X}} = \bar{\bar{X}}$	$UCL_{\bar{X}} = \bar{\bar{X}} + A_2 \bar{R}$	$LCL_{\bar{X}} = \bar{\bar{X}} - A_2 \bar{R}$
	$CL_{\bar{R}} = \bar{\bar{R}}$	$UCL_{\bar{R}} = D_4 \bar{R}$	$LCL_{\bar{R}} = D_3 \bar{R}$
<i>X bar and S Charts</i>	$CL_{\bar{X}} = \bar{\bar{X}}$	$UCL_{\bar{X}} = \bar{\bar{X}} + A_3 \bar{S}$	$LCL_{\bar{X}} = \bar{\bar{X}} - A_3 \bar{S}$
	$CL_{\bar{S}} = \bar{\bar{S}}$	$UCL_{\bar{S}} = B_4 \bar{S}$	$LCL_{\bar{S}} = B_3 \bar{S}$

Contoh 1:

Berikut ini pengukuran sampel sebanyak 20 dengan replikasi pengukuran (sub grup) 4 kali (Tabel 2.4).

**Tabel 2.4 Hasil pengukuran sampel (Hensing, diakses 2023).**

Sample	Measured values				Sample Average (X bar)	Sample Range R
	1	2	3	4		
1	23	25	24	26	24.5	3
2	22	26	24	25	24.25	4
3	28	28	22	23	25.25	6
4	25	25	26	36	28	11
5	22	22	25	26	23.75	4
6	26	24	23	22	23.75	4
7	29	24	24	24	25.25	5
8	26	25	25	22	24.5	4
9	22	25	24	24	23.75	3
10	25	22	26	24	24.25	4
11	24	24	24	23	23.75	1
12	24	25	26	23	24.5	3
13	22	28	22	26	24.5	6
14	23	24	25	26	24.5	3
15	24	25	29	24	25.5	5
16	24	22	28	26	25	6
17	24	25	25	25	24.75	1
18	22	24	25	26	24.25	4
19	26	25	22	24	24.25	4
20	26	22	24	25	24.25	4
Total					492.5	85
Average X bar					24.6	
R bar						4.25

Oleh karena itu, nilai UCL dan LCL sebesar:

$$X \text{ bar chart : } UCL_{\bar{x}} = \bar{\bar{x}} + A_2\bar{R} = 24.6 + 0.73 * 4.25 = 27.7$$

$$LCL_{\bar{x}} = \bar{\bar{x}} - A_2\bar{R} = 24.6 - 0.73 * 4.25 = 21.5$$

$$R \text{ chart : } UCL_{\bar{R}} = D_4\bar{R} = 2.28 * 4.25 = 9.69$$

$$LCL_{\bar{R}} = D_3\bar{R} = 0$$

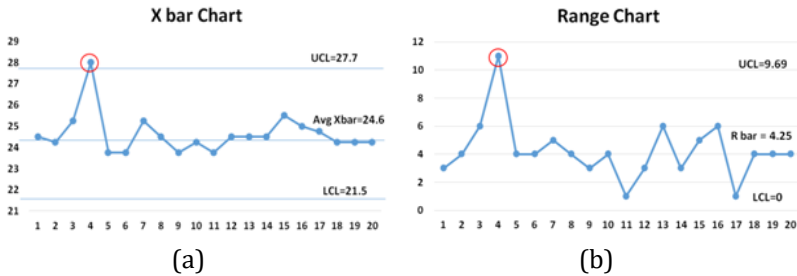
Hasil 4,25 merupakan nilai bias untuk R chart. Berikut ini pendekatan nilai  $A_3$ ,  $A_4$ ,  $D_3$ , dan  $D_4$  untuk penentuan UCL dan LCL (Tabel 2.5).

**Tabel 2.5 Nilai Pendekatan yang digunakan dalam perhitungan *Statistic Quality Control (SQC)*.**

Subgroup	X bar chart		Sigma estimate	R chart		S chart	
	$A_2$	$A_3$	$d_2$	$D_3$	$D_4$	$B_3$	$B_4$
2	1.880	2.659	1.128	-	3.267	-	3.267
3	1.023	1.954	1.693	-	2.574	-	2.568
4	0.729	1.628	2.059	-	2.282	-	2.266
5	0.577	1.427	2.326	-	2.114	-	2.089
6	0.483	1.287	2.534	-	2.004	0.030	1.970
7	0.419	1.182	2.704	0.076	1.924	0.118	1.882
8	0.373	1.099	2.847	0.136	1.864	0.185	1.815
9	0.337	1.032	2.970	0.184	1.816	0.239	1.761
10	0.308	0.975	3.078	0.223	1.777	0.284	1.716
11	0.285	0.927	3.173	0.256	1.744	0.321	1.679
12	0.266	0.886	3.258	0.283	1.717	0.354	1.646
13	0.249	0.850	3.336	0.307	1.693	0.382	1.618
14	0.235	0.817	3.407	0.328	1.672	0.406	1.594
15	0.223	0.789	3.472	0.347	1.653	0.428	1.572
16	0.212	0.763	3.532	0.363	1.637	0.448	1.552
17	0.203	0.739	3.588	0.378	1.622	0.466	1.534
18	0.194	0.718	3.640	0.391	1.608	0.482	1.518
19	0.187	0.698	3.689	0.403	1.597	0.497	1.503
20	0.180	0.680	3.735	0.415	1.585	0.510	1.490
21	0.173	0.663	3.778	0.425	1.575	0.523	1.477
22	0.167	0.647	3.819	0.434	1.566	0.534	1.466
23	0.162	0.633	3.858	0.443	1.557	0.545	1.455
24	0.157	0.619	3.895	0.451	1.548	0.555	1.445
25	0.153	0.606	3.931	0.459	1.541	0.565	1.435

Hasil LCL dan UCL ini kemudian dibuat dalam bentuk grafik sehingga mudah dalam pengamatan dan pengambilan keputusan. Outlier dapat

teramati jika diluar batas LCL dan UCL tersebut. Grafik pengabatan X-bar and R charts dapat dilihat pada Gambar 2.2.



**Gambar 2.2 Hasil *Statistic Quality Control (SQC)* menggunakan metode: (a) X-bar dan (b) R charts (Hensing, diakses 2023).**

Berdasarkan hasil kontrol kualitas produk dengan SQC menunjukkan bahwa hasil stabil sehingga produk tetap terjaga kualitasnya.

Contoh 2:

Bagaimana membuat suatu grafik kontrol pada pengukuran Tabel 2.6? Gunakan Xbar dan S chart dalam menyelesaikannya.

**Tabel 2.6 Hasil pengukuran dengan 4 replikasi pada 12 sampel (Hensing, diakses 2023).**

Sample	Measured values			
	1	2	3	4
1	34	35	35	34
2	37	35	25	32
3	36	35	35	34
4	33	36	35	35
5	36	33	34	35
6	33	36	35	35
7	36	36	35	33
8	33	35	35	34
9	36	36	35	33
10	34	36	36	34
11	36	35	33	35
12	35	35	35	36

Penyelesaian:

Sample	Measured values				Sample Average( $\bar{x}$ )	$(\bar{x}-x)$				$(\bar{x}-x)^2$				$\bar{s} = \sqrt{\frac{\sum(X-\bar{X})^2}{n-1}}$
	1	2	3	4										
1	34	35	35	34	34.5	0.50	-0.50	-0.50	0.50	0.25	0.25	0.25	0.25	0.58
2	37	35	25	32	32.3	-4.75	-2.75	7.25	0.25	22.56	7.56	52.56	0.06	5.25
3	36	35	35	34	35.0	-1.00	0.00	0.00	1.00	1.00	0.00	0.00	1.00	0.82
4	33	36	35	35	34.8	1.75	-1.25	-0.25	-0.25	3.06	1.56	0.06	0.06	1.26
5	36	33	34	35	34.5	-1.50	1.50	0.50	-0.50	2.25	2.25	0.25	0.25	1.29
6	33	36	35	35	34.8	1.75	-1.25	-0.25	-0.25	3.06	1.56	0.06	0.06	1.26
7	36	36	35	33	35.0	-1.00	-1.00	0.00	2.00	1.00	1.00	0.00	4.00	1.41
8	33	35	35	34	34.3	1.25	-0.75	-0.75	0.25	1.56	0.56	0.56	0.06	0.96
9	36	36	35	33	35.0	-1.00	-1.00	0.00	2.00	1.00	1.00	0.00	4.00	1.41
10	34	36	36	34	35.0	1.00	-1.00	-1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.15
11	36	35	33	35	34.8	-1.25	-0.25	1.75	-0.25	1.56	0.06	3.06	0.06	1.26
12	35	35	35	36	35.3	0.25	0.25	0.25	-0.75	0.06	0.06	0.06	0.56	0.50
Total					415									17.15
$\bar{X}$					34.58									
$\bar{s}$														1.43

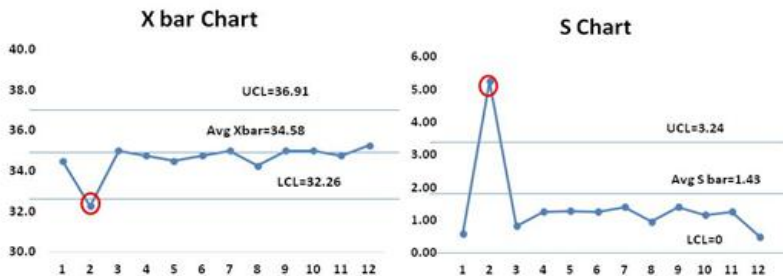
X bar chart :  $UCL_{\bar{x}} = \bar{\bar{x}} + A_3\bar{s} = 34.58 + 1.628 * 1.43 = 36.91$

$LCL_{\bar{x}} = \bar{\bar{x}} - A_3\bar{s} = 34.58 - 1.628 * 1.43 = 32.26$

S chart :  $UCL_{\bar{s}} = B_4\bar{s} = 2.266 * 1.43 = 3.24$

$LCL_{\bar{s}} = B_3\bar{s} = 0$

Grafik yang dihasilkan dari pengolahan data tersebut adalah:



Dengan nilai standar deviasi sebesar:

$$\hat{\sigma} = \frac{\bar{s}}{c_4} = \frac{1.43}{0.921} = 1.55$$

Berdasarkan hasil ini terlihat bahwa sampel 2 tersebut outlier akan tetapi sampel lainnya stabil pada rata-ratanya dan deviasinya. Oleh karena itu, proses produksi dapat dilanjutkan kecuali apabila terjadi

keadaan sampel lain seperti sampel 2 maka perlu dilakukan perbaikan proses produksi.

## G. Evaluasi/Soal Latihan

- Perhatikan data A, B, dan C berikut ini:  
 $A = \{9,10,11,7,13\}$   
 $B = \{10,10,10,10,10\}$   
 $C = \{1,1,10,19,19\}$   
Pertanyaan:
  - Hitung rata-rata setiap data diatas!
  - Hitung standar deviasi setiap data diatas!
  - Manakah yang memiliki standar deviasi terbesar?
- Penentuan Kadmium pada suatu sampel adalah 42,98; 43,02; 43,13; and 43,24  $\mu\text{g/g}$ . Apakah nilai 43,24 tertolak? (Buktikan dengan nilai Q)
- Penetapan kadar NaCl dalam sampel sebagai berikut :  
95,72; 95,81; 95,83; 95,92; 96,18 mg/g.
  - Apakah ada data yang ditolak ? jika menggunakan batas kepercayaan  $(p) = 95\%$
  - Bagaimana anda menyatakan hasil dari data tersebut ?

## H. Daftar Pustaka

- Fell, P. 2018. The Application of Statistical Quality Control to Assessing Accuracy in Mining and Exploration. Diakses pada 21 Maret 2023 pada link: <https://www.linkedin.com/pulse/application-statistical-quality-control-assessing-fell-mausimm-maig>
- Hensing, T. Diakses pada 21 Maret 2023 pada link: <https://sixsigmastudyguide.com/x-bar-r-control-charts/>
- Ieren, T. G., Kuje, S., Asongo, A. I., & Eraikhuemen, I. B. (2020). Application of Statistical Quality Control in Monitoring the Production, Packaging and Marketing Process of Sachet Water. *Journal of Scientific Research and Reports*, 26(9), 32–45.
- Wilson, C. B. Statistical Method for Quality Control. Dow Chemical. USA., Freeport. Texas. Diakses 21 Maret 2023 pada link: [http://www.swlearning.com/quant/asw/embs\\_2e/statistics\\_chapter.pdf](http://www.swlearning.com/quant/asw/embs_2e/statistics_chapter.pdf)

# BAB 3

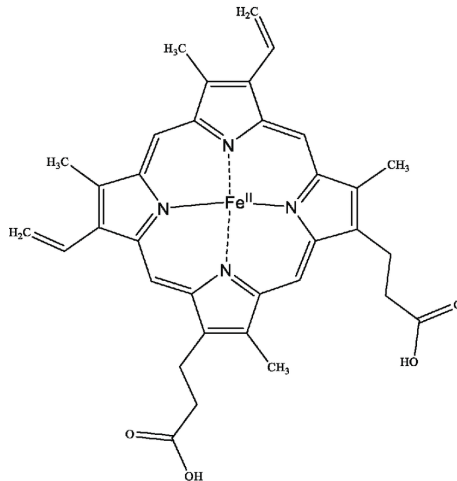
## Pembentukan Senyawa Kompleks

### A. Tujuan Pembelajaran

Mahasiswa dapat menentukan proses pembentukan kompleks.

### B. Pendahuluan

Senyawa kompleks merupakan gabungan antara ligand dan atom pusat. Pembentukan senyawa kompleks ini biasanya akan membentuk suatu warna khas yang dapat dijadikan dasar identifikasi kualitatif atau bahkan dijadikan dasar analisis kuantitatif. Selain itu, senyawa kompleks juga dapat digunakan dalam aplikasi pengobatan. Mohammed dan Tripathi (2020) bahwa kompleks logam dapat digunakan dalam berbagai aplikasi pengobatan kanker, Malaria, Anemia, dan Alzheimer bahkan juga dapat dimasukkan dalam produk kosmetik.



**Gambar 3.1 Struktur Heme (kompleks logam Fe).**

Jika kita lebih melihat dalam tubuh kita, ada molekul kompleks yang kita kenal yaitu hemoglobin (*metalloprotein*). Hemoglobin ini merupakan suatu senyawa kompleks logam Fe yang berfungsi dalam pengikatan dan lepasnya oksigen (struktur Heme seperti Gambar 3.1). Jika kita lihat hemoglobin ini terdiri oleh atom logam Fe pada centernya

yang terikat oleh heterocyclic ring yang dikenal porphyrin. Porphyrin ring ini adalah gabungan molekul pyrrole membentuk suatu rantai siklik dengan suatu jembatan methin (methine bridge).

Pentingnya senyawa kompleks ini, penting bagi kita mempelajari senyawa kompleks ini mulai dari pembentukan, tata namanya dan aplikasinya dalam bidang farmasi. Bab ini juga menyajikan pembahasan senyawa kompleks ini sebagai dasar untuk proses analisis kualitatif dan kuantitatif.

### C. Dasar dan Definisi Senyawa Kompleks

Senyawa kompleks adalah senyawa yang terbentuk atas suatu atom logam pusat (misal Fe) dan suatu ligand melalui ikatan kovalen, ionik atau ikatan koordinasi. Senyawa ini juga diganti sebagai senyawa koordinasi. Ikatan yang terjadi pada senyawa kompleks ini melalui ikatan kovalen koordinasi. Sehingga banyaknya jumlah donor pada atom pusat dinamakan sebagai jumlah koordinasi. Jumlah koordinasi bisa 2, 4, 6.

Jika ligand monodentat, jumlah donor atomnya sama dengan jumlah ligandnya. Sebagai contoh heksa aqua ion kobalt (II)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Senyawa kompleks ini memiliki 6 molekul air yang berikatan kobalt sehingga jumlah koordinasinya 6. Sedangkan untuk ligand bidentat seperti  $\text{Pt}(\text{en})_2^{2+}$  ini memiliki jumlah koordinasi 4 bukan 2 karena memiliki 2 molekul ligan bidentat. Contoh lebih detail seperti Tabel 3.1.

**Tabel 3.1 Contoh penentuan jumlah koordinasi dan muatan atom pusat (Asthana, 2021).**

Senyawa kompleks/ion	Jumlah Koordinasi	Oksidasi atom pusat
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	6	2+
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4]^-$	5	1+
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	4	2+
$[\text{Ni}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]^{2+}$	6	2+



Contoh Soal:

1. Ion Heksaaminokobalt (III),  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
2. Tri amin tri nitro kobalt (III),  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_3(\text{NH}_3)_3]$

Jawab:

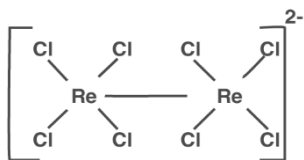
1. Memiliki jumlah koordinasi 6 dan bilangan oksidasi 3+
2. Memiliki jumlah koordinasi 6 dan bilangan oksidasi 3+

Untuk ligand bidentat atau polydentat ini akan membentuk ikatan dengan atom logam pusat melalui suatu ikatan yang dikenal ligand jembatan (Bridging ligand). Secara umum bentuk geometri senyawa kompleks dengan koordinasi secara umum seperti berikut ini:

1. Linear (two-coordination)
2. Trigonal planar (three-coordination)
3. Tetrahedral or square planar (four-coordination)
4. Trigonal bipyramidal (five-coordination)
5. Octahedral (six-coordination)
6. Pentagonal bipyramidal (seven-coordination)
7. Square antiprismatic (eight-coordination)
8. Tricapped trigonal prismatic (nine-coordination)

Selanjutnya, beberapa jenis senyawa kompleks dapat berupa ion/molekul. Berikut ini contoh-contoh jenis senyawa kompleksnya berdasarkan ikatan koordinasi:

1. Kompleks kation: pada lingkaran kompleks koordinasinya adalah Kation ( $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ )
2. Kompleks anion: pada lingkaran kompleks koordinasinya adalah anion ( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ )
3. Kompleks netral: muatan senyawa kompleksnya netral (tidak kation dan anion) ( $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ )
4. Kompleks homoleptik: senyawa kompleks yang terdiri dengan ligand sejenis ( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ )
5. Kompleks heteroleptik: senyawa kompleks yang terdiri dengan ligand beda jenis ( $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4$ )
6. Kompleks mononuklir: senyawa kompleksnya terdiri atas 1 ion atom transisi ( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ )
7. Kompleks polinuklir: Senyawa kompleksnya terdiri dari lebih 1 ion atom transisi contoh Gambar 3.2.

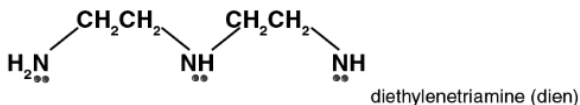


Gambar 3.2 Senyawa kompleks polinuklear.

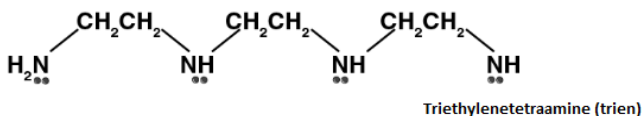
## D. Jenis Ligand

Ligand merupakan suatu atom/molekul yang mendonorkan pasangan elektron untuk berikatan dengan atom pusat. Ligand dapat berupa bentuk anion ( $\text{SCN}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Br}^-$ ), kation ( $\text{NO}^+$ ,  $\text{N}_2\text{H}_5^+$ ) dan netral ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$ ). Sejumlah ligan kadang kala hanya mendonorkan sepasang elektronnya (monodentat) dan ada pula yang mendonorkan lebih dari satu pasang elektronnya (Polidentat). Ligand monodentat ada yang menjadi sebagai ligand ambidentat. Ligand ambidentat merupakan suatu molekul yang memiliki lebih dari 1 pasang donor elektron seperti  $\text{SCN}^-$ .

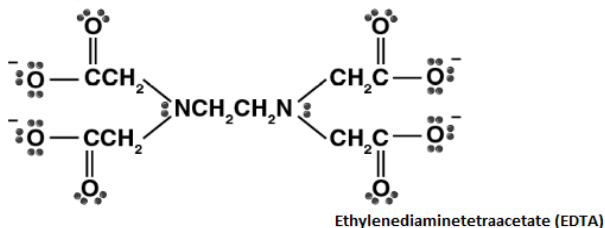
Tridentate Ligand



Tetradentate Ligand



Hexadentate Ligand



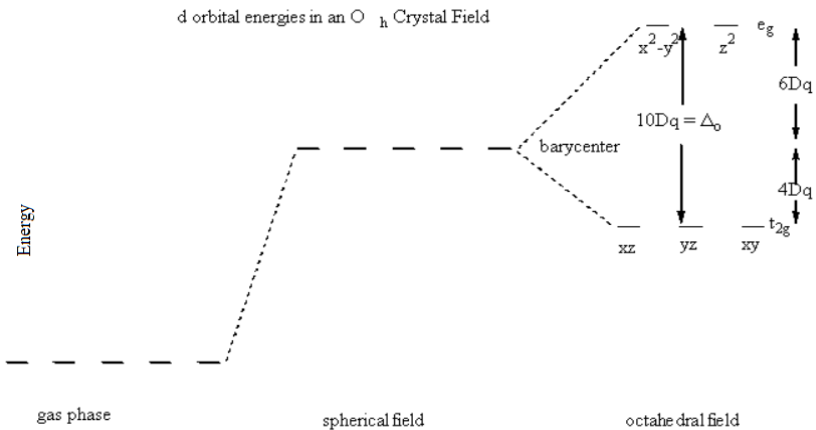
Gambar 3.3 Jenis ligan polidentat.

Selain berdasarkan pada jumlah pasangan elektron yang didonorkan, pembagian ligand dapat dibedakan atas kekuatannya.

Kekuatan ligan ini akan mempengaruhi interaksi, sifat kompleksnya dan warna yang terbentuk. Semakin kuat ligan dapat menyebabkan proses splitting orbital d lebih besar pada atom pusat dan begitu sebaliknya. Oleh karena itu, kekuatan ligan ini mempengaruhi *crystal field stabilization energy* (CFSE) yaitu perbedaan energi pada  $t_{2g}$  dan  $e_g$  (Gambar 3.4). Selain itu, kekuatan ligan ini akan mempengaruhi sifat kemagnetan dari atom pusat. Ligan lemah tidak dapat merubah sifat magnet dari atom pusat sedangkan ligan kuat dimungkinkan akan dapat mengubah sifat magnetnya. Sehingga kekuatan ligan ini memiliki kemungkinan pengaruhnya pada Ligand Field Stabilization Energy (LFSE) yang dapat dilihat Tabel 3.2. Adapun perhitungan nilai LFSE seperti pada rumus berikut ini:

$$\text{LFSE} = [(0.6 \times \text{number of } e_g \text{ electrons}) - (0.4 \times \text{number of } t_{2g} \text{ electrons})] \Delta_o$$

Dimana  $\Delta_o = 10 Dq$



**Gambar 3.4** Proses splitting pada orbital d.

**Tabel 3.2** *Crystal field stabilization energy.*

Konfigurasi Orbital d	Konfigurasi medan $O_h$	LFSE	Spin tidak berpasangan
$d^1$	$t_{2g}^1$	$4Dq$	1
$d^2$	$t_{2g}^2$	$8 Dq$	2
$d^3$	$t_{2g}^3$	$12 Dq$	3
$d^4$	$t_{2g}^4$	$16 Dq$	2 (low spin)

$d^4$	$t_{2g}^3 e_g^1$	6 Dq	4 (high spin)
$d^5$	$t_{2g}^5$	20 Dq	1 (low spin)
$d^5$	$t_{2g}^3 e_g^2$	0 Dq	5 (high spin)
$d^6$	$t_{2g}^6$	24 Dq	0 (low spin)
$d^6$	$t_{2g}^4 e_g^2$	4 Dq	4 (high spin)
$d^7$	$t_{2g}^6 e_g^1$	18 Dq	1 (low spin)
$d^7$	$t_{2g}^5 e_g^2$	8 Dq	3 (high spin)
$d^8$	$t_{2g}^6 e_g^2$	12 Dq	2
$d^9$	$t_{2g}^6 e_g^3$	6 Dq	1
$d^{10}$	$t_{2g}^6 e_g^4$	0 Dq	0

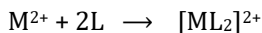
Oleh karena itu, penting sekali mengetahui kekuatan ligand dalam mengetahui pengaruhnya terhadap pembentukan senyawa kompleks. Kekuatan beberapa ligand dinyatakan berikut ini:

$I^- < Br^- < SCN^- < Cl^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < NCS^- < py < NH_3 < en < bipy < o\text{-phen} < NO_2^- < CN^- < CO$ .

Pemahaman kekuatan ligand ini akan digunakan untuk menjelaskan proses pembentukan senyawa kompleks dan memprediksi perubahan sifat kompleks tersebut. Pembahasan mengenai pembentukan senyawa kompleks akan dibahas kemudian.

## E. Proses Pembentukan Ikatan Senyawa kompleks

Pembentukan senyawa kompleks dapat terjadi karena adanya ikatan kovalen dari ligand pada atom pusat. Proses pembentukan senyawa kompleks dapat membentuk suatu senyawa dengan muatan netral, positif dan atau negatif. Hal ini sangat dipengaruhi oleh bilangan oksidasi atom pusat dan muatan ligan yang berinteraksi. Secara umum proses pembentukan senyawa kompleks dituliskan sebagai berikut:

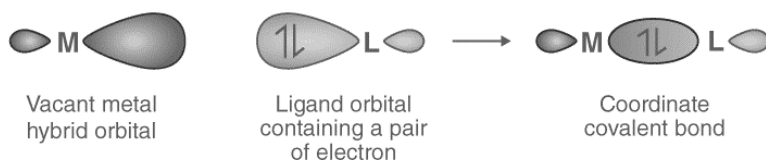


Contoh:

1. Jika suatu senyawa kompleks terbentuk oleh 1 atom pusat  $Fe^{2+}$  dengan 6 ligand  $CN^-$  maka muatan kompleksnya adalah -4 yang dapat dituliskan  $\{Fe(CN)_6\}^{4-}$

2. Jika suatu senyawa kompleks terbentuk oleh 1 atom pusat  $\text{Ag}^+$  dengan 2 ligand  $\text{NH}_3$  maka muatan kompleksnya +1 yang dapat dituliskan  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

Proses interaksi yang terjadi antara atom pusat dan ligand dapat dijelaskan dengan salah satu metode yaitu *Valence bond theory (VBT)* yang dikembangkan oleh Linus Pauling. Dimana ikatan logam-ligand ini terjadi karena adanya suatu donor pasangan elektron ke atom pusatnya. Dengan kata lain, atom pusat menyediakan ruang kosong untuk ditempati oleh 1 pasang elektron (2 elektron). Ilustrasi proses pembentukan ikatan seperti Gambar 3.5.



**Gambar 3.5 Proses pembentukan ikatan logam-ligand.**

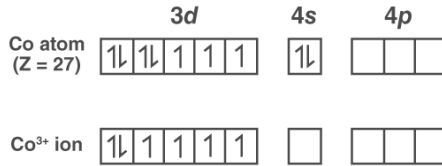
Proses pembentukan ikatan inilah yang akan dipengaruhi oleh kekuatan ligand. Oleh karena itu kekuatan ligan ini bisa jadi mengubah sifat senyawa kompleks tersebut dan struktur geometrinya. Berikut ini contoh-contoh setruktur geometri dari senyawa kompleks (Tabel 3.3).

**Tabel 3.3 Contoh Senyawa kompleks dan bentuk geometrinya.**

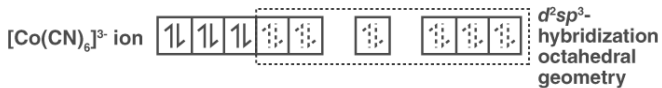
Jumlah Ikatan Koordinasi	Jenis Hibridisasi	Bentuk Geometri	Contoh
2	Sp	Linear	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
3	$\text{sp}^2$	Triangular planar	$[\text{HgI}_3]^-$
4	$\text{sp}^3$	Tetrahedral	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$
4	$\text{sp}^2\text{d}$	Square planar	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
4	$\text{sd}^3$	Tetrahedral	$\text{MnO}_4^-$ , $\text{CrO}_4^{2-}$
5	$\text{dsp}^3$	Trigonal bipyramidal	$\text{Fe}(\text{CO})_5$
5	$\text{dsp}^3$	Square pyramidal	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
6	$\text{d}^2\text{sp}^3$	Octahedral	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
6	$\text{sp}^3\text{d}^2$	Octahedral	$[\text{Fe}(\text{F})_6]^{3-}$

Sebagai contoh proses pembentukan kompleksion  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Proses pembentukannya yaitu:

1. Kobalt (Co) memiliki bilangan oksidasi + 3  
 $\text{Co} + -1(6) = 3-$  maka  $\text{Co} + 3$
2. Co memiliki No atom 27 maka proses konfigurasi elektronnya adalah...



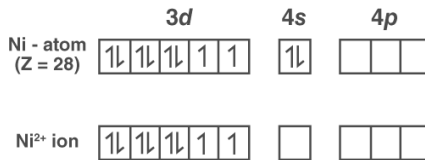
3. Pasangan elektron dari ligand (CN<sup>-</sup>) menempati orbital pada atom pusat



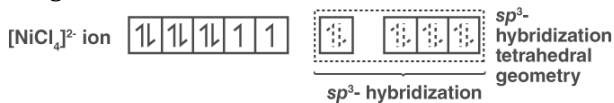
Setelah ligand kuat (CN<sup>-</sup>) menempati orbital kosong terlihat bahwa sifat magnetik Co yang awalnya paramagnetik berubah menjadi diamagnetik. ligand kuat (CN<sup>-</sup>) ini juga menyebabkan elektron yang terbentuk adalah low spin (menempati T<sub>2g</sub>). Sehingga splitting ( $\Delta_o$ ) yang terjadi itu besar.

Contoh lainnya ada pada senyawa kompleks  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$

1. Ni ini memiliki bilangan oksidasi Ni + -1 (4)=-2 maka Ni = +2. Oleh karena itu konfigurasi elektronnya dapat dituliskan sebagai berikut:



2. Ligand Cl<sup>-</sup> merupakan ligand lemah sehingga pengisiannya sebagai berikut:



Berdasarkan hal ini dapat diamati bahwa ligand lemah tidak dapat mendesak elektron pada atom pusat sehingga sifat magnetiknya tidak berubah (tetap paramagnetik). Selain itu, ligand lemah juga dapat menyebabkan elektron high spin sehingga splittingsnya kecil.

## **F. Tata Nama Senyawa Kompleks**

Senyawa kompleks memiliki aturan penamaan sebagai berikut ini:

1. Penamaan ligan selalu sebelum ion logam pusat
2. Jika atom pusat mengikat lebih dari 1 jenis tipe ligan maka penulisan ligan diurutkan sesuai alphabetik nama ligan
3. Ketika atom pusat mengikat lebih dari 1 ligan maka diberi urutan alphabet sesuai jumlah ligan:
  - a. Dua (di)
  - b. Tiga (tri)
  - c. Empat (tetra)
  - d. Lima (penta)
  - e. Enam (Heksa)
4. Jika ligan polidentat lebih dari satu berikatan dengan atom pusat diberi urutan
  - a. Dua (bis)
  - b. Tiga (tris)
5. Nama ligan anion yang ada diberi akhiran o untuk menggantikan e, contoh chloride ditulis clorido; sulfate ditulis sulfato
6. Ligand netral diberi nama sesuai nama ligand tersebut:  $\text{NH}_3$  (ammine),  $\text{H}_2\text{O}$  (aqua or aquo), CO (carbonyl), NO (nitrosyl).
7. Setelah penamaan ligan, kemudian atom logam pusat diberi nama. Ketika suatu kompleks anion maka atom pusatnya ditulis dengan nama latin dan diberi akhiran "-ate".
8. Keadaan oksidasi atom logam pusat dituliskan dengan penomoran (I) untuk oksidasi 1+; (II) untuk oksidasi 2+ dst.
9. Jika senyawa koordinasi disertai dengan ion lawan maka kation ditulis lebih dulu dari anion

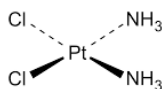
Contoh:

- a.  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ : Potassium hexa cyanide ferrate (II)
- b.  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{-2}$ : Tetra cyanide Nickelate (II) ion.

- c.  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{-2}$ : Tetra hydroxide zincate (II) ion.
- d.  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ : Tetra carbonyl Nickel (0).

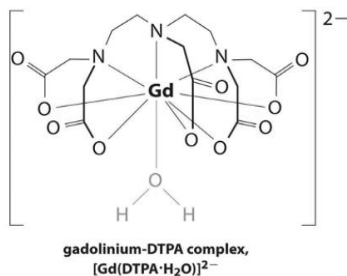
## G. Senyawa Kompleks dalam Bidang Farmasi

Perkembangan era modern telah mendorong berkembangnya ilmu pengetahuan terutamanya dalam bidang industri farmasi. Hal ini telah ditelitinya pengembangan senyawa koordinasi/kompleks seperti senyawa kompleksplatinum, palladium and ruthenium yang dikembangkan sebagai obat kanker, antibakteri, obat alzheimer dan malaria (Mohammed dan Tripathi, 2020). Sadler (2008) melaporkan bahwa senyawa kompleks platinum yang telah mendapatkan ijin klinikal trial untuk cancer adalah cisplatin (*cis*-diamminedichloroplatinum(II)). Bentuk cisplatin seperti Gambar 3.6.



**Gambar 3.6 Cisplatin sebagai senyawa kompleks Pt.**

Sedangkan aplikasi Gambar magnetic resonance imaging (MRI) pada hati, arteri dan vena dapat dilakukan pada pasien diinjekkan suatu kation logam paramagnetik pada senyawa kompleks gadolinium-DTPA yang stabil sebagai agen pengkontras MRI (Gambar 3.7). Dasar MRI ini adalah sifat magnetik dari inti H pada molekul air akan tetapi pada bagian molekul air ini memerlukan suatu senyawa kompleks untuk mempengaruhi sifat magnetik air tersebut pada sel normal, tumor dan darah.

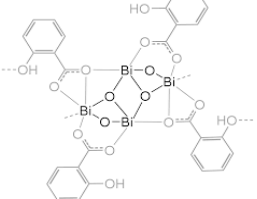
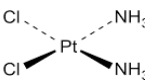
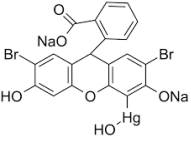
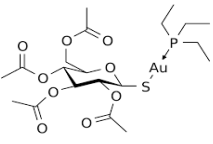
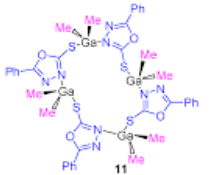


**Gambar 3.7 Senyawa kompleks gadolinium dengan ligan DTPA<sup>5-</sup> (diethylene triamine pentaacetic acid) (Anonim, 2023).**



Beberapa senyawa jenis senyawa kompleks dan aplikasinya dapat dilihat Tabel 3.4.

**Tabel 3.4 Beberapa senyawa kompleks yang bermanfaat dalam penanganan penyakit (Sodhi and Paul, 2019).**

Nama Senyawa	Struktur kompleks	Manfaat
Bismuth subsalicylate		Antacid
Cispatin		Anticancer
Merbromin		Antiseptic and diuretic
Auranofin		Anticancer
Heterosiklik gallium (III) tiolato		Anticancer

Selain Pt, banyak senyawa kompleks dimana penggunaan untuk pengobatan berbagai penyakit telah banyak dikemukakan. Hal ini menunjukkan bahwa aplikasi senyawa kompleks dalam industri farmasi merupakan hal yang sangat penting dalam pengembangan obat farmasi.

Tabel 3.4 menunjukkan beberapa senyawa kompleks yang digunakan dalam pengobatan berbagai penyakit.

## H. Evaluasi/Soal Latihan

1. Tuliskan senyawa kompleks dari reaksi berikut ini
  - a.  $\text{Ni}^{2+} (\text{aq}) + 4\text{NH}_3 (\text{aq}) \rightarrow$
  - b.  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} (\text{aq}) + 4 \text{NH}_3 (\text{aq}) \rightarrow$
  - c.  $\text{CuSO}_4 (\text{s}) + 6\text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow$
  - d.  $\text{CoCl}_2 (\text{s}) + 6\text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow$
  - e.  $\text{Cr}^{3+} + 4\text{OH}^- \rightarrow$
  - f.  $\text{Fe}^{3+} + 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow$
2. Tuliskan senyawa kompleks berikut ini:
  - a.  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$
  - b.  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$
  - c.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
  - d.  $[\text{Co}(2,2\text{-bipy})_3]^{3+}$
  - e.  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^+$
3. Tuliskan konfigurasi, bentuk geometri kompleks berikut ini...
  - a. Ion  $[\text{Fe}(\text{F})_6]^{3-}$
  - b. Ion  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
  - c. Ion  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
  - d. Ion  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
  - e. Ion  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

## I. Daftar Pustaka

- Anonim, 2023. The Formation of Complex ion. Diakses pada 27 Maret 2023 pada link: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General\\_Chemistry/Book%3AGeneral\\_Chemistry%3A\\_Principles\\_Patterns\\_and\\_Applications\\_\(Averill\)/17%3ASolubility\\_and\\_Complexation\\_Equilibria/17.04%3A\\_The\\_Formation\\_of\\_Complex\\_Ions](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Book%3AGeneral_Chemistry%3A_Principles_Patterns_and_Applications_(Averill)/17%3ASolubility_and_Complexation_Equilibria/17.04%3A_The_Formation_of_Complex_Ions)
- Asthana, A. 2021. Introduction to Coordination Chemistry. Libretexts. libretexts.org.
- Mohammed, H. S., & Tripathi, V. D. (2020). *Medicinal Applications of Coordination Complexes. Journal of Physics: Conference Series, 1664, 012070*. doi:10.1088/1742-6596/1664/1/012070

- Sadler, R. by P. J. (2008). "*Medicinal Applications of Coordination Chemistry.*" *Platinum Metals Review*, 52(1), 21–22. doi:10.1595/147106708x259497
- Sodhi, R. K. and Paul. S. 2019. Metal Complexes in Medicine: An Overview and Update from Drug Design Perspective. *Canc Therapy & Oncol Int J.* 2019; 14(2): 555883. DOI: 10.19080/CTOIJ.2019.14.555883

## BAB 4

### Dasar Titrimetri

---

---

#### **A. Tujuan Pembelajaran**

Mahasiswa dapat memahami titrimetri dan jenis titrimetri dalam aplikasinya dibidang farmasi

#### **B. Pendahuluan**

Analisis senyawa obat dapat dilakukan melalui analisis kualitatif atau kuantitatif. Secara umum, analisis obat itu dibedakan analisis konvensional dan analisis instrumental. Titrimetri ini merupakan salah satu jenis analisis konvensional yang masih digunakan dalam penetapan kadar obat, impuritas dan zat-zat lainnya. Beberapa jenis titrimetri seperti asidi-alkalimetri, argentometri, kompleksometri, oksidimetri dll.

Setiap jenis titrimetri ini memiliki kekhasan masing-masing dalam penetapan kadar zat dalam sampel. Misalnya asidimetri ini digunakan penetapan kadar basa dengan suatu larutan standar asam. Dimana larutan standar tersebut diletakkan dalam buret. Sehingga analisis kuantitatif asidimetri ini hanya digunakan untuk sampel-sampel yang memiliki sifat basa. Oleh karena itu, bab ini akan membahas dasar titrimetri dalam penetapan kadar suatu zat dalam sampel.

#### **C. Definisi dan Dasar Titrimetri**

Titrimetri adalah salah satu jenis analisis kuantitatif dimana mengukur volume titran yang sebanding dengan kadar zat yang diukur (didasari dengan prinsip stoikiometri) sehingga dikenal dengan analisis volumetri (Oriakhi, 2009). Jika suatu reaksi yang terjadi adalah:



Maka  $a$  mol analit bereaksi secara stoikiometri dengan  $t$  mol titran. Dimana  $a$  dan  $t$  merupakan koefisien reaksi dalam reaksi tersebut. Sehingga jumlah mol analit dapat diketahui dengan mengetahui volume titran yang diperlukan. Perlu kita ketahui, syarat reaksi dalam titrimetri adalah:

1. Berlangsung sempurna
2. Berlangsung cepat
3. Adanya indikator
4. Larutan standar mudah diperoleh

Syarat ini diperlukan untuk mempermudah proses titrimetri dilakukan. Larutan standar yang digunakan dapat berupa larutan standar primer atau larutan standar sekunder. Standar primer merupakan senyawa dengan kemurnian yang tinggi, stabil (tidak mudah terurai atau higroskopis). Oleh karena itu, konsentrasi larutan standar primer dapat diketahui dengan cara penimbangan yang tepat zat tersebut. Sehingga larutan standar sekunder merupakan larutan yang konsentrasinya diperoleh dengan penimbangan tetapi kemurnian sangat rendah atau tidak stabil. Standar sekunder dapat digunakan sebagai larutan standar apabila sudah dilakukan standarisasi dengan larutan standar primer. Berikut ini beberapa jenis standar primer dan sekunder yang bisa digunakan dalam nitrimetri (Tabel 4.1).

**Tabel 4.1 Contoh Larutan standar primer dan sekunder.**

No	Larutan Standar Primer	Larutan Standar sekunder
1	$K_2Cr_2O_7$	$KMnO_4$
2	Kalium Biftalat	HCl
3	Asam Oksalat	NaOH
4	Asam benzoat	$AgNO_3$
5	$Na_2CO_3$	KOH
6	$Na_2B_4O_7$	$H_2SO_4$

Tabel 4.1 merupakan beberapa contoh larutan standar primer dan sekunder. Larutan standar tersebut digunakan untuk menentukan kadar zat dalam sampel.

#### **D. Jenis Titimetri**

Sebelumnya telah dikatakan bahwa titrimetri merupakan salah satu analisis kuantitatif yang menghitung konsentrasi analit dengan mengukur volume titran yang digunakan untuk bereaksi. Jenis titrimetri ini dapat diklasifikasikan menjadi:

1. Titrasi asam basa (Asidi-alkalimetri)
 

Asidimetri ini merupakan jenis titrasi penetapan sampel basa dengan larutan standar asam sedangkan alkalimetri adalah penetapan sampel asam dengan larutan standar basa.
2. Titrasi Kompleksometri
 

Titrasi ini terjadi karena adanya pembentukan kompleksantara titran dan analitnya.
3. Titrasi pengendapan (argentometri)
 

Titrasi pengendapan ini biasanya menggunakan titran  $\text{AgNO}_3$  yang digunakan untuk menentukan kandungan halogen dalam sampel. Oleh karena titran titrasi pengendapan itu  $\text{AgNO}_3$  maka dikenal dengan anam argentometri.
4. Titrasi redoks (oksidimetri)
 

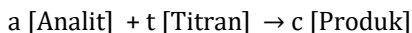
Titrasi redoks ini terjadi karena adanya reaksi oksidasi reduksi antara titran dan analit. Biasanya yang digunakan sebagai titran itu memiliki sifat oksidator.
5. Titrasi khusus/kombinasi
 

Titrasi ini merupakan titrasi yang mana reaksi didalamnya terjadi kombinasi reaksi. Salah satu contohnya yaitu nitrimetri. Nitrimetri ini terdapat suatu reaksi pembentukan garam diazonium (reaksi diazotasi) dan juga adanya reaksi oksidasi reduksi sehingga proses penentuan titik akhirnya dapat diamati.

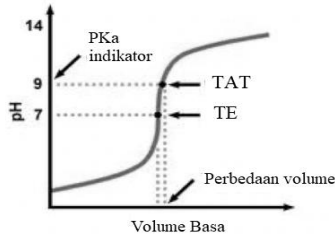
Pembahasan lebih detail beberapa jenis titrasi ini akan dibahas pada bab berikutnya. Bab selanjutnya akan memberikan Gambaran proses penetapan kadar dengan berbagai jenis titrasi titrimetri ini.

## **E. Penentuan Titik Akhir Titrasi**

Hal yang terpenting dalam titrimetri ialah bagaimana menentukan titik akhir titrasi (TAT). Dalam titrasi, Penentuan TAT sebaiknya mendekati dengan titik ekivalennya (TE). Akan tetapi, penentuan TAT itu sangat tergantung pada pemilihan indikator yang digunakan. Reaksi antara analit dan titran sebagai berikut:



Pada saat TE maka mol analit = mol titran. Artinya semua analit telah sempurna bereaksi dengan titran. Oleh karena itu, nilai TAT itu harus mendekati nilai TE. Semakin jauhnya nilai TAT dengan nilai TE maka akan menyebabkan kesalahan analisis semakin besar. Ilustrasi seperti pada Gambar 4.1.

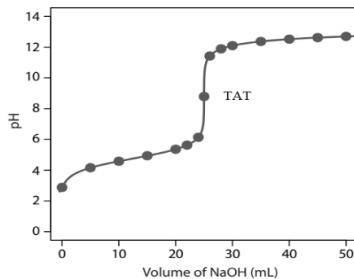


**Gambar 4.1 Perbedaan Volume titran saat TE dan TAT dalam mempengaruhi kesalahan analisis (Anonim, 2017).**

Gambar 4.1. menunjukkan bahwa perbedaan sedikit TE dan TAT masih dalam batas kesalahan yang diterima. Oleh karena itu pemilihan indikator sebagai penentu TAT menjadi salah satu faktor penting dalam menghasilkan analisis yang akurat.

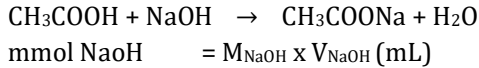
## **F. Perhitungan**

Penentuan Kadar suatu zat dalam sampel dengan titrimetri didasarkan pada konsep mol. Hal ini dikarenakan saat analit yang dicari habis bereaksi dengan titran maka jumlah mol analit itu sebanding dengan mol titrannya. Ilustrasi pada Gambar 4.2. yang merupakan titrasi asam asetat dengan NaOH.



**Gambar 4.2 Hasil Kurva Titrasi  $\text{CH}_3\text{COOH}$  dengan NaOH (Harvey, 2016).**

Gambar 4.2. ini menunjukkan bahwa pada saat TAT ini analit diperkirakan sudah habis bereaksi dengan titrannya. Oleh karena itu, penentuan kadar analitnya dapat dilakukan berdasarkan mol analit sebanding dengan mol titrannya sesuai reaksi berikut:



sesuai persamaan reaksinya, maka:

$$\begin{aligned} \text{mmol CH}_3\text{COOH} &= \text{mmol NaOH} \\ &= M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} \text{ (mL)} \\ \text{mg CH}_3\text{COOH} &= M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} \text{ (mL)} \times \text{BM}_{\text{CH}_3\text{COOH}} \end{aligned}$$

Dimana BE = BM/valensi, dengan valensi CH<sub>3</sub>COOH= 1, maka BE = BM

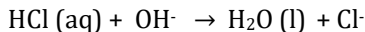
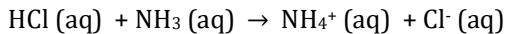
$$\text{Kadar CH}_3\text{COOH} \text{ (%) } = \frac{M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} \text{ (mL)} \times \text{BE}_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{\text{Bobot sampel (mL)}} \times 10^{-3} \times 100\%$$

## G. Contoh Kasus/Soal

Penentuan protein dalam suatu sample keju ditentukan dengan metode Kjeldal. Sampel sebanyak 0,9814 gram, Nitrogennya dioksidasi menjadi NH<sub>4</sub><sup>+</sup> kemudian mengubah NH<sub>3</sub> dengan NaOH. NH<sub>3</sub> yang terbentuk didestilasi dan dimasukkan dalam erlenmeyer yang mengandung 50 mL HCl 0,1047 M. Kelebihan HCl dititrasi kembali dengan NaOH 0,1183 M dan membutuhkan volume sebanyak 22,84 mL dengan indikator bromotimol biru saat mencapai TAT. Berapakah kadar protein(%) jika diasumsikan 6,38 protein setiap gram nitrogen yang ada pada sampel?

Jawab:

Reaksi yang terjadi :



$$\text{mol HCl awal} = (0,1047 \text{ M HCl})(0,05 \text{ L HCl}) = 5,235 \cdot 10^{-3} \text{ mol HCl}$$

$$\text{mol HCl sisa} = \text{mol NaOH}$$

$$= 0,1183 \text{ M} \times 0,02284 \text{ L} = 2,702 \cdot 10^{-3} \text{ M NaOH}$$



$$\begin{aligned} \text{mol HCl bereaksi dengan NH}_3 &= \text{mol HCl awal} - \text{mol HCl sisa} \\ &= (5,235 \cdot 10^{-3}) - (2,702 \cdot 10^{-3}) \\ &= 2,533 \cdot 10^{-3} \text{ mol HCl} \end{aligned}$$

mol protein itu setara dengan jumlah HCl yang bereaksi dengan NH<sub>3</sub>.

$$\text{mol N} = 2,533 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{gram N} = 2,533 \cdot 10^{-3} \times \text{BM N} = 2,533 \cdot 10^{-3} \times 14 = 0,03549 \text{ gram}$$

$$\text{gram protein} = 0,03549 \times 6,38 \text{ protein} = 0,2264 \text{ gram}$$

$$\% \text{ protein} = 0,2264 \text{ gram} \times 100\% / 0,9814 \text{ gram} = 23,1\%(w/w)$$

## H. Aplikasi dalam Bidang Farmasi

Secara umum, titrimetri digunakan untuk menentukan senyawa yang tidak diketahui secara kuantitatif dengan cara mentitrasi analit dengan suatu titran tertentu. Oleh karena itu, titrimetri ini sangat penting diaplikasikan di industri farmasi. Hal ini dikarenakan beberapa produk farmasi masih dapat ditentukan dengan cara ini seperti membedakan antara karbonat dan bikarbonat. Selain itu, pengembangan titrimetri ini seperti metode Karl Fisher biasa digunakan untuk penetapan kadungan air. Metode Karl Fisher ini juga merupakan metode sangat selektif dan sensitif dalam penentuan air. Aplikasi metode titrimetri ini dalam industri farmasi seperti:

### 1. Analisis kemurnian

Keefektifan obat itu bergantung dengan dosisnya. Oleh karena itu, keakuratan dan presisi dosis suatu obat sangat penting dilakukan. Oleh karena itu, titrimetri ini dapat digunakan untuk analisis kemurnian dosis obat dalam suatu pil, kapsul, atau obat cair.

### 2. Analisis kandungan senyawa

Seperti halnya analisis kemurnian, Titrimetri ini dapat digunakan untuk menentukan senyawa unknown pada suatu obat. Hal ini biasanya digunakan untuk analisis bahan obat non aktif seperti bahan preservatif. Titrasi redoks biasanya digunakan dalam analisis ini.

### 3. Analisis kadar air (metode Karl Fisher)

Kita telah mengetahui bahwa penentuan kadar air dalam suatu produk farmasi itu sangat penting. Oleh karena itu, dikembangkan metode titrasi untuk menentukan kadar air

tersebut. Metode tersebut kita kenal dengan nama Metode Karl Fisher. Metode ini dapat digunakan untuk penentuan kadar air dalam produk farmasi yang kandungannya lebih dari 1-2%.

## I. Evaluasi/Soal Latihan

1. Perhatikan reaksi berikut ini:  
$$2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$$

mol NaOH setara dengan .... mol  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
2. Prediksikan volume NaOH yang diperlukan untuk mentitrasi 10 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M dengan NaOH 0,2 M! Tuliskan reaksinya!
3. 25,0 mL NaOH direaksikan dengan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Volume  $\text{H}_2\text{SO}_4$  yang diperlukan untuk mencapai TAT sebanyak 21,20 mL. Hitung konsentrasi NaOH tersebut!

## J. Daftar Pustaka

- Dorizzi, B, 2017. Chapter 20 – Volumetric Analysis. TsFx
- Harvey, D. T. 2016. Analytical Chemistry 2.1: Chapter 9. Titrimetric Methods. [CC BY-NC-SA 4.0](#) license
- Oriakhi, C. O. 2009. Chapter 14: Volumetric Analysis. *Chemistry in Quantitative Language: Fundamentals of General Chemistry Calculations* (New York, 2009; online edn, Oxford Academic, 12 Nov. 2020). <https://doi.org/10.1093/oso/9780195367997.003.0018>, diakses pada 8 April 2023.

# BAB 5

## Kompleksometri

---

---

### A. Tujuan Pembelajaran

Mahasiswa dapat menentukan penggunaan titrasi Kompleksometri.

### B. Pendahuluan

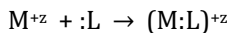
Titrasi kompleksometri merupakan salah satu cara untuk menetapkan kadar suatu logam; ion logam dalam suatu larutan buffer pada pH tertentu, dititrasi dengan senyawa pembentuk kompleks. Penentuan logam dengan kompleksometri ini dapat digunakan untuk penentuan logam seperti seng pada produk farmasi, kesadahan air (mg dan Ca), kalsium pada produk susu, dll.

Seperti halnya titrimetri lainnya, titrasi kompleksometri lebih merupakan aplikasi dari suatu reaksi pembentukan kompleks antara analit (logam) dengan titran EDTA dimana titik ekuivalennya (TE) ditetapkan dengan cara tertentu. Proses pembentukan kompleks suatu senyawa kadang ada yang cepat dan lambat. Bab kompleksometri ini akan menjelaskan mengenai dasar kompleksometri dan hal-hal yang perlu diperhatikan dalam titrasi ini.

### C. Definisi dan Dasar Kompleksometri

Hampir semua ion logam dapat membentuk kompleks koordinasi dengan ion atau molekul tertentu. Senyawa pembentuk kompleks dengan ion logam disebut ligan. Ligan atau senyawa pembentuk kompleks boleh jadi mempunyai beberapa pasangan elektron donor yang mampu mengikat suatu ion logam (dalam bentuk satu atau lebih ikatan kovalen atau kovalen koordinatif) menjadi suatu kompleks (yang mempunyai sifat yang berbeda dengan sifat ion logam tersebut ketika dalam keadaan bebas).

Ikatan kovalen terbentuk antara ion logam pusat dengan ligan. Dua elektron dalam setiap pasangan elektron disediakan oleh ligan. Jadi, ligan adalah donor pasangan elektron dan ion logam adalah penerima pasangan elektron:

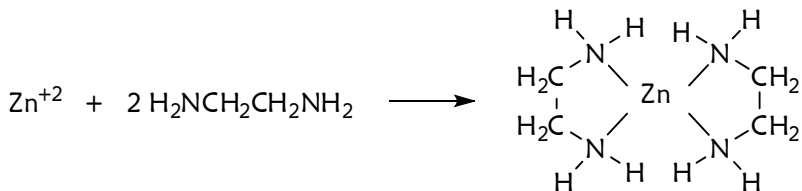


Dengan beberapa pengecualian, ligan pada kompleks koordinasi adalah berupa atom atau gugus dengan satu atau lebih pasangan elektron "unshare". Ligan ini misalnya ion halida (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>), basa nitrogen (amoniak, amin alifatis, piridin), ion hidroksida, -OH organik tertentu, -COOH, senyawa karbonil, dan beberapa gugus fungsional yang mengandung sulfur, fosfor, atau arsen.

Ligan dapat diklasifikasi berdasarkan jumlah tempat (site) pada molekulnya yang berikatan dengan ion logam. Ligan dengan satu tempat yang terlibat dalam pembentukan kompleks disebut ligan unidentat ("satu gigi"). Ion halida, ion sianida, air, dan amoniak adalah contoh ligan unidentat.

Ligan dapat juga diklasifikasi lebih spesifik lagi sesuai dengan jumlah gugus donor pada struktur molekulnya. Jika terdapat satu gugus, disebut ligan unidentat ("satu gigi"). Jika terdapat dua gugus, disebut bidentat ("dua gigi"), dst. Molekul atau ion yang mempunyai dua atau lebih gugus donor yang berikatan dengan ion logam lebih umum disebut dengan ligan multidentat.

Jika ligan multidentat berikatan dengan suatu ion logam pada lebih dari satu tempat, maka akan terbentuk suatu struktur berbentuk cincin. Senyawa yang berbentuk cincin ini disebut kelat; kompleksnya disebut kompleks kelat. Selanjutnya, kelat digambarkan sebagai suatu struktur cincin heterosiklik dimana suatu atom logam merupakan bagian daripada cincin. Pada contoh kompleks kelat di bawah ini terlihat dua cincin kelat, tiap cincin terdapat dua ikatan kovalen antara nitrogen dan seng sesuai dengan Gambar 5.1.



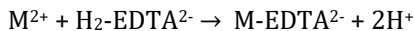
**Gambar 5.1 Contoh kompleks kelat dari ion logam Zn.**

## D. Stabilitas Kelat dan Konstanta Kesetimbangan

Stabilitas kelat biasanya lebih besar dibandingkan dengan kompleks logam-unidentat. Dissosiasi kelat lebih kecil dibandingkan ion kompleks. Biasanya, jika pembentukan kelat terjadi melalui atom oksigen atau nitrogen, akan terbentuk cincin beranggota 5 atau 6 (*5 or 6-membered ring*). Cincin dengan ukuran berbeda dapat saja terjadi, tapi cincin beranggotakan 5 atau 6 umumnya bersifat sangat stabil.

Ligan yang membentuk kelat larut-air disebut senyawa sekuestering (*Sequestering agents*). Senyawa sekuester yang paling umum digunakan adalah Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA). EDTA membentuk kelat yang larut-air dengan kebanyakan logam. EDTA ini digunakan sebagai titran untuk ion logam, dan kompleks yang terbentuk lebih stabil dibandingkan dengan kompleks yang terbentuk dari ligan unidentat.

Selama titrasi kompleksometri, pH larutan dijaga agar tetap konstan menggunakan larutan buffer. Mengontrol pH adalah menjadi penting, manakala ion hidrogen berperan dalam proses pembentukan kelat. Kebanyakan ligan adalah basa dan mengikat ion logam pada range pH yang lebar. Beberapa ion hidrogen tersebut seringkali diganti tempatnya (pada ligan) oleh logam selama pembentukan kompleks. Persamaan reaksi berikut ini menggambarkan kompetisi antara ion logam dan ion hidrogen.



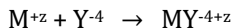
Jadi, stabilitas kompleks logam tergantung pada pH. Pada larutan dengan pH rendah, ion hidrogen yang tersedia untuk berkompetisi dengan ion logam adalah lebih banyak dan kesetimbangan menjadi bergeser ke kiri, sehingga menurunkan stabilitas kompleks. Hanya logam yang membentuk kompleks yang sangat stabil dengan titran yang dapat dititrasi dalam larutan asam; sebaliknya, logam yang membentuk kompleks tidak stabil akan efektif jika dititrasi dalam larutan basa.

Kecuali logam alkali tanah, kebanyakan kation logam dapat ditetapkan dengan cara titrasi menggunakan senyawa pembentuk kompleks. Kompleks logam alkali tanah mengalami dekomposisi pada pH dibawah 7, sedangkan Cu, Pb dan Ni membentuk kompleks yang

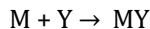
stabil hingga pH 3 dan karenanya dapat dititrasi secara selektif dengan keberadaan alkali tanah.

Kekuatan atau stabilitas kompleks dengan EDTA adalah berbeda-beda antara ion logam yang satu dengan lainnya. Konstanta pembentukan (seringkali disebut konstanta stabilitas) adalah suatu ukuran kekuatan suatu kompleks.

Reaksi umum pembentukan suatu kompleks logam-EDTA adalah



Dalam bentuk tanpa muatan, reaksi ini adalah



Konstanta pembentukan dinyatakan sebagai

$$K = \frac{[MY]}{[M][Y]}$$

Sebagai catatan, pada konstanta pembentukan yang digambarkan,  $Y^{-4}$  (ditulis singkat dengan  $Y$ ) adalah spesies reaktif EDTA yang sesungguhnya. Beberapa nilai konstanta pembentukan kompleksatom pusat dengan EDTA seperti Tabel 5.1.

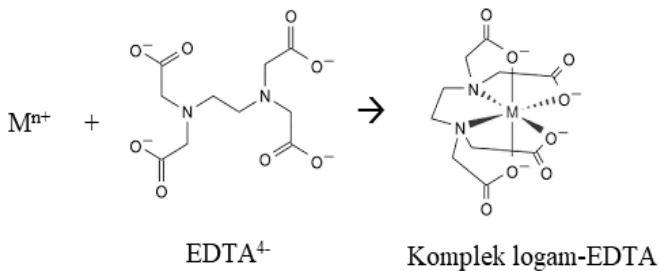
**Tabel 5.1 Konstanta pembentukan kompleks EDTA dengan berbagai logam pada suhu 20 °C, konsentrasi ion 0,1M.**

Ion logam	Log $K_{MY}$	Ion logam	Logam $K_{MY}$
$Fe^{3+}$	25,1	$Al^{3+}$	16,13
$Hg^{2+}$	21,80	$Fe^{2+}$	14,33
$Cu^{2+}$	18,80	$Mn^{2+}$	13,79
$Ni^{2+}$	18,62	$Ca^{2+}$	10,70
$Pb^{2+}$	18,04	$Mg^{2+}$	8,69
$Zn^{2+}$	16,50	$Ba^{2+}$	7,76
$Cd^{2+}$	16,46	$Ag^{2+}$	7,3
$Co^{2+}$	16,31		

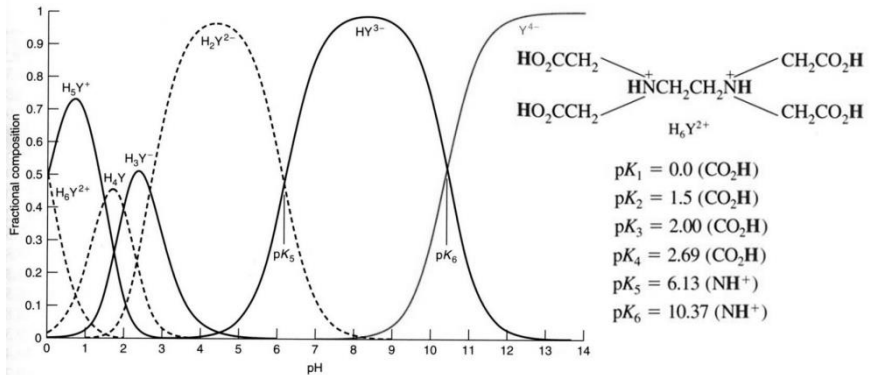
## E. Dasar Ikatan Logam dan EDTA

Senyawa poliamin dan senyawa asam poliaminokarboksilat membentuk kelat-stabil (biasanya 1:1) dengan ion logam. Poliamin membentuk kelat-stabil dengan hanya beberapa ion logam, misalnya Zn, Co, Hg(II), Cu(II) dan Ni, dan karenanya digunakan terbatas untuk mentitrasi ion logam tersebut. Struktur dan stabilitas kelat yang terbentuk antara logam dengan asam poliaminokarboksilat adalah mirip dengan kelat yang terbentuk antara logam dengan poliamin; bedanya: asam poliaminokarboksilat digunakan lebih luas karena membentuk kompleks-stabil dengan berbagai ion logam dan karenanya penggunaannya lebih luas.

Asam poliaminokarboksilat yang paling umum digunakan adalah asam etilendiamintetra asetat (EDTA); dalam bentuk garam natrium yang larut air. EDTA membentuk kompleks yang kuat dengan sejumlah besar ion logam. EDTA dapat menjadi ligan heksadentat, membentuk ikatan koordinasi melalui empat gugus karboksilat dan dua atom nitrogen yang melekat padanya (Gambar 5.2). Beberapa ion logam menggunakan 4 atau 5 gugus pengikat tersebut, tetapi hal yang paling penting adalah bahwa EDTA selalu bereaksi dengan ion logam dengan rasio 1:1. Semua kompleksnya bersifat larut-air, sebagian besar tidak berwarna atau sedikit berwarna.

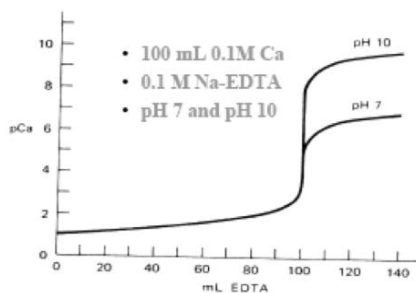
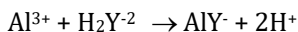
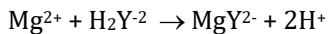


**Gambar 5.2 Reaksi pembentukan kelat logam-EDTA (Shiundu, 2021).**



**Gambar 5.3 Distribusi bentuk EDTA pada berbagai pH (Najjar, 2021).**

Bentuk asam EDTA sering digambarkan dengan  $\text{H}_4\text{Y}$ . Jika basa kuat (misalnya  $\text{NaOH}$ ) ditambahkan pada  $\text{H}_4\text{Y}$ , terjadi netralisasi dalam beberapa tahap, dan terbentuk  $\text{H}_3\text{Y}^-$ ,  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ ,  $\text{HY}^{3-}$  dan  $\text{Y}^{4-}$ . Hal ini menandakan ada pengaruh pH terhadap aktivitas EDTA yang distribusinya seperti Gambar 5.3. Asam bebas ( $\text{H}_4\text{Y}$ ) dan garam mononatrium ( $\text{NaH}_3\text{Y}$ ) tidak begitu larut dalam air sehingga tidak begitu baik dijadikan titran, tetapi garam dinatrium EDTA ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ ) bersifat larut dan dapat digunakan. Ion hidrogen dibebaskan selama titrasi ion logam dengan dinatrium EDTA; sebagai contoh:



**Gambar 5.4 Pengaruh pH titrasi pada penentuan TATnya (Shiundu, 2021).**



Karena pelepasan ion hidrogen ini, larutan di-bufer untuk mencegah terjadinya perubahan pH yang besar selama titrasi. Larutan EDTA stabil jika disimpan dalam wadah polietilen, dan mengalami perubahan secara perlahan-lahan jika disimpan dalam wadah botol gelas. Larutan EDTA distandarisasi dengan kalsium karbonat murni. Pengaruh pH ini akan menyebabkan pengamatan TAT yang terjadi dimana pada pH 10 , TATnya lebih mudah teramati dibandingkan pH 7 (Gambar 5.4).

## **F. Jenis Titrasi Kompleksometri**

Titrasi kompleksometri memiliki beberapa jenis. Secara umum titrasi ini dikenal yaitu titrasi langsung dan titrasi tidak langsung. Beberapa jenis titrasi tidak langsung pada kompleksometri seperti titrasi kembali, dan titrasi asam basa. Pengelompokan titrasi kompleksometri sebagai berikut:

### 1. Titrasi langsung

Pada prosedur ini, larutan standar EDTA ditambahkan pada larutan ion logam hingga titik akhir dapat dideteksi dengan cara mengamati perubahan warna larutan, atau hingga terjadi perubahan mendadak pada potensial elektroda, konduktivitas, arus difusi atau tanda lainnya yang dapat dideteksi dengan alat. Prosedur ini analog dengan titrasi asam-basa. Asam sitrat, tartrat dan trietanolamin ditambahkan, jika perlu, untuk mencegah terjadinya pengendapan logam hidroksida atau garam basa. Jika diperlukan pH 9-10, bufer amonium dan amonim klorida seringkali ditambahkan.

Contoh:

Kalsium karbonat sebanyak 200 mg yang telah dikeringkan pada suhu 200 °C selama 4 jam, dibasahkan dengan beberapa ml air, kemudian dilarutkan dengan beberapa tetes HCl 3N. Larutan kemudian diencerkan dengan 100 ml air, ditambah 15 ml larutan NaOH 1N, ditambah 300 mg indikator biru hidrosinaftol, dan dititrasi dengan larutan standar dinatrium edetat 0,05M hingga titik akhir (larutan berwarna biru).

## 2. Titrasi-kembali

Titrasi-kembali melibatkan penambahan larutan standar EDTA sedikit berlebih pada logam yang ditetapkan, kelebihan dititrasi dengan larutan standar logam yang kedua (larutan standar ion metal). Logam yang bereaksi sangat lambat dengan larutan standar EDTA dapat ditetapkan dengan cara titrasi kembali, jika perlu dihangatkan sebelum dititrasi atau ditunggu beberapa saat hingga reaksi pembentukan kompleks berlangsung sempurna.

Contoh:

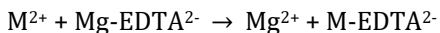
Larutan asam yang mengandung garam mangan ditambah EDTA berlebih dan di-bufer dengan amoniak sehingga pH larutan menjadi 10. Setelah senyawa kelat terbentuk sempurna, kelebihan EDTA dititrasi dengan larutan standar Zn(II) menggunakan EBT sebagai indikator.

Contoh lainnya:

- a. Penetapan kadar logam Co, Ni atau Al menggunakan indikator EBT. Penetapan tidak dapat dilakukan secara langsung karena logam-logam tersebut membentuk kompleks stabil dengan EBT.
- b. Penetapan kadar logam dalam garamnya; misalnya, Pb dalam Pb-sulfat, Mg dalam magnesium amonium fosfat, atau Ca dalam kalsium oksalat.

## 3. Titrasi Pengganti atau Substitusi

Titrasi pengganti melibatkan pertukaran ion logam dari suatu kompleks (titran, misalnya Mg-EDTA) dengan ion logam M (analit, dalam larutan uji) yang ditetapkan. Ion logam pada titran berbeda dengan ion logam analit yang ditetapkan. Penggantian dapat terjadi jika kompleks logam analit-EDTA bersifat lebih stabil daripada kompleks Mg-EDTA.

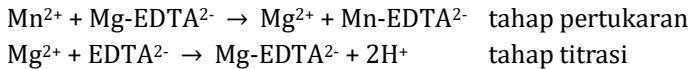


Titrasi pengganti dapat digunakan jika titrasi kembali tidak mungkin dilaksanakan.

Contoh:

Sejumlah tertentu larutan standar kelat (Mg-EDTA) berlebih ditambahkan pada larutan Mn(II). Pertukaran logam disini terjadi karena kompleks Mn-EDTA lebih stabil dibandingkan kompleks Mg-EDTA. Ion Mg dalam bentuk bebas selanjutnya dititrasi dengan larutan standar EDTA.

Reaksi:



Pertukaran logam dapat juga dilakukan terhadap Ca dengan Mg (menggunakan indikator EBT), dan Ba dengan Zn (dalam medium amoniak pekat).

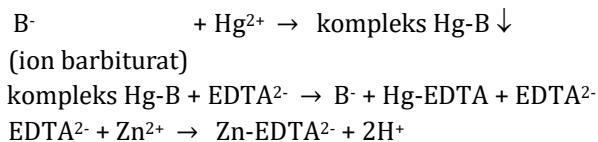
#### 4. Titrasi tidak langsung

Metode titrasi tidak langsung dapat dilakukan untuk menetapkan ion, misalnya anion, yang tidak bereaksi dengan suatu EDTA. Pada contoh berikut, reaksi yang terjadi merupakan gabungan reaksi pembentukan kompleks dengan reaksi pengendapan.

Contoh:

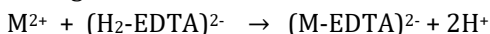
Barbiturat tidak bereaksi dengan EDTA tetapi dapat diendapkan secara kuantitatif dari larutan basa dengan ion merkuri(II) sebagai kompleks 1:1. Setelah diendapkan dengan Hg(II) berlebih, endapan disaring dan dilarutkan kembali dalam larutan standar EDTA berlebih, kemudian dititrasi dengan larutan standar Zn(II).

Reaksi:



#### 5. Titrasi alkalimetri-kompleksometri

Jika ion logam divalent atau polivalen ditambahkan pada larutan garam EDTA maka akan dibebaskan dua ion hidrogen:



Pada larutan yang tidak di-bufer, asam yang dibebaskan dapat dititrasi dengan larutan standar basa dan titik akhir ditetapkan menggunakan indikator asam-basa.

## **G. Selektivitas Titrasi dan Masking Agent**

EDTA merupakan jenis titran pada titrasi kompleksometri yang akan berinteraksi dengan ion logam. EDTA sebenarnya adalah titran yang sangat tidak selektif karena dapat membentuk senyawa kelat-stabil dengan berbagai ion logam. Jika berbagai ion logam terdapat dalam suatu larutan maka data titrasi adalah berupa kandungan logam total. Karena itu dicari metode praktis yang dapat meningkatkan selektivitas titran. Titrasi dapat dilakukan secara selektif untuk suatu ion logam yang terdapat dalam bentuk campuran dengan logam lain, dengan cara:

1. Mengatur pH medium tempat berlangsungnya reaksi

Pembentukan kelat dari suatu logam tergantung pada pH medium tempat berlangsungnya reaksi. Dalam larutan asam lemah, kelat dari beberapa logam, misalnya logam alkali tanah, mengalami disosiasi secara sempurna. Dalam larutan asam, bismut (dalam campurannya dengan alkali tanah) dapat dititrasi dengan EDTA. Metode ini didasarkan pada perbedaan stabilitas kelat yang terbentuk antara ion logam dan EDTA.

2. Menggunakan indikator logam yang selektif

Pyrocatechol violet merupakan contoh indikator logam yang selektif. Senyawa ini khusus bereaksi dengan bismut dalam larutan asam (pH 2-3). Bismut dapat dititisi langsung dengan suatu EDTA dalam keberadaan Pb, Ca atau Zn. Jika Bismut dan seng terdapat dalam suatu campuran, bismut dapat dititrasi secara langsung dalam larutan asam menggunakan indikator Pyrocatechol violet. Setelah titrasi berjalan sempurna, larutan ditambah bufer amoniak sehingga pH larutan menjadi 10 dan titrasi dilanjutkan hingga tercapai titik akhir.

3. Menggunakan senyawa pengendap selektif

Pengendap selektif yang umum digunakan adalah oksalat untuk ion Ca, sulfida untuk logam-logam berat, fluorida

untuk aluminium, dan hidroksida untuk beberapa logam transisi, besi dan magnesium. Prosedur pengendapan ini didasarkan pada metode pemisahan (analisis kualitatif dan kuantitatif) klasik.

**Tabel 5.2 senyawa masking agent.**

<b><i>Masking agent</i></b>	<b><i>Logam yang di-masking</i></b>
Sianida	Nikel, kobal, seng, kamium, tembaga, besi (II)
Iodida	Merkuri
Asam askorbat	Besi(III), tembaga
Trietanolamin	Besi (III), aluminium, mangan
BAL (2,3-dimerkapto-1-propan-1-ol)	Timah, cadmium, merkuri, seng
Tiron (dinatrium katekol-3,5-disulfonat)	Aluminium, besi (III)

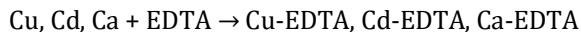
4. Menambahkan *masking agent* pada medium tempat berlangsungnya reaksi.

Metode penghilangan gangguan ion-ion logam dengan penambahan *masking agent* pada titrasi kompleksometri digunakan secara luas. Senyawa yang digunakan biasanya *auxillary chelating compound* atau *complexing compound*, yang secara selektif bereaksi dengan ion logam pengganggu membentuk kompleks yang jauh lebih stabil dibandingkan kompleksnya dengan EDTA. Karenanya, penghilangan gangguan ini disebut di-masking. Contoh senyawa *masking agent* terdapat pada Tabel 5.2.

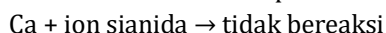
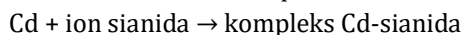
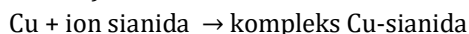
Contoh titrasi menggunakan *masking agent* adalah analisis Cu, Cd dan Ca. Titrasi secara langsung terhadap campuran ini dengan larutan standar EDTA memberikan hasil berupa jumlah ketiga ion. Cu dan Cd dapat dimasking dengan penambahan sianida ke dalam larutan, sehingga yang dapat dititrasi adalah semata-mata Ca. Jika formaldehid atau kloralhidrat ditambahkan pada campuran yang mengandung sianida, yang dimasking hanya Cu, dan yang dititrasi dengan

EDTA adalah Ca dan Cd. Dengan cara ini, kadar ketiga ion ditetapkan dalam tiga tahap. Reaksi-reaksi yang terjadi pada berbagai tahap pada prosedur ini adalah sebagai berikut:

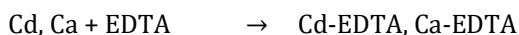
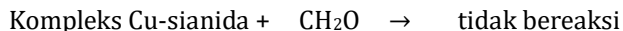
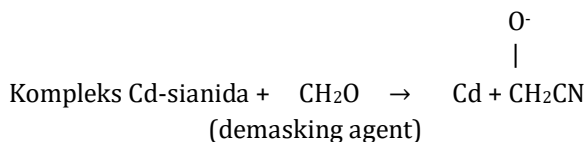
Tahap 1. Semua logam dititrasi



Tahap 2. Hanya Ca yang dititrasi (Cu dan Cd dimasking dengan sianida)



Tahap 3. Ca dan Cd yang dititrasi (Ca dimasking)



## H. Jenis Indikator pada Titrasi Kompleksometri

Indikator untuk titrasi ion logam dengan zat pembentuk kompleks (EDTA) biasanya adalah senyawa dengan intensitas warna yang kuat, dan warnanya berubah jika membentuk kompleks dengan ion logam yang dititrasi. Titrasi terhadap ion logam terdiri dari dua reaksi berurutan:

1. Reaksi titrasi ion logam bebas dengan EDTA.
2. Reaksi pemecahan kompleks logam-indikator melalui pembentukan kompleks logam-EDTA yang terikat sangat kuat.

Reaksi nomor 2 berlangsung pada berbagai nilai pM, tergantung pada konstanta pembentukan kondisional dari indikator logam (yang digunakan) pada suatu pH titrasi (Gambar 5.5).

### Konsep pM

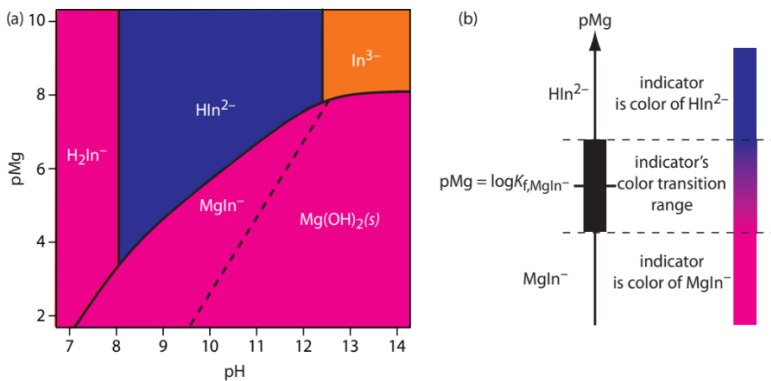
Jika K adalah konstanta stabilitas,

$$K = \frac{[MY]}{[M][Y]}$$

maka,  $[M] = \frac{[MY]}{[Y]K}$

atau  $\log[M] = \log \frac{[MY]}{[Y]} - \log K$

dan  $pM = \log \frac{[Y]}{[MY]} - pK$



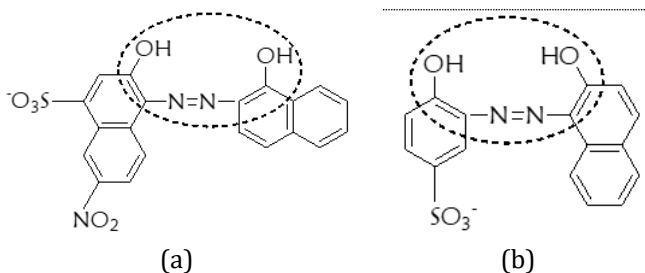
**Gambar 5.5 Proses perubahan Indikator pada Kompleksometri (Harvey, 2016).**

Untuk mendapatkan titik akhir yang tajam dan akurat, maka pM pada titik ekivalen titrasi harus berada dalam range pM dimana kompleks logam-indikator dipecah. Hal lain yang tidak kalah penting adalah reaksi antara indikator-logam dengan EDTA harus berjalan cepat. Selanjutnya kita akan mempelajari mengenai jenis indikator pada titrasi ini.

1. Eriochrome Black T (EBT) dan Calmagite

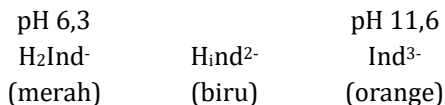
EBT dan Calmagit membentuk kompleks berwarna dengan kebanyakan kation logam. Bagian yang dilingkari pada molekul memberikan respon terhadap proses pembentukan kompleks. Kedua atom oksigen pada bagian ini mengalami kehilangan proton dan menjadi terikat dengan logam. Sinonim

EBT : Erio T, Solochrome Black, Eriochromeschwarz T, Mordant Black, Mordant Black II. Struktur senyawa Eriochrome Black T dan Calmagite tertera pada Gambar 5.6.



**Gambar 5.6 Struktur senyawa (a) Eriochrome Black T dan (b) Calmagite.**

EBT dan calmagite mempunyai sifat asam-basa. Transisi asam-basa EBT adalah sebagai berikut:

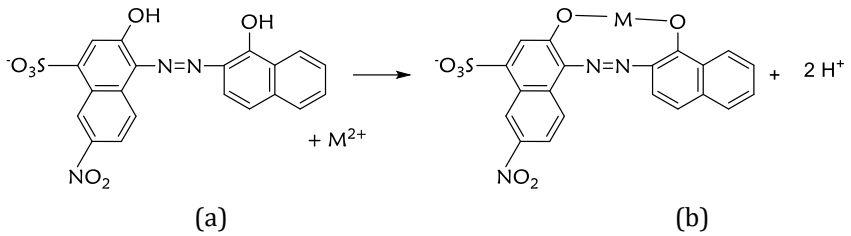


Kompleks logam-EBT berwarna biru pada pH 6,3-11,6.

Calmagite mempunyai transisi yang mirip dengan EBT, transisi terjadi pada pH lebih tinggi (masing-masing pada pH 8,1 dan 12,4). Kompleks logamnya pada pH 8,1-12,4 berwarna merah.

EBT pada pH 10 berwarna biru dan sebagian besar kompleksnya berwarna kemerahan. Di bawah pH 6,3 dan di atas pH 11,5 EBT berwarna kemerahan seperti warna kompleksnya; karenanya titrasi dilakukan dengan penambahan buffer agar pH larutan tetap 10. Gambar 5.7 menggambarkan Reaksinya dengan kation logam divalent:





**Gambar 5.7** Reaksi EBT dengan kation logam divalent. (a) berwarna biru (pH 10) dan (b) berwarna pink.

Logam Mg, Ca, Cd, Zn, Mn, Pb dan merkuri ( $\text{Hg}^+$ ) dapat dititrasi langsung (indikator EBT). EBT disarankan digunakan untuk titrasi  $\text{Mg}(\text{II})$ ,  $\text{Ca}(\text{II})$ , dan  $\text{Mn}(\text{II})$  dalam larutan basa. Untuk Ba, lebih baik ditambah dinatrium edetat berlebih dan kelebihan dititrasi kembali dengan larutan standar  $\text{MgCl}_2$ . Larutan ion Mg  $10^{-6}$ - $10^{-7}$  M memberikan warna merah terang dengan EBT.

Logam Co, Ni, Cu, Al dan Ag membentuk kompleks yang lebih stabil dengan EBT dibandingkan dengan edetat dan karenanya tidak dapat digunakan sebagai indikator. Ion besi ( $\text{Fe}^{3+}$ ) dan serium ( $\text{Ce}^{4+}$ ) dan Vanadat mengoksidasi EBT, sedangkan ion stannous dan titanous mereduksi. Semua ion tersebut mengganggu dan harus dikeluarkan atau di-masking.

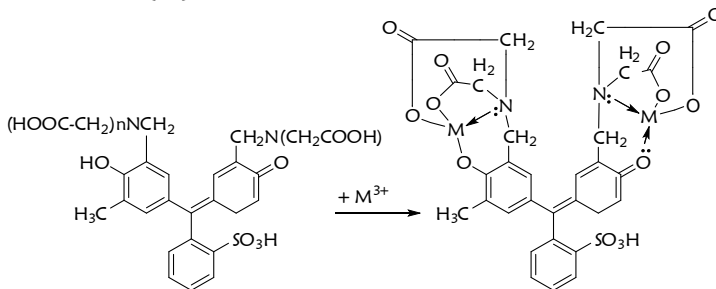
Calmagite juga disarankan digunakan untuk titrasi  $\text{Mg}(\text{II})$ ,  $\text{Ca}(\text{II})$ , dan  $\text{Mn}(\text{II})$  dalam larutan basa. EBT dan Calmagite dapat juga digunakan sebagai indikator pada titrasi  $\text{Zn}(\text{II})$ ,  $\text{Cd}(\text{II})$  dan  $\text{Pb}(\text{II})$ , dan beberapa ion logam lainnya, tetapi lebih baik lagi jika dititrasi pada pH yang lebih asam dan menggunakan indikator lain.

Larutan EBT dalam air atau alkohol stabil hanya selama beberapa minggu karena terjadi proses polimerisasi dan oksidasi. Hidroksilamin-HCl (suatu reduktor) ditambahkan dalam larutan untuk menstabilkan dari oksidasi. Kendati demikian, larutan tetap dibuat baru setiap beberapa minggu.

## 2. Xylenol Orange (XO)

XO mempunyai dua gugus imino-asam asetat dan oksigen kuinonoid yang berperan pada proses pembentukan kompleks. XO berwarna kuning-jeruk dalam larutan asam dan merah dalam larutan basa. Kompleks logamnya berwarna merah. Karena itu, XO digunakan terbatas untuk mentitrasi logam-logam yang membentuk kompleks edetat yang stabil dalam larutan asam yang ditunjukkan oleh Gambar 5.8, misalnya Bismut, Pb, Cd, dan merkuri. Stabilitas kompleksnya bervariasi; pada pH 1-3 bismut dapat dititrasi, Pb dan Zn pada pH 4-5, Cd dan merkuri pada pH 5-6. Heksamin dengan (dalam jumlah bervariasi) atau tanpa asam nitrat, asam klorida, atau asam asetat, digunakan sebagai buffer. XO berwarna kuning dalam bentuk bebas (pH < 6,4) dan kompleksnya berwarna violet.

Kendati XO dapat digunakan pada titrasi beberapa ion logam, sebaiknya digunakan pada titrasi ion logam yang membentuk kompleks terikat kuat dengan EDTA dan titrasi dilakukan pada pH 1,5-3,0. Misalnya, pada titrasi secara langsung bismuth(III), dan titrasi kembali besi(III), dengan bismuth(III).



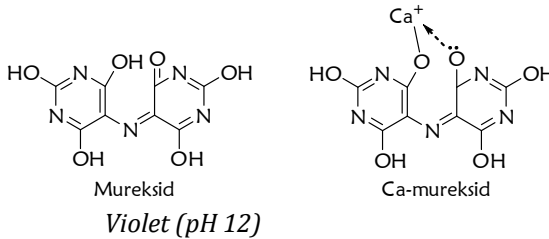
**Gambar 5.8** Reaksi logam dengan Xylenol Orange (XO).

## 3. Mureksid (amonium purpurat)

Larutan mureksid dalam air bersifat tidak stabil dan harus dibuat baru setiap hari. Larutannya dalam alkohol atau beberapa glikol bersifat stabil selama beberapa minggu.

Mureksid terutama digunakan untuk titrasi logam Ca pada pH 12. Pada kelat mureksid, Ca diikat dalam cincin

beranggota delapan (*eight-membered ring*). Struktur senyawa mureksid dan reaksinya dengan logam Ca (Gambar 5.9).



**Gambar 5.9 Senyawa mureksid dan kompleks Ca- mureksid.**

Kelat dengan cincin yang lebih besar mempunyai stabilitas yang lebih rendah dibandingkan dengan kelat dengan cincin beranggota lima atau enam. Jika Mg-mureksid kurang stabil dibandingkan kompleks Ca-mureksid, maka Ca dapat dititrasi dengan keberadaan Mg. Hal ini dapat diterapkan untuk analisis air.

Logam Cu, Co, Ce dan Ni membentuk kompleks berwarna kuning dengan mureksid dalam larutan basa dan memberikan perubahan warna yang jelas jika dititrasi dengan dinatrium edetat.

#### 4. Hydroxy Naphthol Blue

Larutan indikator ini berwarna pink kemerahan. Jika ditambah 1 ml EDTA 0,05M, larutan menjadi berwarna biru gelap. Indikator Hydroxy Naphthol Blue dapat digunakan pada titrasi garam kalsium secara langsung pada pH 12. FI IV mencantumkan penggunaannya untuk menetapkan kadar CaCO<sub>3</sub>.

Indikator lain yang digunakan pada titrasi komplekometri adalah larutan ditizon, XO campur, asam kalkon karboksilat campur, EBT campur, Pyrocatechol violet. Ringkasan beberapa jenis indikator yang dapat digunakan dalam titrasi kompleksometri seperti Tabel 5.3.

**Tabel 5.3 Aplikasi indikator logam.**

<b>Indikator</b>	<b>Titration langsung</b>	<b>Titration kembali</b>	<b>Titration pengganti</b>
EBT	Ba, Ca, Cd, Pb, Mn, Zn	Al, Bi, Ca, Co, Fe, Pb, Mn, Hg, Ni	Ca, Cu, Pb, Hg
Mureksid	Ca, Co, Cu, Ni	Ca	Ag
Pyrocatechol violet	Al, Cd, Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Ni	Al, Fe, Ni, Zn	-

Dengan memahami jenis indikator ini maka kita dapat menentukan titik akhir titrasinya (TAT). Selain menggunakan indikator visual ini beberapa teknik penentuan TAT dapat dilakukan dengan beberapa cara lainnya. Berikut ini ringkasan penetapan TAT pada titrasi kompleksometri.

1. Metode visual

- a. Menggunakan indikator logam atau indikator metalokromik.

Indikator logam biasanya berupa zat warna yang memberikan warna tertentu dengan ion logam bebas dan warna ini menjadi berubah (atau hilang) jika ion logam tidak ada lagi. Indikator logam secara kimia harus stabil selama penyimpanan dan selama titrasi. Kompleks 1:1 yang terbentuk harus bersifat lebih lemah dari kompleks logam-EDTA, penyimpangan ketentuan ini akan merusak titik akhir.

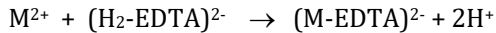
Indikator logam juga harus stabil dalam larutan dan mampu memberikan perubahan warna yang jelas pada akhir titrasi. Warna indikator-logam dan warna indikator dalam bentuk bebas harus berbeda dan intensitasnya memungkinkan untuk diamati secara visual pada titik akhir jika digunakan dalam jumlah minimal.

Terakhir, reaksi warna harus bersifat selektif untuk ion logam yang dititrasi dan relatif terbebas dari gangguan substansi lain yang terdapat dalam larutan. Indikator logam dapat berupa zat warna trifenilmetan,

ftalin atau ftalin tersubstitusi, zat warna azo, senyawa fenolik, dan senyawa antrakuinon.

b. Menggunakan Indikator pH

Jika ion logam divalent atau polivalen ditambahkan pada larutan garam EDTA maka akan dibebaskan dua ion hidrogen:



Pada larutan yang tidak di-bufer, asam yang dibebaskan dapat dititrasi dengan larutan standar basa dan titik akhir ditetapkan menggunakan indikator asam-basa. Saat ini, indikator pH jarang digunakan, bahkan mungkin tidak ada, untuk menetapkan titik akhir. Penggunaan indikator logam ternyata lebih mudah dan memberikan hasil yang lebih akurat.

c. Menggunakan indikator redoks

Metode ini digunakan secara terbatas dan hanya dapat diterapkan pada sistem tertentu. Pada sistem tersebut, ion logam harus merupakan komponen dari suatu pasangan redoks. Pada ion besi misalnya, dalam larutan, harus mampu eksis dalam dua bentuk sistem oksidasi yang berbeda, dalam kesetimbangan. Biasanya, EDTA membentuk kelat yang lebih kuat dengan logam bentuk teroksidasi dibandingkan dengan bentuk tereduksinya.

Sehingga, jika titran ditambahkan ke dalam sistem tersebut, logam bentuk teroksidasi dikompleks terlebih dahulu dan pada titik akhir, kesetimbangan redoks dirusak, yang menyebabkan indikator mengalami reduksi. Untuk indikator variamin blue B (IV), digunakan pada titrasi besi(III) dengan EDTA, titik akhir titrasi adalah warna biru-violet menjadi hilang.

## 2. Menggunakan alat

Kebanyakan titik akhir titrasi kompleksometri ditetapkan menggunakan indikator logam. Namun penetapan secara visual menjadi tidak akurat manakala warna yang terbentuk mempunyai intensitas yang tinggi atau larutan encer. Pada kondisi ini, titik akhir dapat ditetapkan tanpa mengalami kesulitan menggunakan alat; titik akhir seringkali ditetapkan secara potensiometri atau dengan tehnik fotometri.

## I. Evaluasi/Soal Latihan

1. 50,0 mL sampel air memerlukan sebanyak 21,76 mL EDTA 0,02 M EDTA dalam menentukan kesadahan air pada pH 13. Berapa kandungan  $\text{CaCO}_3$  (mg/L) pada sampel tersebut ?
2. 3208 g sampel bijih nikel diproses untuk menghilangkan interferensi dan 50,00 ml EDTA  $0,1200 \text{ mol L}^{-1}$  ditambahkan secara berlebihan untuk bereaksi dengan ion  $\text{Ni}^{2+}$  dalam larutan. Kelebihan EDTA dititrasi dengan  $0,0755 \text{ mol L}^{-1}$  standard  $\text{Mg}^{2+}$ . Volume  $\text{Mg}^{2+}$  yang diperlukan sebesar 24,17 mL. Hitung %Ni dalam bijih!
3. 10,00 mL larutan  $\text{FeSO}_4$  ditambahkan ke dalam 50,00 mL  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ . Ion  $\text{H}^+$  yang dilepaskan membutuhkan 18,03 mL  $\text{NaOH}$   $0,080 \text{ mol L}^{-1}$  untuk titrasi. Berapa konsentrasi molar larutan  $\text{FeSO}_4$ ?

## J. Daftar Pustaka

- Harvey, D. T. 2016. Analytical Chemistry 2.1: Chapter 9. Titrimetric Methods. [CC BY-NC-SA 4.0](#) license
- Najjar, A. 2021. Pharmaceutical analytical Chemistry: complexometric analysis. Philadelphia University
- Shiundu, P. M. 2021. Complex ion equilibria and Complexometric Titration. African Virtual University.

# BAB 6

## Nitrimetri

### A. Tujuan Pembelajaran

Mahasiswa dapat menguraikan cara titrasi nitrimetri.

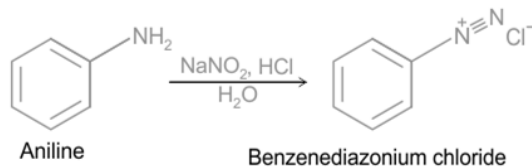
### B. Pendahuluan

Titration nitrimetri ini merupakan salah satu titration volumetri yang didalamnya terjadi reaksi diazotasi dan oksidasi reduksi. Titration ini digunakan untuk senyawa-senyawa yang memiliki gugus amina aromatik primer. Beberapa obat diketahui memiliki gugus amina aromatik primer atau sekunder sehingga memungkinkan dapat dianalisis menggunakan titration ini.

Oleh karena itu, nitrimetri ini akan menyajikan dasar-dasar nitrimetri dan tahapan analisisnya. Selain itu, bab ini mencoba memberikan contoh-contoh analisis nitrimetri bagi senyawa obat yang tidak memiliki amina aromatik primer sehingga dapat ditentukan secara nitrimetri. Pentingnya nitrimetri dalam aplikasi analisis kuantitatif obat ini menjadikan titration ini perlu dipelajari lebih mendetail untuk membantu pemahaman kita dalam aplikasi nitrimetri ini.

### C. Prinsip Dasar Nitrimetri

Nitrimetri merupakan metode penetapan kadar secara kuantitatif dengan menggunakan larutan baku natrium nitrit. Metode ini didasarkan pada reaksi diazotasi yakni reaksi antara amin aromatik primer dengan asam nitrit dalam suasana asam membentuk garam diazonium (Gambar 6.1).

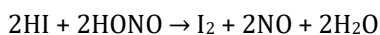
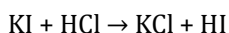


**Gambar 6.1** Reaksi diazotasi amina primer dengan  $\text{NaNO}_2$  dalam kondisi asam.

Karena Asam Nitrit tidak stabil, maka diganti dengan  $\text{NaNO}_2$  yang merupakan garam dari asam  $\text{HNO}_2$ , sedangkan untuk membuat suasana asam digunakan  $\text{HCl}$ , reaksi diazotasi yang mendasari metode ini dapat dituliskan Reaksi Diazotasi berjalan lambat, titrasi dilakukan secara perlahan, karena jika tidak dan ditambahkan banyak bukan bereaksi tapi akan menguap  $\text{NaNO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{HONO} + \text{NaCl}$ . Pada Kelebihan Titran ( $\text{HNO}_2$ ) akan bereaksi dengan Indikator.

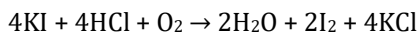
- Pada Kelebihan Titran, dengan indikator pasta Kanji Iodida (I-).

Reaksi yang terjadi



- TAT tercapai apabila pada penggoresan larutan yang dititrasi pada pasta Kanji-Iodida akan terbentuk warna biru segera.

Reaksi :



Contoh zat yang mempunyai gugus amin aromatic primer yaitu sulfa dan benzokain. Sedangkan yang mempunyai gugus amin alifatis yaitu Na siklomat. Kemudian yang mempunyai gugus hidrazida yaitu Isoniazid (INH). Selanjutnya yang mempunyai gugus amin aromatis sekunder yaitu fenasetin dan parasetamol. Lalu yang mempunyai gugus nitroaromatik yaitu kloramfenikol.

## D. Jenis Indikator

Indikator Nitimetri:

1. Nitimetri indikator dalam

Nitrimetri indikator dalam adalah indikator yang dipakai dengan cara memasukkan indikator tersebut ke dalam larutan yang akan dititrasi. Contoh titrasi nitrimetri indikator dalam yaitu tropeolin 00 dan metilen blue (5:3).



## 2. Nitimetri Indikator Luar

Usahkan Sulfanilat ke dalam Erlenmeyer terlokalisasi pada satu titik, supaya tidak dibutuhkan banyak ammonia untuk melarutkan setelah asam sulfanilat larut, kemudian larutan diasamkan dengan HCl 25% sampai pH 2, sebab asam nitrit terbentuk pada suasana asam. Setelah itu tambahkan KBr, yang pada titrasi nitrimetri dibutuhkan sebagai katalisator dan stabilisator, penjelasannya berikut ini:

- a. Katalisator adalah untuk mempercepat reeaksi sebab KBr bisa mengikat  $\text{NO}_2$  membentuk nitrosobromid, yang dapat mentiadakan reaksi tautometri dari bentuk keto dan langsung membentuk fenol
- b. Stabilisator adalah untuk mengikat  $\text{NO}_2$  supaya asam nitrit tidak menguap atau terurai.

Dalam nitrimetri, berat ekivalen suatu senyawa sama dengan berat molekulnya karena 1 mol senyawa bereaksi dengan 1 mol asam nitrit dan menghasilkan 1 mol garam diazonium. Dengan alasan ini pula, untuk nitrimetri, konsentrasi larutan baku sering dinyatakan dengan molitas (M) karena maloritasnya sama dengan normalitasnya.

## 3. Penggunaan suatu zat warna azo sebagai indikator - metil jingga.

Senyawa Azo berisi sistem yang sangat terdelokalisasi elektron yang mengambil di kedua cincin benzena dan atom nitrogen dua menjembatani cincin. The delokalisasi juga dapat diperluas pada hal-hal yang melekat pada cincin benzena juga. Jika cahaya putih jatuh pada salah satu molekul, beberapa panjang gelombang yang diserap oleh elektron terdelokalisasi. Warna yang Anda lihat adalah hasil dari panjang gelombang non-diserap. Kelompok-kelompok yang memberikan kontribusi pada delokalisasi (dan sehingga untuk penyerapan cahaya) dikenal sebagai sebuah kromofor. Memodifikasi kelompok hadir dalam molekul dapat memiliki efek pada cahaya diserap, dan sebagainya pada warna yang Anda lihat Anda dapat mengambil keuntungan dari hal ini dalam indikator. Metil

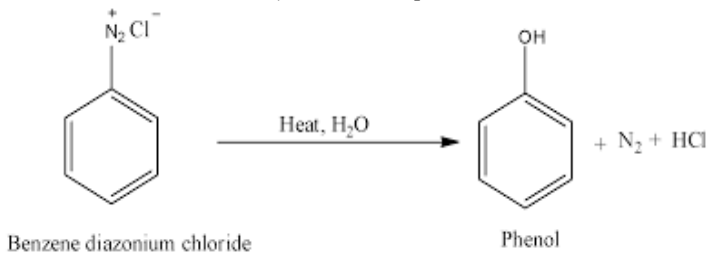
oranye adalah zat warna azo yang ada dalam dua bentuk tergantung pada pH.

## E. Hal yang diperhatikan pada Nitrimetri

Proses titrasi Nitrimetri ini memerlukan pengaturan beberapa hal. Hal yang diperhatikan dalam nitrimetri :

### 1. Suhu

Pada saat melakukan titrasi, suhu harus antara 5-15°C. walaupun sebenarnya pembentukan garam diazonium berlangsung pada suhu yang lebih rendah yaitu 0- 5°C. pada temperature 5-15°C digunakan KBr sebagai stabilisator. Titrasi tidak dapat dilakukan dalam suhu tinggi karena : HNO<sub>2</sub> yang terbentuk akan menguap pada suhu tinggi, Garam diazonium yang terbentuk akan terurai menjadi fenol. Reaksi perubahan amina aromatis menjadi fenol seperti Gambar 6.2.



**Gambar 6.2 Pembentukan fenol saat proses nitrimetri.**

### 2. Keasaman

Titration ini berlangsung pada PH + 2, hal ini dibutuhkan untuk Mengubah NaNO<sub>2</sub> menjadi HNO<sub>2</sub>, dan pembentukan garam diazonium.

### 3. Kecepatan Reaksi

Reaksi diazotasi berlangsung lambat sekali, sehingga agar reaksi sempurna maka titrasi harus dilakukan perlahan-lahan dan dengan pengocokan yang kuat. Frekuensi tetesan pada awal titrasi kira-kira 1 ml/menit, lalu menjelang titik-titik akhir menjadi 2 tetes/menit.

## F. Aplikasi dalam Bidang Farmasi

Aplikasi nitrimetri dalam bidang farmasi dapat digunakan untuk penentuan sulfanilamid. Marita dan Maskita (2017) telah melakukan penetapan paracetamol dengan metode nitrimetri yang mana nilai akurasi sesuai dengan Association of Official Analytical Collaboration (AOAC). Hal ini menunjukkan bahwa senyawa obat yang memiliki amina aromatik primer atau sekunder dapat ditentukan kadarnya dengan metode ini.

Beberapa produk farmasi dapat dititrasi dengan asam nitrat ini seperti dalam uji farmakope yaitu: benzokain, dapson, primakuin, prokainamid, prokain, sulfacetamide, sulfadoksin, sulfametizol, sulfapiridin, dan sulfathiazol (Watson, 2012).

## G. Evaluasi/Soal Latihan

1. Ditimbang 100,5 mg asam sulfanilat ( $BM = 173,18 \text{ g/mol}$ ) dimasukkan dalam Erlenmeyer ditambahkan 300 mg KBr dan 10 ml asam klorida 10%. Masukkan dalam penangas es, dinginkan sampai suhu kurang dari  $15^\circ\text{C}$ . Tambahkan indikator, titrasi dengan  $\text{NaNO}_2$  sampai warna biru. Hitung Molaritas larutan titer  $\text{NaNO}_2$ . Saat TAT didapatkan volume  $\text{NaNO}_2$  sebesar 7,25 ml. Hitung M  $\text{NaNO}_2$ ?

2. Perhatikan Tabel berikut ini!

Perlakuan	Berat sulfanilat (g)	Volume $\text{NaNO}_2$ (mL)
1	0,1707	11,20
2	0,1708	11,22
3	0,1711	11,25

Berapakan normalitas  $\text{NaNO}_3$  hasil titrasi tersebut? (BE asam sulfonilat : 173,0)

3. Perhatikan Tabel berikut ini!

Perlakuan	Berat Paracetamol (g)	Volume $\text{NaNO}_2$ (mL)
1	0,6008	16,4
2	0,6004	16,3
3	0,6014	16,5

Berapa kadar paracetamol dalam obat tersebut? (BM paracetamol 151,16)

## **H. Daftar Pustaka**

Marita V., dan Waskita. K. N. 2017. Pengaruh Metode Analisis Tablet Parasetamol Terhadap Nilai Akurasi. Edu Masda Journal. 1(1): 82-87.

Watson, D. G. 2012. Pharmaceutical Analysis A Textbook for Pharmacy Students and Pharmaceutical Chemists. Churchill Livingstone. Elsevier.

# BAB 7

## Titration Oksidimetri

---

---

### A. Tujuan Pembelajaran

1. Mahasiswa dapat mengidentifikasi dan menentukan proses reaksi oksidasi-reduksi.
2. Mahasiswa dapat menentukan penggunaan titration oksidimetri.

### B. Pendahuluan

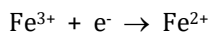
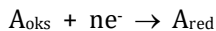
Titration oksidimetri ini didasari oleh suatu reaksi oksidasi reduksi. Salah satu bagian sebagai reduktor dan bagian lainnya sebagai oksidator. Proses oksidasi dan reduksi ini dikarenakan ada proses transfer elektron dimana oksidasi akan melepaskan elektron sedangkan reduksi akan mengambil elektron. Kebanyakan reaksi oksidimetri ini untuk senyawa anorganik seperti  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  dan lainnya. Walaupun demikian, beberapa senyawa obat dapat ditentukan menggunakan titration oksidimetri ini seperti Ethionamide dengan metode serimetri (Basavaia et al., 2016), Dihydroartemisinin dengan metode permanganometri (Attih et al., 2014) dan masih banyak yang lainnya.

Oleh karena itu, kita pelajari titration oksidimetri ini untuk menambah pengetahuan kita dalam memahami aplikasi reaksi oksidasi reduksi dalam proses penetapan kadar suatu zat dalam sampel. Bab ini menyajikan beberapa titration oksidimetri seperti permanganometri, serimetri, iodimetri dan bromatometri. Masih banyak jenis titration oksidimetri yang memang perlu diketahui. Akan tetapi, beberapa contoh oksidimetri ini diharapkan dapat membuka wawasan pembaca dalam memahami jenis oksidimetri lainnya.

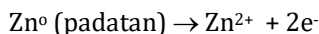
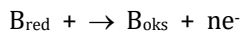
### C. Dasar Oksidasi reduksi

Kata Redoks sering digunakan untuk reaksi reduksi-oksidasi. Reduksi dan oksidasi berlangsung bersamaan; jika terjadi reduksi maka harus diikuti oleh oksidasi. Proses reaksi oksidasi dan reduksi (redoks) ini terjadi apabila adanya suatu transfer elektron dari salah satu spesies kimia ke yang lainnya. Sehingga salah satunya dinamakan sebagai oksidator dan spesies lainnya dinamakan reduktor.

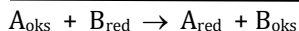
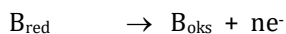
Zat reduktor kehilangan elektron:



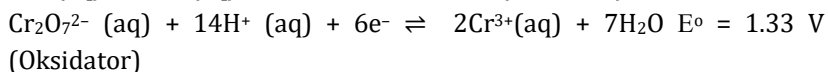
Zat oksidator menerima elektron:



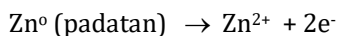
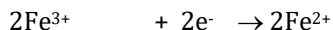
Tiap-tiap reaksi di atas disebut reaksi-paruh. Reaksi reduksi merupakan pasangan redoks bagi reaksi oksidasi. Namun demikian, pada reaksi redoks di atas, 3 elektron bebas tidak eksis (terdapat tidak begitu lama) dalam larutan. Reaksi redoks hanya terjadi jika oksidator dan reduktor terdapat bersamaan. Selanjutnya, reaksi yang terjadi merupakan gabungan dua reaksi-paruh:



Kita dapat lebih jelas pemahaman oksidator dan reduktor seperti reaksi redoks berikut ini:



Jika elektron tidak eksis dalam larutan, elektron yang diterima harus sama dengan elektron yang hilang. Pada contoh di atas,  $\text{Zn}^0$  melepaskan 2 elektron pada saat dioksidasi menjadi  $\text{Zn}^{2+}$ . Untuk mesetimbangkan kedua reaksi, maka reaksi-paruh besi(III)-besi(II) dikali dengan 2:



Oksidator adalah zat yang mampu mengoksidasi dengan kata lain oksidator itu menghilangkan elektron spesies lainnya dan ciri

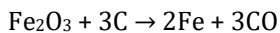
oksidator yaitu menangkap elektron/melepaskan oksigen. Sedangkan reduktor dicirikan sebagai penyumbang/donor elektron atau menangkap oksigen. Selain itu definisi oksidasi (reduktor) diartinya adanya peningkatan bilangan oksidasi dan reduksi (oksidator) adalah adanya penurunan bilangan oksidasi. Berikut ini proses oksidasi dan reduksi dilihat dari proses pelepasan oksigen dan penangkapan oksigen dan perubahan bilangan oksidasinya.

Pada  $\text{Fe}^{3+}$  dan  $\text{Fe}^{2+}$ , bilangan oksidasi adalah sama dengan valensi pada unsur. Bilangan oksidasi misalnya pada  $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , S, Na, Pb, dsb, adalah 0. Bilangan oksidasi hidrogen dalam suatu senyawa biasanya +1. Bilangan oksidasi oksigen dalam suatu senyawa biasanya -2 kecuali dalam peroksida dimana bilangan oksidasinya adalah -1.

Jumlah bilangan oksidasi suatu senyawa netral harus 0. Jumlah bilangan oksidasi suatu ion harus sama dengan muatan ion tersebut. Bilangan oksidasi unsur dalam dalam suatu senyawa atau ion kadangkala harus dihitung terlebih dahulu, misalnya:

Nitrat ( $\text{NO}_3^-$ )	nitrit ( $\text{NO}_2^-$ )	amoniak ( $\text{NH}_3$ )
$3(\text{O}) = -6$	$2(\text{O}) = -4$	$3(\text{H}) = +3$
$\text{N} + (-6) = -1$	$\text{N} + (-4) = -1$	$\text{N} + (+3) = 0$
$\text{N} = +5$	$\text{N} = +3$	$\text{N} = -3$

Contoh:

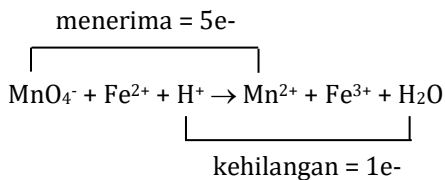


Dimana  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  menjadi Fe itu mengalami reduksi artinya  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  itu sebagai oksidator. Sedangkan C itu mengalami oksidasi atau sebagai reduktor. Jika dilihat dari perubahan bilangan oksidasinya  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe}$  itu mengalami penurunan bilangan oksidasi dari +3 menjadi 0 sehingga dikatakan mengalami reduksi atau oksidator. Sedangkan  $3\text{C} \rightarrow 3\text{CO}$  mengalami kenaikan bilangan oksidasi dari 0 menjadi +2 sehingga dikatakan mengalami oksidasi atau reduktor. Untuk melihat mana senyawa yang bertindak oksidator dan reduktor juga dapat diamati pada potensial reduksi standar reaksi setengah sel yang akan dibahas selanjutnya.

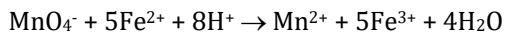
Proses membuat reaksi redoks ini harus disetimbangkan reaksinya. Langkah-langkah dalam membuat reaksi setimbang sebagai berikut:

1. Ditulis semua produk reaksi.
2. Pastikan apa yang dioksidasi dan dihitung jumlah total elektron yang hilang.
3. Pastikan apa yang direduksi dan dihitung jumlah total elektron yang diterima.
4. Spesies yang mengalami reduksi atau oksidasi dikalikan dengan suatu angka sehingga jumlah elektron yang hilang sama dengan jumlah elektron yang diterima.
5. Unsur lainnya yang terlibat dalam reaksi disetimbangkan

Contoh:



Pada persamaan di atas, spesies besi (dikalikan dan kiri reaksi) dikali 5, sehingga jumlah elektron yang diterima menjadi sama dengan jumlah yang hilang. Kesetimbangan disempurnakan dengan mengalikan molekul air dengan angka 4 agar jumlah atom oksigen di kanan reaksi sama dengan jumlah atom oksigen di kiri reaksi (pada permanganat). Delapan hidrogen di kanan reaksi (pada air) disetimbangkan dengan mengalikan ion hidrogen di kiri reaksi dengan angka 8. Persamaan reaksi akhirnya menjadi:



## D. Potensial Redoks

Penentuan potensial beberapa elektroda tunggal biasanya dilakukan dengan membandingkannya dengan elektroda referensi standar. Elektroda referensi standar yang digunakan secara universal adalah elektroda hidrogen standar.

### Menghitung Potensial Elektroda

Secara teoritis, potensial elektroda dihitung dengan bantuan persamaan Nernst. Untuk reaksi-paruh:





Persamaan Nernst-nya adalah:

$$E = E^\circ + 2,303 \frac{RT}{nF} \log \frac{[Oks]}{[Red]}$$

dimana E = potensial (volt);  $E^\circ$  = potensial elektroda standar; R = konstanta gas (8,314 joule per degree-mole); T = suhu absolut (273 + suhu dalam °C); n = jumlah elektron yang terlibat; F = Faraday (96,500 coulomb);  $A_{oks}$  = konsentrasi dalam bentuk teroksidasi (molar);  $A_{red}$  = konsentrasi dalam bentuk tereduksi (molar). Pada suhu kamar, 25 °C, persamaan Nernst berada dalam bentuk:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{[Oks]}{[Red]}$$

Oleh karena itu, potensial elektroda tergantung pada rasio antara bentuk teroksidasi dengan bentuk tereduksi dalam larutan. Makin positif, sifat oksidator semakin kuat. Makin negatif, sifat reduktor semakin kuat. Pasangan redoks dengan potensial lebih besar dapat mengoksidasi pasangan redoks yang mempunyai potensial lebih rendah.

Proses mengamati proses oksidasi reduksi (redoks) dapat dilihat dari potensial standar reaksi setengah selnya. Reaksi redoks akan berjalan spontan apabila energi potensial standar reaksinya bernilai positif. Atas dasar ini kita dapat menentukan mana yang bersifat oksidator dan reduktor. Oleh karena itu, kita harus mengetahui nilai potensial reduksinya. Berikut ini ringkasan tabel reduksi suatu atom pada setengah reaksinya (Tabel 7.1).

Contoh perhitungan:

Hitung potensial elektroda indikator platinum yang dimasukkan dalam larutan Sn(IV) 0,1M dan Sn(II) 0,01M.

Diketahui:  $Sn^{IV} + 2e^- \rightarrow Sn^{II}$   $E^\circ = 0,14$  volt.

Potensial elektroda (E):

$$E = 0,14 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[Sn^{IV}]}{[Sn^{II}]}$$

= 0,17 volt versus elektroda hidrogen standar

**Tabel 7.1 Potensial elektroda standar.**

Reaksi paruh		E <sup>o</sup> , volt
Ag <sup>2+</sup> + e-	→ Ag <sup>+</sup>	1,98
Ce <sup>IV</sup> + e-	→ Ce <sup>3+</sup> (dalam HNO <sub>3</sub> 1M)	1,61
Ce <sup>IV</sup> + e-	→ Ce <sup>3+</sup> (dalam HCl 1N)	1,28
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8 H <sup>+</sup> + 5e-	→ Mn <sup>2+</sup> + 4H <sub>2</sub> O	1,51
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 6 H <sup>+</sup> + 5e-	→ ½I <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub> O	1,195
Cl <sub>2</sub> + 2e-	→ 2Cl <sup>-</sup>	1,36
Br <sub>2</sub> + 2e-	→ 2Br <sup>-</sup>	1,065
Fe <sup>3+</sup> + e-	→ Fe <sup>2+</sup>	0,771
I <sub>2</sub> + 2e-	→ 2I <sup>-</sup>	0,535
2 H <sup>+</sup> + 2e-	→ H <sub>2</sub>	0,00
Fe <sup>2+</sup> + 2e-	→ Fe	-0,44
Ca <sup>2+</sup> + 2e-	→ Ca	-2,87

Tabel 7.1 menunjukkan beberapa setengah reaksi suatu atom dengan potensial reduksi standarnya. Hal ini dapat digunakan untuk melihat mana yang mengalami reduksi dan mengalami oksidasi. secara umum, suatu dapat berlangsung secara spontan apabila memiliki energi Gibbs standar total ( $\Delta G^\circ$ ) bernilai negatif. Oleh karena itu, energi potensial standar total suatu reaksi harus memiliki nilai positif. Dengan demikian kita dapat melihat mana agen pengoksidasi (menangkap e) dan agen pereduksi (melepas e) berdasarkan konsep tersebut. Adapun hubungan antara  $\Delta G^\circ$  dan  $E^\circ_{\text{reaksi}}$  adalah:

$$\Delta G^\circ = - n F E^\circ_{\text{reaksi}} \dots (1)$$

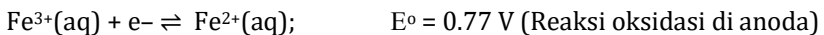
Dimana:  $E^\circ_{\text{reaksi}}$  = potensial standar suatu reaksi

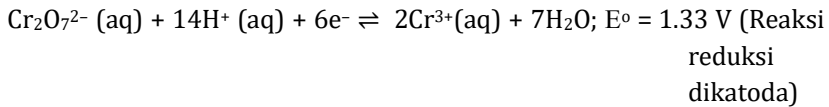
F = Tetapan Faraday (96500 Coulomb/mol)

n = mol suatu reaksi dilihat dari elektron yang terlibat

$\Delta G^\circ$  = energi Gibbs standar total

Sebagai contoh reaksi oksidasi Fe<sup>2+</sup> oleh bikromat (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>) sesuai reaksi berikut ini:

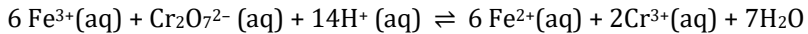




$$E^\circ_{\text{CELL}} = E^\circ_{\text{CAT}} - E^\circ_{\text{AN}}$$

$$E^\circ_{\text{CELL}} = 1,33 - 0,77 = 0,56; \text{ sehingga } \Delta G^\circ = -n F (0,56) \dots \text{ reaksi spontan}$$

Reaksi total:



$$E^\circ_{\text{CELL}} = 0,56 \text{ V}$$

Oleh karena itu, berdasarkan persamaan diatas terlihat hubungan antara energi Gibbs dan potensial reduksinya, dimana kita dapat menentukan reaksi antara  $\text{Fe}^{2+}$  dan  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  tersebut berlangsung spontan atau tidak. Berdasarkan nilai  $E^\circ_{\text{reaksi}}$  keduanya menghasilkan nilai positif sehingga dapat dikatakan reaksi oksidasi tersebut berlangsung spontan. Kita dapat juga menentukan potensial arus dari suatu reaksi yang dikenal dengan persamaan Nernst dari persamaan suatu termodinamika standar yang merupakan hubungan perubahan energi Gibbs sebenarnya ( $\Delta G$ ) dengan perubahan energi bebas dalam keadaan standar ( $\Delta G^\circ$ ) melalui persamaan:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \log Q \dots\dots\dots (2)$$

$$\text{Dimana } Q = \alpha_{\text{oks}} / \alpha_{\text{red}}$$

$$R = \text{konstanta gas universal: } R = 8,314472(15) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$T = \text{suhu dalam kelvin}$$

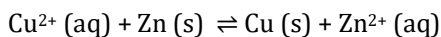
$$\alpha_{\text{oks}} = \gamma [\text{zat oks}] \text{ dan } \alpha_{\text{red}} = \gamma [\text{zat red}]$$

Oleh karena itu, berdasarkan persamaan (1) dan (2) dapat diperoleh suatu persamaan Nernst sebagai berikut:

$$E = E^\circ - (RT/nF) \log Q$$

$$\text{ingat } RT/nF = 0,813 \times 300/n \text{ } 96500 = 0,059/n$$

Contoh Pada Reaksi redoks berikut:



Maka persamaan Nernst dapat dituliskan

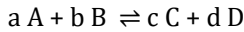
$$E = E^{\circ} - (RT/nF) \log \alpha_{\text{oks}}/\alpha_{\text{red}}$$

$$E = E^{\circ} - (0,059/n) \log \gamma(\text{Zn}^{2+})/\gamma(\text{Cu}^{2+})$$

Pada kondisi  $\gamma = 1$  maka dapat dituliskan menjadi:

$$E = E^{\circ} - (0,059/n) \log (\text{Zn}^{2+})/(\text{Cu}^{2+})$$

Sehingga secara umum, persamaan Nernst untuk reaksi:



yaitu :

$$E_{\text{sel}} = E^{\circ}_{\text{sel}} - (0,059/n) \log [C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b$$

**Tabel 7.2 Waktu reaksi, reaksi dan katalisator.**

<b>Reaktan (0,1N setelah dicampur)</b>	<b>Waktu untuk reaksi berjalan 99,9% setelah dicampur</b>	<b>Katalisator</b>
$\text{Ce}^{\text{IV}} + \text{Fe}^{\text{II}} (\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 0,5M})$	$\sim 10^{-2}$ detik	-
$\text{Ce}^{\text{IV}} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} (\text{H}_2\text{SO}_4)$	$\sim 10^{-2}$ detik	-
$\text{Cu}^{\text{II}} + \text{I}^- (\text{pH 3-4})$	$\sim 1$ detik	-
$\text{IO}_4^- + \text{I}^- (\text{IO}_3^- + \text{I}_2)$	$\sim 1$ detik	-
$\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- (\text{H}_2\text{SO}_4)$	$\sim 1$ detik	-
$\text{Ce}^{\text{IV}} + \text{Sn}^{\text{II}} (\text{H}_2\text{SO}_4)$	$\sim 100$ detik	-
$\text{H}_3\text{SO}_3 + \text{I}_2 (\text{pH} < 5)$	$> 100$ detik	$\text{OH}^-$
$\text{IO}_3^- + \text{I}^- (\text{pH} > 7)$	Sangat lambat (kurang lebih bereaksi 0,1% dalam 30 menit)	$\text{H}^+$
$\text{Fe}^{\text{III}} + \text{Sn}^{\text{II}} (\text{HClO}_4)$	Sangat lambat	$\text{OH}^-$ . Ion halida
$\text{MnO}_4^- + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} (\text{H}_2\text{SO}_4)$	Sangat lambat	$\text{Mn}^{\text{III}}$
$\text{Ce}^{\text{IV}} + \text{As}^{\text{III}} (\text{H}_2\text{SO}_4)$	Sangat lambat (kurang lebih bereaksi 0,1% dalam 100 detik)	$\text{OsO}_4, \text{I}^-$
$\text{Ce}^{\text{IV}} + \text{ferroin} (\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 0,5M})^*$	$\sim 10$ detik	-

\* dihitung untuk reaktan  $10^{-5}$  M (untuk reaksi 90%) setelah dicampur.

Perlu diingat bahwa proses oksidasi reduksi kadang lambat reaksinya dan dapat pula cepat reaksinya. Oleh karena itu, ada beberapa reaksi redoks tanpa katalisator berjalan sangat lambat. Jika diputuskan untuk menggunakan suatu reaksi yang diprediksi berjalan lambat, katalisator merupakan suatu pilihan untuk menaikkan kecepatan reaksi. Untuk memilih katalisator yang tepat, mekanisme reaksi perlu dimengerti. Untuk itu, pengetahuan mengenai mekanisme reaksi redoks secara umum sangat berguna bagi analisis. Tabel 7.2 menunjukkan beberapa reaksi oksidasi dengan kondisi reaksinya.

## **E. Jenis Titration Oksidimetri**

Pada dasarnya titration oksidimetri ini mirip dengan jenis titration lainnya. Hanya saja pada titration oksidimetri ini melibatkan proses oksidasi dan reduksi dalam reaksinya. Proses reaksi ini jumlah elektronnya ( $n$ ) selalu sama dengan jumlah elektron yang bereaksi dalam reaksi redoks tersebut. Syarat-syarat reaksi oksidimetri yaitu

1. Reaksinya harus cepat
2. Titik akhir titrasinya harus dapat teramati baik menggunakan indikator atau potensiometri
3. Proses pertukaran elektron harus stoikiometri artinya pasangan sistem redoks (oksidasi dan reduksi) itu harus sama

Banyak jenis titration oksidimetri yang telah dikembangkan seperti:

1. Permanganometri (titran  $\text{KMnO}_4$  dalam keadaan asam)
2. Dikromatometri ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  dalam keadaan asam)
3. Serimetri (titran  $\text{CeSO}_4$  dalam keadaan asam)
4. Iodometri (titran  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) dan Iodimetri (titran  $\text{I}_2$  kondisi netral)
5. Bromatometri (titran  $\text{KBrO}_3$  dalam keadaan asam)

Kita perlu ketahui, titration oksidimetri ini juga menggunakan indikator. Indikator visual yang digunakan merupakan indikator redoks. Indikator redoks adalah berupa zat warna yang berubah warna jika mengalami reduksi atau oksidasi. Perubahan menjadi bentuk oksidasi atau reduksi harus berjalan cepat dan reversibel. Jika indikator bereaksi lambat, titik akhir dapat terlampaui dari seharusnya. Jika indikator tidak bereaksi secara reversibel, kelebihan (setempat) titran akan

mengoksidasi indikator secara perlahan-lahan, dan akan terjadi perubahan warna yang tidak tajam.

Ferroun ideal digunakan sebagai indikator pada titrasi menggunakan Ce(IV). Untuk titrasi menggunakan bikromat, digunakan indikator dengan potensial lebih rendah dari ferroun. Indikator difenilaminsulfonat digunakan secara luas untuk mentitrasi besi(III) dengan bikromat. Baik difenilamin maupun difenilaminsulfonat, mengalami oksidasi secara irreversibel menjadi bentuk intermediet berwarna hijau. Pada titik akhir titrasi, bentuk intermediet ini dioksidasi secara reversibel menjadi berwarna ungu. Indikator lainnya yang digunakan dalam titrasi redoks seperti Tabel 7.3.

Dasar titrasi oksidimetri ini akan dibahas lebih detail pada bagian selanjutnya. Pembahasan mengenai oksidimetri pada bab ini hanya meliputi permanganometri dan serimetri, iodometri dan iodimetri, dan bromatometri dan bromometri.

**Tabel 7.3 Potensial standar beberapa indikator redoks.**

Indikator	Warna		E <sup>0</sup> , V
	dalam bentuk tereduksi	dalam bentuk teroksidasi	
Biru metilen	Biru	tidak berwarna	0,53
Diphenylamine	tidak berwarna	violet	0,76
Diphenylaminesulfonic acid	tidak berwarna atau hijau	Ungu	0,84
Ferroun	merah	biru muda	1,06
Nitroferroun	merah	biru muda	1,25

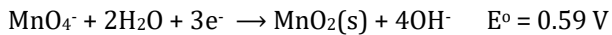
## **F. Permanganometri**

Titrasi permanganometri ini menggunakan KMnO<sub>4</sub> sebagai titran karena KMnO<sub>4</sub> adalah oksidator kuat dan harus dalam kondisi asam. Pengaturan kondisi asam menggunakan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dimana jika menggunakan HCl maka KMnO<sub>4</sub> akan bereaksi dengan HCl sesuai reaksi:

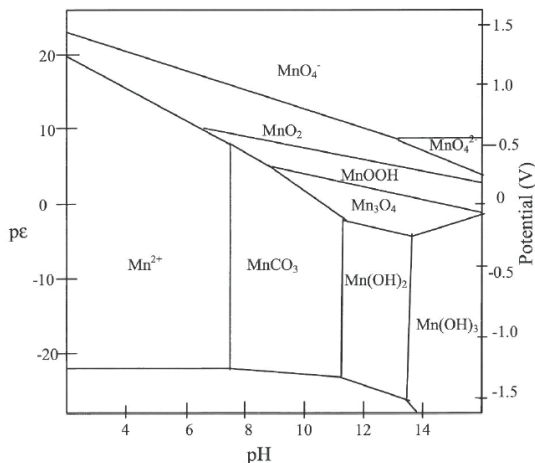
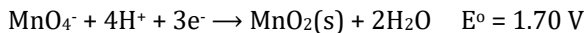


Reaksi ini dapat menyebabkan titran tidak hanya bereaksi dengan analit tetapi dengan HCl yang ditambahkan. Selain itu, terbentuknya gas klor dari hasil reaksi ini merupakan hal yang harus dihindari karena klor sendiri bersifat toksik. Kondisi asam dipilih karena  $\text{KMnO}_4$  akan tereduksi menjadi  $\text{Mn}^{2+}$  dengan potensial reduksi standar ( $E^0$ ) sebesar 1.52 V. Sehingga  $\text{KMnO}_4$  dalam keadaan asam merupakan oksidator lemah jika dibandingkan kondisi basa ( $E^0$ : 0,59 V).

Selain kemampuan oksidasinya, pengaruh pH juga mempengaruhi hasil reduksi dari  $\text{KMnO}_4$ . Kondisi Basa akan menyebabkan terbentuknya  $\text{KMnO}_4$  tereduksi menjadi  $\text{MnO}_2$  yang merupakan suatu endapan (Gambar 7.1). Reaksi reduksi  $\text{KMnO}_4$  dalam kondisi basa sebagai berikut:

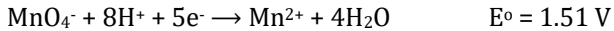


Pembentukan endapan  $\text{MnO}_2$  ini dihindari dalam titrasi permanganometri karena akan mengganggu proses pengamatan titik akhir titrasinya. Selain itu,  $\text{KMnO}_4$  ini memiliki sifat oksidator yang lemah dibandingkan jika dalam keadaan asam sehingga menyebabkan reaksi redoks yang terjadi berjalan lambat. Reduksi  $\text{KMnO}_4$  dalam kondisi netral juga membentuk  $\text{MnO}_2$  seperti reaksi berikut:

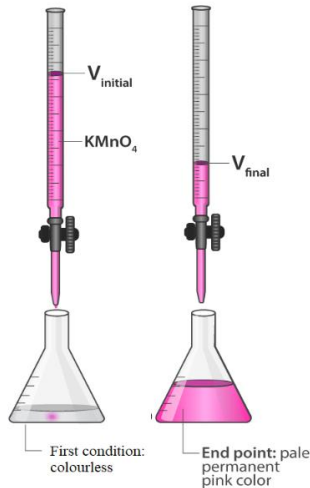


**Gambar 7.1 Pengaruh pH terhadap kelimpahan permanganat (Bruins dkk., 2014).**

Berdasarkan Gambar 7.1. Terlihat bahwa kondisi asam akan menyebabkan  $\text{KMnO}_4$  tereduksi dalam distribusi ion  $\text{Mn}^{2+}$ . Reaksi reduksi  $\text{KMnO}_4$  dalam keadaan asam sebagai berikut:



Titrasi permanganometri ini merupakan salah satu titrasi yang tidak menggunakan tambahan indikator. Hal ini karena  $\text{KMnO}_4$  sudah memiliki warna ungu dimana kondisi tereduksinya akan hilang membentuk  $\text{Mn}^{2+}$ . Saat terjadi titik akhir titrasi (TAT) maka akan ditandai dengan munculnya warna pink (Gambar 7.2). Oleh karena itu  $\text{KMnO}_4$  itu memiliki sifat sebagai indikator itu sendiri sehingga disebut auto indikator.  $\text{KMnO}_4$  dapat digunakan untuk penentuan beberapa senyawa seperti asam oksalat, garam besi,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , dll. Perlu diingat karena  $\text{KMnO}_4$  ini memiliki warna dan mudah terdegradasi maka titran ini digolongkan dalam standar sekunder sehingga harus dilakukan standarisasi sebelum digunakan dalam penetapan kadar.



**Gambar 7.2 Proses tercapainya Titik akhir titrasi (TAT) pada permanganometri**



Contoh Pembakuan  $KMnO_4$ :

a. Pembuatan Asam Oksalat Standar

Sebanyak 0,63 g kristal asam oksalat ditimbang secara akurat dan dilarutkan dalam 100,0 mL aquades. Larutan ini memiliki konsentrasi sebesar:

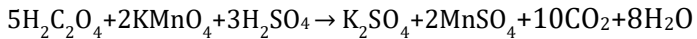
$$M = 0,63 \text{ g} / (0,1 \text{ L} \times 90,0) = 0,07 \text{ M}$$

$$N = M \times n = 0,07 \times 2 = 0,14 \text{ N}$$

b. Standarisasi  $KMnO_4$  0,1N

Standarisasi  $KMnO_4$  dilakukan dengan mengambil 20 mL asam oksalat kemudian dipanaskan 60-70 °C dan dititrasi dengan  $KMnO_4$  0,1. Volume  $KMnO_4$  yang digunakan untuk mencapai titik akhir titrasinya sebesar 25 mL. Berapakah N  $KMnO_4$  sebenarnya?

Reaksi sempurna:



Perhitungan:

$$\begin{aligned} \text{mmol Oksalat} &= M V \text{ (mL)} \\ &= 0,07 \text{ M} \times 20 \text{ mL} \\ &= 1,4 \text{ mmol} \end{aligned}$$

Sesuai perbandingan mol

$$\begin{aligned} \text{mmol } KMnO_4 &= 2/5 \text{ (mmol Asam Oksalat)} \\ &= 2/5 (1,4 \text{ mmol}) = 0,56 \text{ mmol} \end{aligned}$$

$$M \text{ } KMnO_4 = 0,56 \text{ mmol} / 25 \text{ mL} = 0,024 \text{ M}$$

$$N \text{ } KMnO_4 = 0,024 \text{ M} \times \text{valensi} = 0,024 \times 5 = 0,112 \text{ N}$$

Setelah dilakukan standarisasi N  $KMnO_4$  sebenarnya sebesar 0,112 N.

Perhitungan secara singkat dapat dilakukan dengan rumus

Perhitungan:

$$\text{Normalitas } KMnO_4 = \frac{\text{mg } Na_2C_2O_4}{\text{ml } KMnO_4 \times BE}$$

dimana  $BE = BM \text{ } H_2C_2O_4 / \text{valensi} (2)$

Maka:

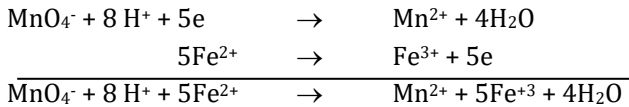
$$\text{Normalitas } KMnO_4 = \frac{630 \text{ mg} \times 2}{25 \times 90 \times FP (5)} = 0,112 \text{ N}$$

## Aplikasi

### Penetapan kemurnian besi(II) sulfat.

Besi (II) sulfat sebanyak 1 g dilarutkan dalam 25 ml asam sulfat encer; dinding dan mulut labu dibilas dengan 25 ml akuades. Larutan kemudian dititrisi dengan  $KMnO_4$  0,1N hingga terbentuk warna merah muda mantap. Satu ml  $KMnO_4$  0,1N setara dengan 27,80 mg  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  atau 15,19 mg  $FeSO_4$ .

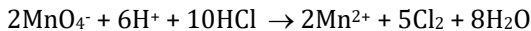
Reaksi:



Perhitungan:

$$\text{Kadar} = \frac{\text{ml } KMnO_4 \times N \text{ } KMnO_4 \times (27,80 \text{ atau } 15,19)}{\text{mg sampel} \times 0,1} \times 100\%$$

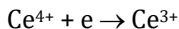
Titrisi tidak dapat dilakukan dalam suasana asam klorida karena terjadi reaksi berikut, yang mengkonsumsi permanganat:



## G. Serimetri

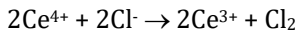
Larutan standar serisulfat dalam asam  $H_2SO_4$  encer (1-8N) merupakan suatu oksidator kuat dan bersifat lebih stabil dari larutan standar permanganat, asalkan asam sulfatnya cukup untuk mencegah terjadinya hidrolisis dan pengendapan garam basa. Larutan atau padatan serium(IV)sulfat berwarna kuning terang.

Dalam titrasi, biasanya digunakan larutan serium sulfat 0,05N dan konsentrasi ini terlalu encer untuk diamati titik akhirnya tanpa penambahan indikator. Reaksi reduksinya adalah sebagai berikut:



Sebagai oksidator, seriumsulfat mempunyai beberapa keuntungan dibandingkan  $\text{KMnO}_4$ . Keuntungan yang paling penting adalah larutannya stabil di udara terbuka untuk jangka waktu yang lama, tidak perlu dihindarkan dari cahaya matahari. Selain itu, larutan serisulfat berbeda dengan permanganat dan bikromat, dalam hal:

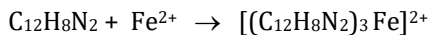
1. Larutannya tetap stabil pada pemanasan beberapa saat tanpa mengalami perubahan komposisi. Namun demikian, adalah berbahaya jika digunakan untuk mentitrasi larutan panas dengan suhu lebih dari  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . Pada suhu ini, jika larutan uji mengandung klorida, akan terjadi oksidasi klorida.



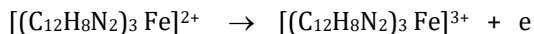
2. Bereaksi secara kuantitatif dengan ion oksalat dan ion arsenit.
3. Ion sero tidak berwarna dan tidak mengganggu titik akhir indikator.
4. Tidak ada produk intermediet yang terbentuk pada proses pereduksian serium seri.
5. Ion klorida dengan konsentrasi yang sedikit tinggi tidak dioksidasi oleh garam-garam seri, sehingga ion ferro dapat ditetapkan dalam keberadaan klorida.
6. Ion ferro-fenantrolin (ferroin) sangat cocok dipakai sebagai indikator pada titrasi yang menggunakan garam seri.

### Indikator

Ortofenantrolin dan difenilamin digunakan dalam penetapan kadar yang menggunakan larutan serium(IV) sulfat. Ferroin merupakan suatu kompleks berwarna merah yang terbentuk dari kombinasi o-fenantrolin dengan besi(II).



Kompleks ini mudah dioksidasi secara reversible oleh oksidator menjadi kompleks o-fenantrolin-besi(III) berwarna biru. Kompleks berwarna biru ini digunakan sebagai tanda dalam titrasi besi(II) dengan serium sulfat.



Bentuk teroksidasi (biru) bersifat lebih stabil dengan adanya oksidator kuat.

Satu tetes indikator ferroin setara dengan  $\pm 0,01$  ml oksidator 0,1 N, sehingga tidak diperlukan blangko indikator. Difenilamin dan difenilamin sulfonat merupakan indikator terbaik untuk beberapa titrasi serimetri yang memerlukan potensial oksidasi yang lebih rendah (kira-kira 0,8 kali ferroin).

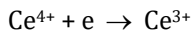
Pembuatan indikator ortofenantrolin:

Ortofenantrolin sebanyak 150 mg dilarutkan dalam 10 ml larutan besi(II) sulfat, yang dibuat dengan melarutkan 700 mg hablur jernih besi(II) sulfat dalam 100 ml air. Larutan besi(II)sulfat harus dibuat segar sebelum melarutkan ortofenantrolin.

### Larutan Serium

Serium(IV) bersifat oksidator kuat dalam asam sulfat ( $E^\circ = 1,44\text{v}$ ). Serisulfat dan serium amonium sulfat semula digunakan untuk pembuatan larutan standar, kemudian diganti dengan serium amonium nitrat (*amonium heksanitrat cerate*),  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Serium amonium nitrat dapat ditetapkan kadarnya hingga mendekati 99%.

Asam klorida, asam nitrat, asam perklorat dan asam klorida digunakan untuk melarutkan garam serium, dan berturut-turut terbentuk anion kompleks  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_3^{2-}$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ ,  $\text{Ce}(\text{ClO}_4)_6^{2-}$ , dan  $(\text{CeCl}_6)^{2-}$ . Apapun asam yang digunakan, hanya satu reaksi reversibel yang terjadi:



Larutan serium(IV)sulfat 0,1N dibuat dari serium amonium nitrat dengan cara melarutkan serium amonium nitrat dalam jumlah yang ekuivalen dengan 33,2 g  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ , dengan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  secukupnya hingga diperoleh konsentrasi asam dalam larutan adalah 1N, kemudian ditambah dengan akuades 15-20 bagian, perlahan-lahan dan dengan pengadukan konstan, hingga garam serium menjadi larut. Larutan serium didiamkan satu malam dalam wadah tertutup, kemudian disaring (*sintered-glass*) dan diencerkan dengan akuades hingga tanda.

Pembuatan larutan serium(IV)sulfat 0,1N:

Setiap 1000 ml larutan mengandung 33,22 g  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  (BM 332,24).

Serium(IV) amonium sulfat sebanyak 59 g dalam gelas piala ditambah 31 ml asam sulfat pekat, dicampur dan ditambah air dengan hati-hati dan bertahap, tiap kali 20 ml, hingga larut sempurna. Gelas piala ditutup, dibiarkan semalam, kemudian disaring melalui krus kaca masir berpori halus, dan diencerkan dengan akuades hingga 1000 ml.

Pembuatan larutan serium(IV) amonium nitrat 0,05N:

Serium(IV) amonium nitrat sebanyak 2,75 g dilarutkan dalam asam nitrat 1 N hingga diperoleh larutan 100ml, kemudian disaring.

### **Standarisasi Serium**

Standarisasi dilakukan mengingat perubahan dapat terjadi selama pembuatan dan penyimpanan. Standarisasi dapat dilakukan dengan:

#### 1. Arsentrioksida

Sejumlah tertentu arsentrioksida (standar primer) yang telah dikeringkan, dilarutkan dengan larutan NaOH dengan bantuan pemanasan. Larutan kemudian didinginkan pada suhu kamar, diasamkan dengan asam sulfat encer (1:3) dan dititrasi dengan larutan serium sulfat menggunakan feroin sebagai indikator dan asam osmat (*osmic acid*) sebagai katalis.

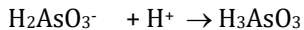
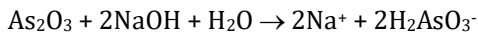
FI IV mencantumkan standarisasi serium(IV)sulfat 0,1N dengan arsen trioksida menggunakan ortofenantrolin sebagai indikator dan asam osmat ( $\equiv$  osmium tetroksida, Anhidrida perosmat) sebagai katalis. Larutan osmium tetroksida dibuat di dalam lemari asam berventilasi baik, karena terjadi uap beracun dari senyawa ini.

Prosedur FI IV:

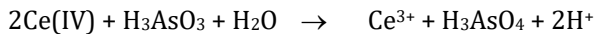
Arsentrioksida yang sudah dikeringkan pada suhu 105 °C selama 1 jam sebanyak 200 mg dimasukkan ke dalam erlemeyer 500 ml. Dinding sebelah dalam labu dicuci dengan 25 ml larutan NaOH (1 dalam 3). Larutan kemudian ditambah 2 tetes ortofenantrolin LP (ortofenantrolin dalam larutan besi(II)

sulfat) dan 2 tetes osmium tetroksida dalam asam sulfat 0,1 N (1 dalam 400), dan dititrasi perlahan lahan dengan larutan serium(IV) sulfat 0,1N hingga warna merah muda berubah menjadi biru pucat. Satu ml serium (IV)sulfat 0,1 N setara dengan 4,946 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. [Arsentrioksida lebih mudah larut dalam sejumlah kecil air yang ditambahkan pada 1-2 pelet NaOH dibandingkan dengan dalam asam. Larutan arsenetrioksida dalam NaOH, jika diasamkan dengan asam sulfat, akan terbentuk H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> yang bersifat larut dan dapat dititrasi. Kendati demikian, titrasi hanya dapat dilaksanakan dengan adanya katalis asam osmat; dalam hal ini atom arsen dioksidasi dari +3 menjadi +5. Karena pada As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> terdapat 2 atom arsen, maka BE = (BM/4).]

Reaksi:



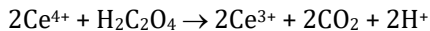
asam osmat (sebagai katalis)



## 2. Natrium oksalat

Larutan asam dari natrium oksalat biasanya dititrasi pada suhu 40-50 °C, menggunakan indikator ferroin dan katalis ICI, atau pada suhu 70 °C tanpa katalisator.

Reaksi:

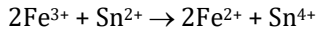


## 3. Besi

Besi, dalam bentuk murni, kawat besi kering, dan sejumlah garam fero dapat digunakan untuk menstandarisasi larutan serium. Pada metode ini, kawat besi dilarutkan dalam asam sulfat encer dengan bantuan pemanasan; dilakukan dalam erlemeyer yang ditutup dengan sumbat yang dilengkapi katub Bunsen untuk melindungi dari udara. Untuk memastikan bahwa besi dalam bentuk fero, larutan dilewatkan melalui tabung reduktor Jones yang mengandung Zn(Hg) ( $\equiv$  zinc amalgam) dan

dititrasi dengan larutan serium sulfat menggunakan indikator feroin.

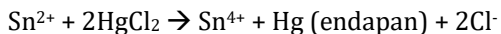
Besi dapat pula dilarutkan dengan HCl dan direduksi menjadi bentuk fero dengan timah klorida. Sempurnanya reaksi reduksi ditandai dengan hilangnya warna kuning besi(III):



Kelebihan timah klorida harus dihilangkan dengan larutan merkuri klorida sedikit berlebih sebelum dititrasi dengan larutan serium. Merkuri(II) direduksi menjadi merkuri(I), yang membentuk endapan putih HgCl:

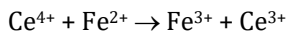


Jika merkuri klorida yang ditambahkan tidak cukup, atau jika merkuri klorida tidak segera ditambahkan, sejumlah merkuri(II) direduksi menjadi logam merkuri (endapan abu-abu), yang mengganggu titrasi besi(II):



Karena Fe(II) mudah dioksidasi, air yang digunakan disarankan adalah air mendidih bebas CO<sub>2</sub>.

Selain dengan timah klorida, reduksi besi(III) menjadi besi(II) dalam larutan HCl dilakukan dengan perak (reuktor). Besi(II) kemudian dititrasi dengan larutan serium(IV):



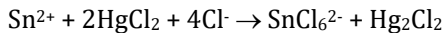
FI IV mencantumkan standarisasi serium(IV) amonium nitrat 0,05N dengan besi(III) amonium sulfat 0,1N yang baru distandarisasi dengan serium(IV)sulfat 0,1N yang telah distandarisasi dengan arsen trioksida. Standarisasi serium(IV) amonium nitrat 0,05N dilakukan menggunakan nitrofenantrolin sebagai indikator. Dari volume besi(III) amonium sulfat 0,1N yang digunakan dan larutan serium(IV) amonium nitrat 0,05N yang terpakai, normalitas larutan dapat dihitung.

EFI mencantumkan standarisasi serium(IV) sulfat dengan cara mengencerkan 25 ml (diambil dengan pipet ukur) larutan serium(IV) sulfat dengan 80 ml akuades. Larutan

kemudian ditambah 10 ml asam fosfat encer (112 g asam fosfat ditambah 888 g akuades) dan 2,5 g KI, dibiarkan selama 15 menit, ditambah 1 g natrium karbonat, dan dititrasi dengan natrium tiosulfat 0,1N (indikator kanji).

### **Aplikasi**

Besi(II) fumarat dan besi(II) glukonat boleh jadi mengandung tidak lebih dari 2% ion besi(III) dan dapat ditentukan dari volume yang dibutuhkan untuk mentitrasi  $I_2$  yang dibebaskan dari larutan asam sampel. Pada penetapan kadar garam besi(II) dan sediaannya, sejumlah besi yang terdapat dalam bentuk besi(III) tersebut direduksi terlebih dahulu. Untuk itu, dilakukan penambahan timah klorida (3 dalam 10) setetes demi setetes ke dalam larutan asam besi(II) fumarat hingga warna kuning menjadi hilang, kemudian dilebihkan 2 tetes. Kelebihan timah klorida dihilangkan dengan merkuri klorida. Kelebihan dalam jumlah banyak pemakaian timah klorida dihindari untuk mencegah reduksi senyawa merkuri menjadi merkuri dalam bentuk bebas. Endapan yang terbentuk di sini tidak dalam jumlah terlalu banyak tetapi warna putih menandakan  $Hg_2Cl_2$ .



Tahap reduksi pada penetapan kadar besi(II)glukonat dilakukan menggunakan serbuk seng dalam asam sulfat encer dan udara dikeluarkan dari labu reaksi melalui katub Bunsen.

Bentuk besi(II), dari salah satu metode reduksi, dititrasi dengan serium(IV) sulfat 0,1N menggunakan indikator ortofenantrolin. Untuk mencegah terjadinya oksidasi sejumlah kecil klorida yang ada pada penetapan kadar yang melibatkan timah klorida dan asam klorida, dilakukan penambahan asam fosfat untuk membentuk kompleks dengan besi(III). Bahaya oksidasi klorida adalah kecil, dan penambahan asam fosfat diduga berhubungan dengan usaha pencegahan dan terutama bekerja untuk mempercepat reaksi. Keberadaan sejumlah besi(III) dimasukkan dalam persen senyawa besi(II); kendati demikian, besi(III) tidak boleh lebih dari 2%.

Besi(II) sulfat dalam Tablet ditetapkan kadarnya dengan melarutkan bagian sampel dalam asam sulfat encer (1 dalam 5), kemudian disaring, dicuci dengan larutan asam dengan encer (1 dalam



5), dan dititrasi dengan serium(IV) sulfat menggunakan indikator ortofenantrolin. Jika tidak dilakukan reduksi senyawa besi(III) yang ada, yang ditentukan hanya besi(II). Tindakan pencegahan oksidasi senyawa besi(II) dapat dilakukan dengan penggunaan air yang telah dididihkan sebelumnya dan penyaringan dengan cepat.

1. Penetapan kadar besi(II) fumarat

Besi(II) fumarat sebanyak 500 mg dimasukkan ke dalam erlemeyer 500 ml, ditambah 25 ml larutan HCl (2 dalam 5), dipanaskan hingga mendidih, ditambah larutan timah klorida 5,6 g dalam 50 ml larutan asam klorida (3 dalam 10), tetes demi tetes hingga wana kuning menjadi hilang, kemudian ditambah (dilebihkan) 2 tetes timah klorida. Larutan didinginkan dalam tangas es hingga suhu kamar, ditambah 200 ml akuades, 25 ml larutan asam sulfat (1 dalam 2), 4 ml asam fosfat, 2 tetes indikator ortofenantrolin dan dititrasi dengan serium(IV) sulfat 0,1N. Dilakukan penetapan blangko. Satu ml serium(IV) sulfat 0,1N setara dengan 16,99 mg  $C_4H_2FeO_4$ .

2. Penetapan kadar besi(II) fumarat dalam Tablet

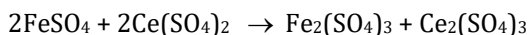
Penetapan dilakukan menurut cara yang tertera pada besi(II) fumarat menggunakan sejumlah serbuk Tablet yang ditimbang saksama setara dengan 300 mg besi(II) fumarat. Satu ml serium(IV) sulfat 0,1N setara dengan 16,99 mg  $C_4H_2FeO_4$ . (FI IV tidak menggunakan cara serimetri untuk menetapkan kadar besi(II) fumarat dalam Tablet).

3. Penetapan kadar besi(II) sulfat

Besi(II) sulfat sebanyak  $\pm 1$  g dilarutkan dalam campuran 25 ml asam sulfat 2N dan 25 ml air bebas  $CO_2$ , dan dititrasi dengan serium(IV) sulfat 0,1N menggunakan indikator ortofenantrolin.

Satu ml serium(IV) sulfat 0,1N setara dengan 15,19 mg  $FeSO_4$  atau dengan 27,80 mg  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$

Reaksi:



Perhitungan:

$$\text{Kadar } \text{FeSO}_4 = \frac{\text{ml } \text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \times N \text{Ce}(\text{SO}_4)_2 (27,80 \text{ atau } 15,19)}{\text{mg sampel} \times 0,1} \times 100\%$$

#### 4. Penetapan kadar besi(II) sulfat dalam Tablet

Penetapan dilakukan menggunakan sejumlah serbuk Tablet yang ditimbang saksama setara dengan 500 mg besi(II) sulfat. Serbuk dilarutkan dalam campuran 20 ml asam sulfat encer (campuran 104 g asam sulfat pekat dengan 896 g air) dan 80 ml air bebas CO<sub>2</sub>, kemudian disaring secepat mungkin (saringan dicuci dengan sedikit campuran pelarut di atas), dan dititrasi segera dengan serium(IV) sulfat 0,1N menggunakan indikator ortofenantrolin.

Satu ml serium(IV) sulfat 0,1N setara dengan 27,80 mg FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O.

## H. Iodimetri, Iodometri, dan Iodatometri

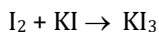
Iodium dapat mengalami proses reduksi menjadi iodida. Nilai potensial reduksinya lebih rendah dibandingkan dengan potensial oksidator permanganat, bikromat dan serium(IV). Potensial reduksi standar untuk reaksi-paruh sebagai berikut:



Kendati demikian, iodium cukup kuat digunakan sebagai oksidator dan bereaksi secara kuantitatif dengan sejumlah reduktor yang mempunyai potensial oksidasi yang lebih rendah daripadanya. Selain itu, ion iodida cukup mudah dioksidasi sehingga memungkinkan reaksinya berjalan secara kuantitatif dengan beberapa oksidator. Karena itu dikenal dua metode yang terkait dengan penggunaan iodium : metode langsung dimana iodium (dalam bentuk triiodida) bertindak sebagai oksidator; dan metode tidak langsung dimana iodium bebas dibentuk melalui reaksi antara iodida dengan oksidator. Metode langsung kadang-kadang disebut iodimetri. Metode tidak langsung dikenal sebagai iodometri.

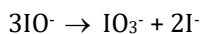
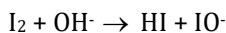
### Prinsip Dasar Iodimetri

Pada Iodimetri, Karena iodium praktis tidak larut dalam air, dan kelarutannya menjadi meningkat dalam air yang mengandung kalium iodida karena terbentuk kompleks anion  $I_3^-$ , maka larutan iodium dibuat dengan mereaksikannya dengan KI.

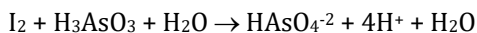


Bentuk triiodida bersifat sebagai oksidator dalam larutan asam dan basa. Dengan adanya reduktor, reaksi berjalan secara kuantitatif ke kiri, dan larutan menjadi bereaksi seperti larutan  $I_2$  saja. Untuk memudahkan penulisan, larutan ini selanjutnya disebut larutan iodium atau larutan  $I_2$ . Larutan  $I_2$  distabilkan dengan penambahan beberapa tetes HCl.

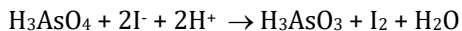
Titration iodimetri ini (Titration langsung) biasanya dilakukan dalam larutan netral atau sedikit asam. Pada pH yang lebih besar dari 11, reaksi berjalan tidak menentu (tidak stokiometri) dan tidak pasti karena iodium mengalami oksidasi menjadi hipoiodit ( $IO^-$ ), yang tidak stabil dan mengalami dekomposisi menjadi iodat ( $IO_3^-$ ) ditambah iodida.



Pengaruh pH juga jelas terlihat pada oksidasi arsen(III) pada arsenit menjadi arsen(V) pada arsenat, yang melibatkan ion hidrogen:



Dalam larutan agak basa, titration arsenit dengan iodium berlangsung dengan lancar, seperti terlihat pada persamaan. Tetapi, dalam larutan asam kuat reaksi berlangsung sebaliknya:



Reaksi yang terakhir, dilanjutkan dengan titration  $I_2$  dengan tiosulfat, digunakan untuk menetapkan kadar arsenat.

### Indikator

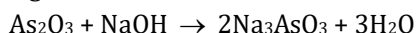
Indikator kanji dapat mendeteksi iodium sebagai triiodida dengan konsentrasi kira-kira  $10^{-5}N$ . Penambahan kanji menjelang titik akhir dimaksudkan untuk mengurangi kesalahan akibat terbentuknya

kompleks yang bersifat agak larut atau terserapnya iodium oleh kanji. Sensitivitasnya terhadap iodium menurun dengan meningkatnya suhu larutan. Kanji tidak dapat digunakan dalam medium bersifat asam. Sejumlah kecil kloroform atau karbon tetraklorida sering juga ditambahkan untuk membantu mendeteksi titik akhir.

### **Standarisasi larutan standar iodium**

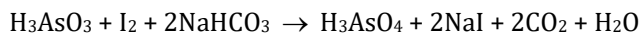
Karena iodium sulit ditimbang dalam jumlah yang pasti maka larutannya dibuat dengan mendekati konsentrasi yang diinginkan, kemudian distandarisasi dengan larutan standar yang diketahui konsentrasinya.

Cara yang paling umum digunakan adalah menggunakan standar primer arsen trioksida yang sebelumnya telah dikeringkan pada suhu 105 °C. Standar dilarutkan dengan NaOH dan kelebihan basa dinetralkan dengan HCl encer menggunakan indikator merah metil. Setelah ditambah NaHCO<sub>3</sub> dan pengenceran dengan akuades, larutan dititrasasi dengan larutan iodium, menggunakan kanji sebagai indikator. Titik akhir ditandai dengan terbentuknya kompleks berwarna biru intensif dengan kanji. Satu ml larutan iodium 0,1N setara dengan 4,946 mg As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Arsen trioksida larut perlahan-lahan dalam air dingin, lebih cepat larut dalam air mendidih, dan lebih mudah larut dalam larutan NaOH dengan membentuk natrium arsenit:



Natrium arsenit mengalami hidrolisis membentuk NaOH dan senyawa arsenius (H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>), dan larutan menjadi alkalis. Jika I<sub>2</sub> ditambahkan pada larutan alkalis ini, menyebabkan terbentuknya natrium hipiodit, NaIO, atau senyawa yang mirip dengannya, yang tidak mudah bereaksi dengan asam arsenit.

Karena itu, kelebihan NaOH (NaOH yang digunakan pada pelarutan As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dinetralkan dengan HCl (atau asam sulfat encer). NaHCO<sub>3</sub> ditambahkan untuk menetralkan HI yang terbentuk. NaHCO<sub>3</sub> menetralkan HI secepat HI terbentuk, karenanya reaksi menjadi bergeser ke kanan dengan sempurna:



Pada kondisi penetapan,  $\text{NaHCO}_3$  tidak bereaksi dengan  $\text{I}_2$ , tetapi jika ditambahkan dalam jumlah berlebih, akan bereaksi.

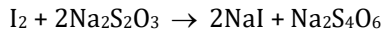
Reaksi antara asam arsenit dengan  $\text{I}_2$  berjalan secara kuantitatif dengan lebih baik dalam suatu larutan netral. Jika terbentuk HI dalam reaksinya, untuk memelihara agar tetap netral maka larutan harus ditambah dengan larutan bufer, misalnya bufer borat atau fosfat.

### **Prosedur standarisasi dengan arsenitrioksida:**

Arsen trioksida  $\pm 150$  g yang sebelumnya telah dikeringkan pada suhu  $105^\circ\text{C}$  selama 1 jam, dilarutkan dalam 20 ml  $\text{NaOH}$  1N, jika perlu dihangatkan. Larutan kemudian diencerkan dengan 40 ml akuades, ditambah 2 tetes jingga metil, kemudian  $\text{HCl}$  encer hingga warna kuning berubah menjadi merah muda. Selanjutnya larutan ditambah 2 g  $\text{NaHCO}_3$ , diencerkan dengan 50 ml akuades, ditambah 3 ml indikator kanji, dan dititrasi perlahan-lahan dengan larutan iodium 0,1N hingga terjadi warna biru mantap.

$$\text{Normalitas } \text{I}_2 = (\text{berat } \text{As}_2\text{O}_3 \text{ dalam g}) / (\text{ml } \text{I}_2 \times \text{As}_2\text{O}_3 / 4000)$$

Larutan Iodium dapat juga distandarisasi dengan cara dititrasi dengan larutan natrium tiosulfat, menggunakan penambahan indikator kanji menjelang titik akhir. Natrium tiosulfat bereaksi dengan iodium membentuk natrium iodida dan natrium tetratesat, dan kelebihan tiosulfat akan menghilangkan warna biru indikator:



### **Prosedur standarisasi dengan natrium tiosulfat:**

Dalam erlemeyer tertutup, larutan iodium sebanyak 25 ml dititrasi dengan natrium tiosulfat 0,1N, sambil diaduk secara konstan, hingga larutan menjadi berwarna kuning. Larutan kemudian ditambah 3 ml indikator kanji, dan titrasi dilanjutkan hingga warna biru larutan menjadi hilang.

### **Aplikasi**

- a. Penetapan kadar vitamin C

Vitamin C sebanyak 400 mg dilarutkan dalam campuran 100 ml akuades yang telah dididihkan dan 25 ml

asam sulfat 2N, dan dititrasi dengan larutan iodium 0,1N (indikator kanji).

Satu ml  $I_2$  0,1N setara dengan 8,806 mg  $C_6H_8O_6$

b. Penetapan kadar Antalgin dan antalgin dalam Tablet

a. Penetapan kadar antalgin:

Antalgin sebanyak 200 mg dilarutkan dalam 5 ml akuades, ditambah 5 ml HCl 0,02N, dan segera dititrasi dengan larutan iodium 0,1N, menggunakan indikator kanji, dengan sekali-sekali digojog hingga terjadi warna biru mantap selama 2 menit.

Satu ml  $I_2$  0,1N setara dengan 16,67 mg  $C_{13}H_{16}N_3NaO_4S$ .

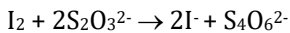
b. Penetapan kadar antalgin dalam Tablet:

Tablet antalgin sebanyak 20 Tablet diserbuk. Serbuk yang setara dengan  $\pm$  400 mg antalgin dimasukkan ke dalam labu takar 50-ml, ditambah 4 ml akuades dan digojog. Larutan disaring dengan penyaring kaca masir ke dalam labu 50 ml. Labu dicuci dengan penyaring sebanyak dua kali, masing-masing dengan 2 ml akuades. Kumpulan filtrat dan cairan pencuci dititrasi dengan larutan iodium 0,1N.

Satu ml  $I_2$  0,1N setara dengan 17,57 mg  $C_{13}H_{16}N_3NaO_4S.H_2O$

### Prinsip Dasar Iodometri

Metode titrasi menggunakan  $I_2$  secara tidak langsung (iodometri) sangat penting untuk menetapkan zat yang mempunyai sifat oksidator. Persamaan reaksi umum penetapan oksidator,  $O_{oks}$ , adalah sebagai berikut:



$I_2$  yang terbentuk pada reaksi pertama ekuivalen dengan jumlah  $O_{oks}$  dalam sampel yang dianalisis. Pada reaksi ini, iodida (ditambahkan sebagai KI atau NaI) dalam jumlah berlebih banyak.  $I_2$  yang terbentuk selanjutnya dititrasi dengan larutan standar natrium tiosulfat, dan ion iodida dan ion tetratraton terbentuk sebagai produk reaksi. Hilangnya warna biru kanji- $I_2$  menandakan titik akhir. Indikator kanji ditambahkan

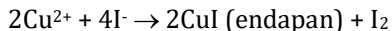
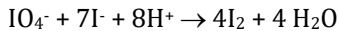
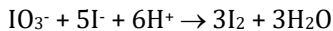
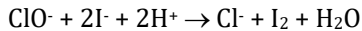
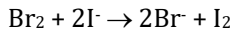
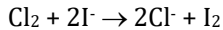
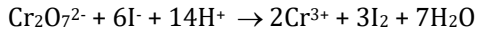
menjelang tercapainya titik akhir. Jika kanji ditambahkan terlalu cepat, I<sub>2</sub> diserap oleh kanji, dan titik akhir menjadi sulit untuk dideteksi.

### Indikator

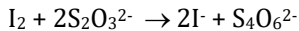
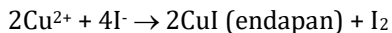
I<sub>2</sub> yang terbentuk biasanya dititrasi dengan tiosulfat, menggunakan kanji sebagai indikator. Satu bagian iodium dalam beberapa juta bagian larutan mudah dideteksi menggunakan indikator kanji.

### Aplikasi

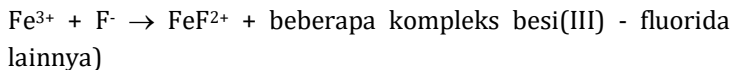
Beberapa senyawa yang dapat ditetapkan kadarnya dengan metode iodometri adalah:



Pada penetapan Cu(II), Cu(II) bereaksi dengan iodida berlebih membentuk endapan Cu(I)I dan I<sub>2</sub> bebas. I<sub>2</sub> dititrasi dengan tiosulfat:



Ion besi(III) mengoksidasi iodida perlahan-lahan dan karenanya mengganggu prosedur penetapan Cu(II). Kendati demikian, besi(III) dalam konsentrasi sedikit atau sedang tidak menyulitkan penetapan jika dikompleks dengan fluorida:

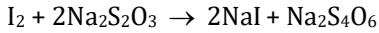
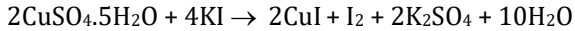


Penetapan kadar Cu(II) sulfat:

Cu(II)sulfat sebanyak 1 g dilarutkan dalam 50 ml akuades, ditambah 4 ml asam asetat dan 3 g KI. Iodium yang dibebaskan dititrasi dengan Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,1N, menggunakan indikator kanji.

Satu ml  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,1N setara dengan 24,97 mg  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

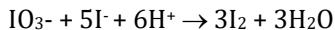
Reaksi:



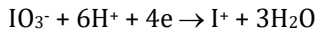
### Prinsip Dasar Iodatometri

Titrasi iodatometri melibatkan pembentukan iodium monoklorida (ICl) dalam larutan asam kuat.  $\text{KIO}_3$  merupakan suatu oksiator kuat, tersedia dengan kemurnian yang tinggi, dan larutannya dapat dibuat dengan melarutkan sejumlah tertentu  $\text{KIO}_3$  yang telah dikeringkan sebelumnya hingga volume tertentu. Larutannya, jika disimpan, stabil dalam jangka waktu yang lama, dan dapat diuji lagi dengan arsen trioksida, larutan standar besi(II), atau natrium tiosulfat.

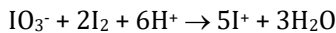
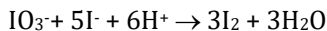
Titration iodatometri dapat dilakukan kendati terdapat alkohol, asam organik jenuh, dan beberapa jenis zat organik lainnya. Metode ini melibatkan pembentukan iodium monoklorida (ICl). Jika konsentrasi HCl yang digunakan tidak lebih dari 0,1N, reaksi antara  $\text{KIO}_3$  dan KI berhenti pada tahap iodat direduksi membebaskan  $\text{I}_2$ :



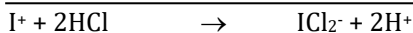
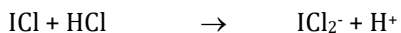
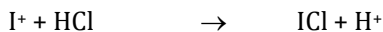
Reaksi yang digunakan secara luas adalah reaksi reduksi  $\text{KIO}_3$  yang terjadi pada konsentrasi HCl 3-4N hingga 9N.



Reaksi intermediet yang berlangsung selama titrasi melibatkan pembebasan iodium bebas:



Kation iodium membentuk ICl, yang eksis sebagai kompleks  $\text{ICl}_2^-$  (stabil) dengan adanya HCl dalam konsentrasi yang cukup tinggi.





$I_2$  yang dibebaskan dapat dipartisi diantara lapisan air dan lapisan kloroform (atau karbon tetraklorida, salah satunya ditambahkan untuk mengamati titik akhir titrasi, dan kelarutan  $I_2$  dalam kloroform lebih besar dibandingkan dalam lapisan air). Lapisan kloroform menjadi berwarna. Agar tidak terjadi over-titrasi, menjelang titik akhir, larutan digojog kuat-kuat pada penambahan setiap tetes titran. Karena kelarutan  $I_2$  lebih besar dalam lapisan organik, maka lapisan air selalu menjadi yang pertama bebas dari iodium.

Jika semua reduktor yang ditetapkan telah mengalami oksidasi, iodat menyempurnakan oksidasi  $I_2$  dan iodida menjadi  $I^+$  dan warna menjadi hilang dari lapisan kloroform. Kloroform berwarna ungu dengan adanya iodium bebas sebelum titik akhir dan kuning karena iodium monoklorida setelah titik akhir.

Adanya ion sianida menyebabkan  $ICl$  dirubah menjadi iodium sianida ( $ICN$ ) yang kurang rentan mengalami hidrolisis menjadi  $ICl$ . Jika ion sianida terdapat dalam larutan, reaksi pembentukan  $ICN$  dapat dihindari dengan cara diasamkan dengan  $HCl$  atau  $H_2SO_4$  dengan konsentrasi tidak kurang dari 0,1N, dan kanji dapat digunakan sebagai indikator. Karenanya, penggunaan  $HCl$  dengan konsentrasi terlalu besar sebenarnya tidak diperlukan.

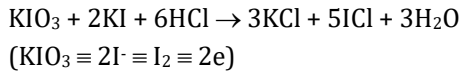
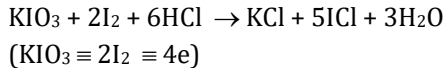
### **Indikator**

Indikator yang digunakan dalam iodometri harus stabil dengan adanya iodium, iodium monoklorida dan, biasanya, asam klorida dengan konsentrasi agak tinggi. Indikator harus mempunyai perubahan warna yang khas dengan kelebihan sedikit  $KIO_3$  dalam larutan titrasi. Amaranth, brilliant ponceau 5R dan naphthol blue black merupakan tiga jenis indikator berwarna yang dapat digunakan. Amaranth mengalami kehilangan warna disaat  $KIO_3$  berada dalam keadaan berlebih, tetapi ditambahkan hanya menjelang titik akhir.

### **Standarisasi Larutan Kalium Iodat**

Pada titrasi ini, larutan iodat dinyatakan dalam satuan Molar menggantikan satuan Normalitas yang biasa digunakan. Hal ini dikarenakan larutan  $KIO_3$  sering digunakan pada titrasi larutan yang mengandung iodida maupun iodium bebas, dan ekuivalen  $KIO_3$  pada

reaksinya dengan KI adalah berbeda dari ekivalen  $\text{KIO}_3$  pada reaksiya dengan iodium.



Karena  $\text{KIO}_3$  tersedia dalam kemurnian yang tinggi (99,9%), larutan standar  $\text{KIO}_3$  dapat dibuat langsung setelah ditimbang. Kendati begitu, larutan  $\text{KIO}_3$  dapat distandarisasi dengan salah satu metode berikut:

1. Larutan  $\text{KIO}_3$  dalam volume tertentu ditambah dengan KI berlebih dan asam klorida encer, dan  $\text{I}_2$  yang dibebaskan dititrasasi dengan larutan standar natrium tiosulfat. Sebaliknya, metode ini dapat digunakan untuk menstandarisasi larutan natrium tiosulfat.
2. Menggunakan KI murni dan cara penentuannya adalah seperti pada penetapan kadar KI.

## Aplikasi

1. Penetapan kadar kaptopril

Kaptopril sebanyak 300 mg dilarutkan dalam 100 ml akuades di dalam labu erlemeyer bertutup kaca. Larutan ditambah 10 ml asam sulfat 3,6N, 1 g KI dan 2 ml pasta kanji, kemudian dititrasasi dengan kalium iodat 0,1N hingga larutan berwarna biru lemah yang stabil selama tidak kurang 30 detik. Dilakukan titrasi blangko.

Satu ml  $\text{KIO}_3$  0,1N setara dengan 21,73  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}$

2. Penetapan kadar setrimida

Setrimida sebanyak 2 g dilarutkan dalam akuades hingga 100 ml. Larutan sebanyak 25 ml (dipipet) dimasukkan dalam corong pisah, ditambah 25 ml  $\text{CHCl}_3$ , 10 ml NaOH 0,1N dan 10,0 ml larutan segar KI 5%, digojog, dibiarkan memisah; lapisan  $\text{CHCl}_3$  dibuang. Lapisan air ditambah 40 ml HCl pekat, didinginkan dan dititrasasi dengan  $\text{KIO}_3$  0,05M hingga warna

coklat tua hampir hilang. Larutan kemudian ditambah 2 ml  $\text{CHCl}_3$  dan titrasi dilanjutkan dengan penggojogan hingga lapisan  $\text{CHCl}_3$  tidak berubah warna.

Dilakukan penetapan blangko terhadap campuran 10,0 ml larutan segar KI, 20 ml air dan 40 ml asam klorida. Perbedaan pada titrasi menunjukkan jumlah  $\text{KIO}_3$  yang diperlukan.

Satu ml  $\text{KIO}_3$  0,05M setara dengan 33,64 mg  $\text{C}_{17}\text{H}_{38}\text{BrN}$

## I. Bromatometri dan Bromometri

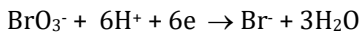
### 1. Bromatometri

#### Prinsip dasar

Titrasi secara bromatometri dapat dilakukan dengan dua cara.

#### a. Titrasi langsung dengan larutan $\text{KBrO}_3$

Kalium bromat bersifat oksidator dalam lingkungan asam ( $\text{HCl}$  1,5-2N) dan diubah menjadi bromida oleh reduktor:



Setelah semua reduktor telah mengalami oksidasi, maka kelebihan bromat akan bereaksi dengan bromida dan melepaskan  $\text{Br}_2$ . Selanjutnya larutan dapat ditambahkan indikator.

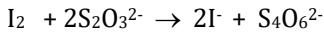
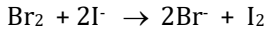
Indikator merah metil, metil jingga, naftol biru-hitam, brilian Ponceau 5R dioksidasi secara irreversibel dan warnanya menjadi berubah dengan adanya kelebihan oksidator.

Kelebihan (setempat) bromat akibat titrasi yang dilakukan terlalu cepat dan pengadukan yang tidak cukup, dapat menyebabkan perubahan warna indikator terjadi terlalu dini. Karenanya indikator ditambahkan menjelang titik akhir, atau jika perlu ditambah beberapa tetes pada saat titik akhir. Blangko indikator menentukan jumlah volume titran yang dibutuhkan untuk merubah warna sejumlah larutan indikator yang digunakan pada titrasi.


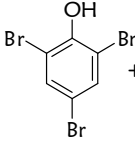
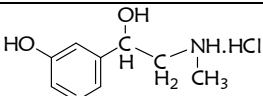
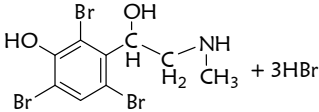
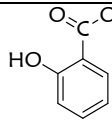
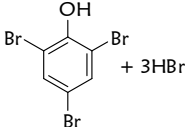
Indikator reversibel, misalnya p-etoksikrisoidin-HCl dan kuning kuinolin, yang digunakan pada titrasi tidak langsung, dapat juga digunakan.

b. Titrasi tidak langsung

Reaksi-reaksi yang berjalan lambat pada titrasi langsung, dilakukan menurut prosedur titrasi tidak langsung. Untuk itu, dilakukan penambahan larutan  $\text{KBrO}_3\text{-KBr}$  berlebih, kemudian dibiarkan beberapa saat, dan  $\text{Br}_2$  yang terbentuk ditentukan dengan menambahkan iodida berlebih.  $\text{I}_2$  yang dibebaskan dititrasi dengan larutan standar tiosulfat:



**Tabel 7.4 Rangkuman prosedur penetapan beberapa golongan fenol yang mengalami substitusi dengan  $\text{Br}_2$  pada penambahan  $\text{KBrO}_3\text{-KBr}$  dalam lingkungan asam.**

Senyawa	Hasil substitusi dengan $\text{Br}_2$	Lama reaksi, interval sebelum penambahan KI (menit)
 Fenol	 + 3HBr	45
 Fenilefrin HCl	 + 3HBr	15
 Asam salisilat	 + 3HBr	45

Semua titrasi tidak langsung, baik substitusi maupun addisi, dikerjakan dalam wadah ber-tutup pada suhu  $25^\circ\text{C}$  atau kurang, untuk meminimalkan resiko kehilangan  $\text{Br}_2$  karena sifatnya yang mudah menguap. Reaksi substitusi  $\text{Br}_2$  pada beberapa senyawa dijelaskan pada Tabel 7.4.

### **Standarisasi $\text{KBrO}_3$**

Kalium bromat umumnya tersedia dengan tingkat kemurnian 99,8% dan, setelah dikeringkan pada suhu 120 °C, dapat langsung ditimbang dan diencerkan hingga tanda menjadi larutan yang diketahui normalitasnya.

Standarisasi disarankan dilakukan dengan menambahkan sejumlah tertentu larutan bromat pada iodida berlebih dan  $\text{I}_2$  yang dibebaskan dari larutan asam dititrasi dengan larutan standar tiosulfat.

### **Prosedur Standarisasi larutan $\text{KBrO}_3$ 0,1N:**

Larutan sebanyak 40 ml dimasukkan ke dalam erlemeyer bersumbat kaca, ditambah 3 g KI dan 3 ml HCl pekat. Iodium yang dibebaskan dititrasi dengan larutan standar  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,1 N. Indikator kanji sebanyak 3 ml kanji ditambahkan mendekati titik akhir. Dilakukan penetapan blangko. Dengan cara yang sama dilakukan standarisasi terhadap larutan bromat-bromida 0,1N.

### **Aplikasi**

a. Penetapan kadar Sulfadiazin

Sulfadiazin sebanyak 0,2-0,3 g dilarutkan dalam sedikit HCl 3%, ditambah 3 g KBr, dan sejumlah HCl pekat secukupnya sehingga larutan mengandung HCl 25%. Larutan kemudian dititrasi tetes demi tetes dengan  $\text{KBrO}_3$  0,1N hingga berwarna merah menggunakan indikator merah metil.

b. Penetapan kadar Sulfadiazin

Sulfadiazin sebanyak 0,2-0,3 g dilarutkan dalam sedikit HCl 3%, ditambah 3 g KBr, dan sejumlah HCl pekat secukupnya sehingga larutan mengandung HCl 25%. Larutan kemudian dititrasi tetes demi tetes dengan  $\text{KBrO}_3$  0,1N hingga berwarna kuning mantap, segera ditambah 1 g KI dan dititrasi dengan  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,1 N menggunakan indikator kanji.

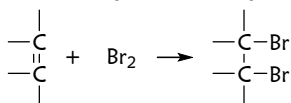
c. Penetapan kadar Sulfadiazin

Sulfadiazin sebanyak 0,25-0,35 g dilarutkan dengan 20 ml NaOH 2% dalam labu bertutup gelas, ditambahkan sejumlah terukur larutan KBrO<sub>3</sub>-KBr (dilebihkan 1-2 ml), 80 ml asam asetat glasial, dan 5 ml HCl pekat. Labu ditutup dan digojog selama 30 detik, kemudian didiamkan selama 1,5 menit. Kelebihan Br<sub>2</sub> dititrasi dengan arsenit 0,1N hingga warna Br<sub>2</sub> berubah.

Pada prosedur ini, titran yang digunakan adalah arsenit.

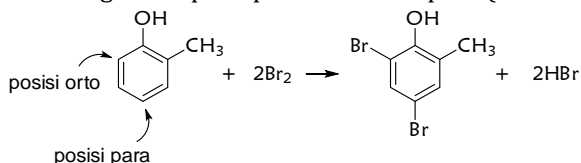
## 2. Prinsip dasar Bromometri

Selain bromatometri, kita juga mengenal titrasi bromometri. Br<sub>2</sub> merupakan oksidator yang jauh lebih kuat dibandingkan dengan I<sub>2</sub> dan tidak mengoksidasi tiosulfat. Br<sub>2</sub> digunakan pada penetapan senyawa organik tidak jenuh dan fenol. Ikatan ganda karbon-karbon mendapat tambahan Br<sub>2</sub> secara kuantitatif (Gambar 7.3).



**Gambar 7.3 Reaksi senyawa alkena dengan Br<sub>2</sub>.**

Fenol bereaksi dengan Br<sub>2</sub> pada posisi orto dan para (Gambar 7.4).



**Gambar 7.4 Reaksi senyawa fenol dengan Br<sub>2</sub>.**

Pada kedua jenis reaksi penetapan di atas, larutan Br<sub>2</sub> ditambahkan berlebih. Kelebihan Br<sub>2</sub> ditentukan seperti pada metode iodometri.

Pada penetapan kadar senyawa organik, misalnya anilin, fenol, dan resorsinol, Br<sub>2</sub> digunakan sebagai oksidator menggantikan I<sub>2</sub>, karena Br<sub>2</sub> direduksi oleh senyawa organik tersebut dalam suatu reaksi yang berjalan secara kuantitatif dengan menghasilkan suatu senyawa tersubstitusi-Br<sub>2</sub> yang tidak larut-air, misalnya tribromoanilin, tribromofenol, dll. Br<sub>2</sub> dibebaskan jika larutan dalam suasana asam.

Titration bromometry ini, pembuatan larutan  $\text{Br}_2$  0,1N dapat dibuat dengan cara melarutkan 3 g  $\text{KBrO}_3$  dan 15 g  $\text{KBr}$  dalam akuades hingga 1000 ml.

### Standarisasi $\text{Br}_2$

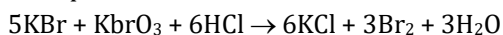
Larutan standar  $\text{Br}_2$  sebanyak 25 ml dimasukkan ke dalam labu iodium 500 ml dan diencerkan dengan 120 ml akuades. Larutan ditambah 5 ml  $\text{HCl}$  pekat, dan digojog dalam keadaan labu ditutup. Kemudian ditambah 5 ml  $\text{KI}$  LP, labu ditutup lagi, digojog lagi, dibiarkan selama 5 menit, dan  $\text{I}_2$  yang dibebaskan dititrasi dengan natrium tiosulfat 0,1N, menggunakan indikator 3 ml kanji menjelang titik akhir.

### Aplikasi

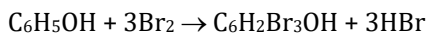
- a. Penetapan kadar fenol

"Fenol sebanyak 1,5 g dilarutkan dalam akuades hingga 1000 ml. Sejumlah larutan ini yang setara dengan 38-41 mg fenol dimasukkan dalam labu iodium, ditambah 30,0 ml  $\text{Br}_2$  0,1N, dan 5 ml  $\text{HCl}$  pekat, dan labu ditutup. Larutan digojog berulang kali selama 30 menit, kemudian dibiarkan selama 15 menit. Tutup labu dibuka dan cepat-cepat dimasukkan 5 ml larutan  $\text{KI}$  (1 dalam 5), sambil dijaga agar tidak ada  $\text{Br}_2$  yang hilang, dan labu ditutup kembali."

Pada penambahan  $\text{HCl}$ , dibebaskan  $\text{Br}_2$ :



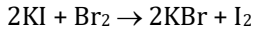
$\text{Br}_2$  bereaksi dengan fenol membentuk kristal putih tribromofenol dan  $\text{HBr}$ :



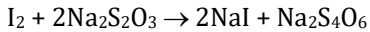
Labu ditutup untuk mencegah hilangnya  $\text{Br}_2$  yang menguap dan digojog selama 30 menit agar tercampur, dan dibiarkan agar fenol bereaksi sempurna. "Larutan digojog, kemudian tutup labu dibuka. Tutup dan mulut labu dibilas dengan sedikit akuades; akuades cucian dimasukkan dalam labu. Kemudian ditambah 1 ml kloroform, digojog baik-baik, dan  $\text{I}_2$  yang dibebaskan dititrasi dengan natrium tiosulfat 0,1N,

menggunakan kanji sebagai indikator. Blangko dibuat dengan reagen yang sama dalam jumlah yang sama dan dengan perlakuan yang sama.”

Setelah penambahan KI, 1 ml kloroform ditambahkan untuk melarutkan endapan tribromofenol yang mengganggu pengamatan titik akhir. Br<sub>2</sub> berlebih membebaskan I<sub>2</sub> sesuai dengan persamaan reaksi:



I<sub>2</sub> bebas bereaksi dengan natrium tiosulfat:



Satu ml brom 0,1N setara dengan 1,569 mg C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O.

b. Penetapan kadar resorsinol

Resorsinol sebanyak ± 1,5 g dilarutkan dalam akuades hingga 500 ml. Larutan sebanyak 25 ml dipindah dalam labu iodium, ditambah 50,0 ml brom 0,1N, diencerkan dengan 50 ml air, dan ditambah 5 ml HCl pekat. Labu ditutup, larutan digojog selama 1 menit, dan dibiarkan selama 2 menit. Kemudian ditambah 5 ml KI, dan tutup labu sedikit dilonggarkan. Larutan digojog lagi baik-baik, dan dibiarkan selama 5 menit. Tutup dan leher labu dibilas dengan 20 ml akuades. I<sub>2</sub> yang dibebaskan dititrasi dengan larutan natrium tiosulfat 0,1N, menggunakan indikator kanji. Dilakukan penetapan blangko.

Satu ml brom 0,1N setara dengan 1,835 mg C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>



## J. Evaluasi/Soal Latihan

1. Prediksikan mana reaksi yang mengalami oksidasi dan reduksi dari beberapa reaksi berikut ini!
  - a.  $\text{Mg(s)} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{MgCl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$
  - b.  $2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ + 5\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} + 10\text{CO}_2$
  - c.  $\text{Cl}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$
  - d.  $\text{Zn} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$
  - e.  $\text{MnO} + \text{PbO}_2 \rightarrow \text{MnO}_4^- + \text{Pb}^{2+}$
2. Tuliskan reaksi redoks saat titrasi antara
  - a. Besi (II) dititrasi  $\text{KMnO}_4$  dalam keadaan asam
  - b. Natrium oksalat dengan  $\text{KMnO}_4$  dalam keadaan asam
  - c. Vitamin C dengan Iodium
  - d.  $\text{Br}_2$  ditambah KI dititrasi dengan Natrium tiosulfat
3. Iodium distandardisasi dengan standar primer  $\text{As}_2\text{O}_3$  dengan melarutkan  $\text{As}_2\text{O}_3$  sebanyak 0,4123 g ke dalam sedikit  $\text{NaOH}$ , hingga pH 8. Titrasi pembakuan memerlukan 40,28 ml iodium. Berapa N iodium tersebut? (ingat: BM  $\text{As}_2\text{O}_3 = 197,85 \text{ g/mol}$ ); valensi 4)
4. Hydrazine ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) ditentukan dengan titrasi menggunakan iodium. Sebanyak 1,4286 g sampel dilarutkan dalam air menggunakan 1 L labu ukur dan diadd hingga batas. Sebanyak 50 mL larutan diambil dan dititrasikan dengan iodium dan dibutuhkan sebanyak 42,41 mL iodium. Berapa kadar Hydrazin tersebut? (jika valensi hidrazine = 4)

## K. Daftar Pustaka

- Anonim, Farmakope Indonesia, edisi 4, Depkes RI, Jakarta, 1995.
- Attih, E. E., Usifoh C, Eseyin O. A., & Oladimeji, H.O. (2014). Determination of Dihydroartemisinin In Bulk And Pharmaceutical Formulations By Redox Titrations And UV - Spectrophotometry Using Potassium Permanganate As Oxidimetric Reagent. Nigerian journal of phamaceutical and applied sciences. 3.

- Basavaiah, K., Qarah, N. A. S., & Abdulrahman, S. A. M. (2016). *Application of Cerium (IV) as an Oxidimetric Agent for the Determination of Ethionamide in Pharmaceutical Formulations*. *Journal of Pharmaceutics*, 2016, 1–9. doi:10.1155/2016/5410573
- Bruins, J. H., Vries, D., Petrusevski, B., Slokar, Y. M., and Kennedy, M. D. (2014). Assessment of manganese removal from over 100 groundwater treatment plants. *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA* 63.4:268 - 280
- Hendratna, A. 2011. The application of  $MnO_2$  and  $KMnO_4$  for persistent organic compounds and COD removals in wastewater treatment process. Department of Land and Water Resources Engineering Royal Institute of Technology (KTH) SE-100 44 STOCKHOLM, Sweden

# BAB 8

## Elektrokimia dalam Titrasi Volumetri

---

---

### **A. Tujuan Pembelajaran**

Mahasiswa dapat menguraikan Karakteristik dasar-dasar teori elektrokimia dan aplikasinya dalam titrasi volumetri.

### **B. Pendahuluan**

Perkembangan teknik analisis volumetri saat ini tidak hanya dengan metode konvensional (dengan larutan indikator) seperti yang kita ketahui. Akan tetapi, analisis volumetri saat ini sudah menggunakan sensor (elektroda) dalam mendeteksi titik alhirmnya. Hal ini merupakan suatu terobosan keilmuan sehingga mampu meningkatkan keakuratan dan sensitifitas metode analisis tersebut. Bott (2000) mengatakan bahwa Salah satu aplikasi elektrokimia yang paling banyak digunakan adalah untuk menentukan titik akhir titrasi metode ini memiliki sentivitas, akurasi dan presisi yang lebih baik dibandingkan metode visual. Walaupun demikian, metode volumetri konvensional masih sangat diperlukan karena peralatan yang digunakan lebih sederhana dan murah.

Ketelitian metode ini dikarenakan, titrasi elektrokimia tidak memerlukan indikator visual dimana pemilihan indikator visual sangat sulit untuk menetapkan indikator yang tepat dalam suatu penetapan suatu senyawa. Kadang kala, pemilihan indikator visual ini memiliki kelemahan karena tidak adanya indikator visual yang tepat pada perubahan indikator visual tersebut dengan reaksi yang terjadi. Contohnya: suatu reaksi asam lemah dan basa kuat akan mengalami titik ekuivalen (TE) pada pH 8.2 maka indikator visual yang digunakan memiliki trayek pH perubahan warna sekitar 8-10. Akan tetapi kadang kala kita tidak memiliki indikator visual tersebut, indikator visual lainnya memiliki trayek pH 6.8-8.4. Keduanya akan menghasilkan nilai akurasi yang berbeda. Adanya elektrokimia ini, akan memudahkan kita dalam menentukan titik akhir titrasinya (TAT) bahkan hasil TAT ini akan

mendekati TE dari suatu reaksi tersebut sehingga hasil akurasi dan presisinya akan lebih baik.

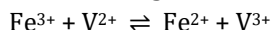
Oleh karena itu, pemahaman mengenai prinsip elektrokimia dan aplikasinya terutama dalam titrasi volumetri merupakan hal yang sangat penting untuk didalami supaya pengguna mampu melakukan proses analisis data dengan baik dan benar. Sub-bab ini akan mencoba mengurai dan menjelaskan prinsip elektrokimia dalam proses titrasi volumetri. Selanjutnya metode ini dikenal dengan nama titrasi elektrokimia (*electrochemistry titration*).

## C. Definisi dan Dasar Titrasi Elektrokimia

### Prinsip Dasar

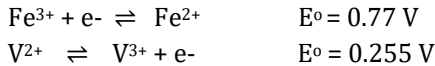
Elektrokimia merupakan suatu cabang ilmu kimia yang awal mulai berkaitan khususnya dalam sub bab ini berkaitan dengan konduktivitas, muatan listrik dan metode matematika. Awalnya elektrokimia digunakan dalam berbagai penelitian kimia dalam mencegah korosi logam, pembuatan baterai, elektrokoagulasi air limbah dan teknik pemurnian bahan kimia melalui proses elektrolisis dan elektroforesis.

Perkembangannya dasar elektrokimia ini dapat digunakan dalam proses analisis volumetri. Hal ini dikarenakan saat proses interaksi antara analit dan titran akan terjadi proses pergerakan elektron baik secara transfer proton ataupun serah terima elektron (reaksi redoks). Prinsip dasar reaksi reduksi-oksidasi ini dapat menjelaskan proses elektrokimia yang terjadi. Oleh karena itu kita harus mengetahui beberapa hal mengenai proses reaksi redoks ini. Oleh karena itu, elektrokimia dikaitkan dengan hubungan antara suatu listrik (*electric*) dengan suatu reaksi kimia. Berikut salah satu reaksi redoks antara Fe dan V sebagai berikut:

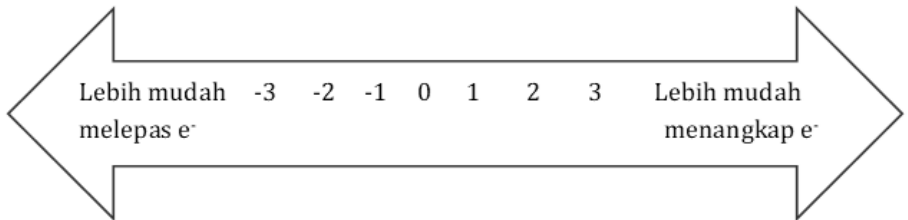


Berdasarkan reaksi diatas  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ini mengalami proses reduksi (reduced=gain electron) dengan dengan menangkap  $1e^-$  atau mengalami penurunan bilangan oksidasi sebesar 1. Sedangkan  $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$  akan mengalami reaksi sebaliknya. Oleh karena itu  $\text{Fe}^{3+}$  dikenal sebagai agen pengoksidasi (mendapatkan elektron) dan  $\text{V}^{2+}$  sebagai agen

pereduksi (memberikan elektron). Reaksi redoks diatas dapat dituliskan rangkaian setengah reaksinya sebagai berikut:



Dengan melihat harga  $E^{\circ}$  menunjukkan bahwa proses penangkapan elektron dan pelepasan elektron dari suatu reaksi. Kemudahan penangkapan/pelepasan elektron dari reaksi secara umum digambarkan dalam Gambar 8.1.



**Gambar 8.1 Ilustrasi kemudahan penangkapan/pelepasan elektron berdasarkan nilai  $E^{\circ}$ .**

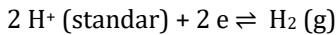
**Tabel 8.1 Potensial reduksi standard.**

Setengah reaksi reduksinya		$E^{\circ}$ (V)
$\text{Li}^+ (\text{aq}) + \text{e}^-$	$\rightleftharpoons \text{Li}(\text{s})$	-3.04
$\text{Zn}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^-$	$\rightleftharpoons \text{Zn}(\text{s})$	-0.76
$\text{Fe}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s})$	-0.44
$\text{V}^{3+} (\text{aq}) + 1\text{e}^-$	$\rightleftharpoons \text{V}^{2+} (\text{aq})$	-0.26
$2\text{H}^+ (\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$	0.00
$\text{VO}_2^+ (\text{aq}) + 2 \text{H}^+ (\text{aq}) + 1\text{e}^-$	$\rightleftharpoons \text{V}^{3+} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0.34
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$	$\rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0.77
$\text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{e}^-$	$\rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s})$	+0.80
$\text{NO}_2 (\text{aq}) + 4\text{H}^+ (\text{aq}) + 3\text{e}^-$	$\rightleftharpoons \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0.96
$\text{VO}_2^+ (\text{aq}) + 2\text{H}^+ (\text{aq}) + 1\text{e}^-$	$\rightleftharpoons \text{VO}_2^+ (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.00
$\text{O}_2 (\text{g}) + 4\text{H}^+ (\text{aq}) + 4\text{e}^-$	$\rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} (\text{aq}) + 14\text{H}^+ (\text{aq}) + 6\text{e}^-$	$\rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} (\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.33
$\text{Cl}_2 (\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons 2\text{Cl}^- (\text{aq})$	+1.36
$\text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 8\text{H}^+ (\text{aq}) + 5\text{e}^-$	$\rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.52

Berdasarkan Gambar 8.1 tersebut dapat dikatakan bahwa setengah reaksi diatas  $\text{Fe}^{3+}$  lebih mudah mengalami reduksi dengan menangkap elektron sebanyak 1 membentuk  $\text{Fe}^{2+}$  sedangkan  $\text{V}^{2+}$  lebih mudah mengalami oksidasi dengan melepas 1 elektron membentuk  $\text{V}^{3+}$ . Nilai potensial reduksi standar setengah reaksinya tercantum pada Tabel 8.1.

**Hubungan Potensial dengan pH larutan:**

Untuk menentukan pH suatu larutan, maka elektroda standar akan mengalami reaksi sebagai berikut:



Sehingga persamaan Nernst:

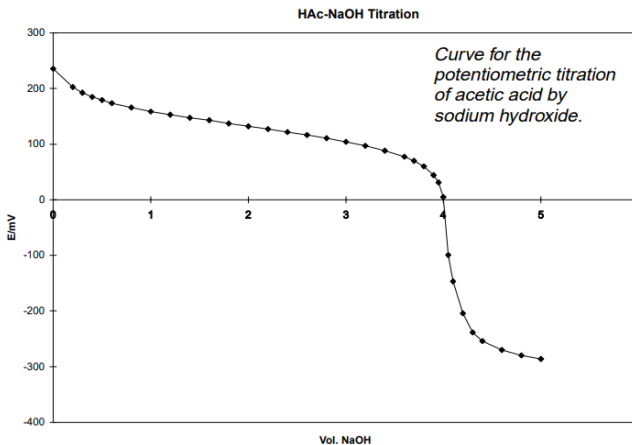
$$E = E^{\circ} - (0,059/n) \ln 1/(\text{H}^+)^2$$

Dimana  $E^{\circ} = 0$  dan  $n= 2$ , maka persamaan menjadi:

$$E = 0 - (0,059/2) \log (\text{H}^+)^{-2}$$

$$E = (0,059) \log (\text{H}^+)$$

$$E = - (0,059) \text{pH}$$



**Gambar 8.2 Hasil kurva reaksi asam asetat dititrasi dengan NaOH dengan pengukuran potensialnya (Bott, 2000).**

Dengan demikian bahwa perubahan pH senilai 1 akan menyebabkan penurunan potensial sebesar - (0,059). Kita dapat katakan bahwa semakin besar pH maka potensialnya akan mengalami penurunan

dimana ilustrasi kurva kaitan potensial dengan penambahan NaOH (peningkatan pH) seperti pada Gambar 8.2.

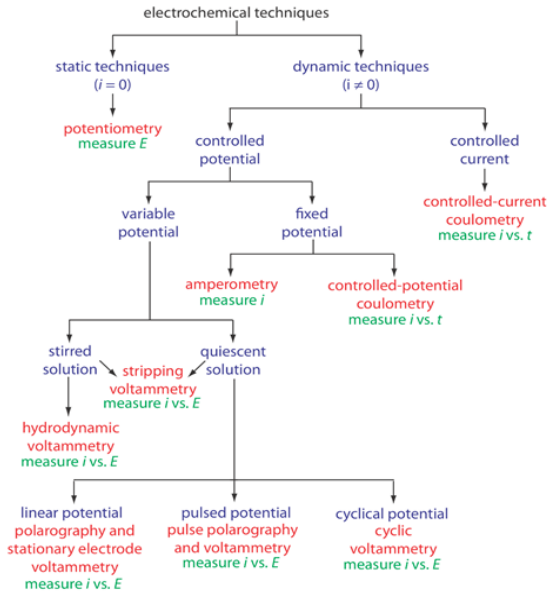
#### **D. Jenis Titration Elektrokimia**

Titration elektrokimia merupakan suatu metode analisis kimia yang menentukan kadar analit dari mengukur potensial (Volts) atau arus (amperes). Secara umum, titration elektrokimia dapat dibagi menjadi 4 kategori sesuai dengan parameter yang diukur.

1. Potensiometri: mengukur beda potensial yang terjadi
2. Coulometri: pengukuran arus/ampere dari waktu ke waktu
3. Voltametri: mengukur arus/ampere saat aktif mengubah potensialnya.
4. Conductometri: mengukur konduktansi elektrolit dalam suatu reaksi kimia

4 kategori metode ini masih dapat terbagi sesuai dengan prinsip reaksi yang terjadi seperti titration asam basa, titration redoks, titration pengendapan dll. Oleh karena itu, penjelasan singkat dari 4 kategori tersebut akan dijelaskan kemudian. Dengan demikian, elektrokimia merupakan salah satu jenis analisis yang digunakan analisis kuantitatif (mengukur konsentrasi analit) meliputi beberapa parameter seperti potensial, muatan, arus dll. secara umum, kriteria penggolongan metode elektrokimia seperti Gambar 8.3.

Berdasarkan Gambar 8.3, ini terlihat jelas potensiometri merupakan teknik statis sedangkan voltametri dan amperometri merupakan teknik yang dinamis. Hal ini menunjukkan bahwa teknik dinamis adanya perubahan arus yang terjadi saat pengukuran analit. Dengan kata lain, potensiometri mengukur potensial suatu reaksi dengan tidak ada arus sehingga konsentrasi pada semua spesies itu seperti konstan. Sedangkan amperometri dan voltametri ini mengukur arus yang terjadi pada potensial tertentu dan potensial yang bervariasi.



**Gambar 8.3 Dasar penggolongan titrasi elektrokimia (Harvey, 2021).**

## E. Potensiometri

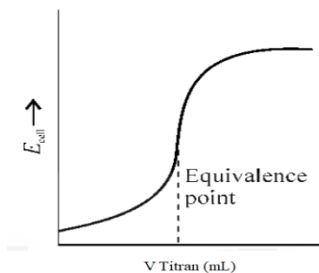
Titration potentiometry merupakan metode laboratorium yang digunakan untuk mengukur konsentrasi analit. Metode ini tidak menggunakan indikator kimia tetapi mengukur perubahan listrik yang ada di seluruh zat yang diukur. Oleh karena itu, potensial listrik digunakan untuk mengukur analit, khususnya suatu larutan elektrolit. Metode ini menggunakan 2 jenis elektroda yaitu elektroda indikator (elektroda gelas dan elektroda indikator ion logam) dan elektroda referensi (elektroda hidrogen, elektroda kalomel, elektroda silver klorida). Bentuk elektroda indikator adalah half cell (setengah sel) dengan ion yang diinginkan didalam larutan sedangkan elektroda referensi merupakan setengah sel lainnya. Persamaan penetapan potensialnya secara umum dirumuskan:

Elektroda referensi | Jembatan Garam | Larutan analit | Elektroda indikator

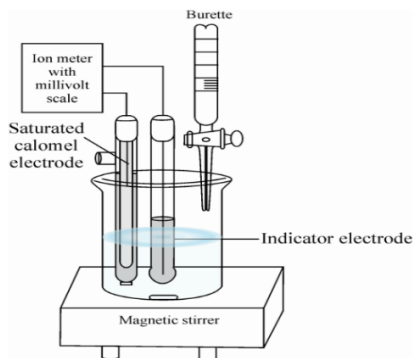


$E_{ref}$  $E_{sol}$  $E_{ind}$ 

$$E_{cell} = E_{ind} - E_{ref} + E_{sol}$$



**Gambar 8.4 Kurva titrasi dengan menggunakan metode potensiometri**  
(<https://www.rdchemistry.com/2020/05/potentiometric-titration.html> diakses 24 Februari 2023).

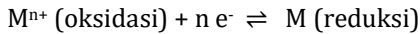


**Gambar 8.5 Desain alat untuk titrasi potensiometri**  
(<http://www.expertsmind.com/topic/potentiometric-titrations/apparatus-for-potentiometric-titration-910937.aspx> diakses 24 February 2023).

$E_{sol}$  merupakan suatu penurunan potensial pada suatu larutan uji antara 2 elektroda sehingga  $E_{cell}$  dibaca pada interval sebagai fungsi titran yang ditambahkan. Olehkarena itu suatu grafik potensial antara penambahan volume dapat digambarkan dan titik akhir titrasinya dapat

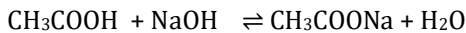
di dengan melihat lonjakan/penurunan suatu voltase/tegangan (Gambar 8.4).  $E_{\text{cell}}$  sangat bergantung pada konsentrasi ion yang diinginkan/diuji yang berinteraksi dengan elektroda indikator (Gambar 8.5).

Secara umum:

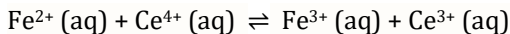


Perubahan konsentrasi  $M^{n+}$  akan menyebabkan perubahan potensial secara langsung. Oleh karena itu, titrasi potensiometri akan mengukur suatu  $E_{\text{cell}}$  pada saat penambahan titran terjadi. Jenis titrasi potensiometri seperti titrasi asam-basa, titrasi redoks, titrasi pengendapan halida, dan titrasi kompleksometri. Penjelasan singkat jenis titrasi-titrasi dengan metode potensiometri yaitu:

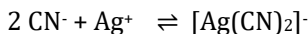
- a. Titrasi asam-basa: adalah metode titrasi potensiometri dalam menentukan konsentrasi asam dengan suatu standar basa yang diketahui konsentrasi atau sebaliknya.



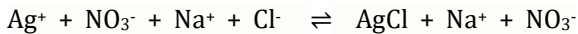
- b. Titrasi redoks: adalah metode yang berkaitan antara titran dan analit melalui reaksi oksidasi reduksi (redoks).



- c. Titrasi Kompleksometri: adalah titrasi yang didasari suatu proses-pembentukan kompleks.

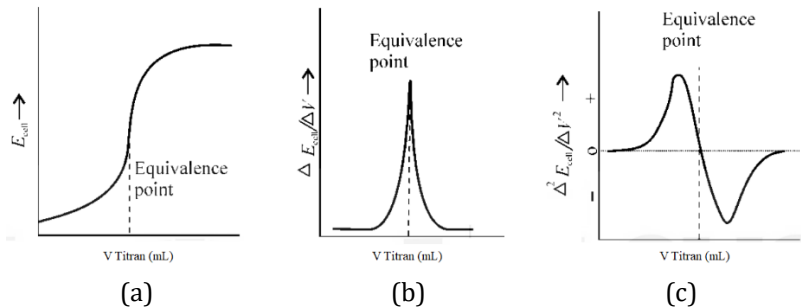


- d. Titrasi Pengendapan: adalah suatu titrasi yang melibatkan reaksi pengendapan antara analit dan titran.



Perbedaan jenis titrasi potensiometri ini, titik akhir titrasinya (TAT) dapat diketahui dengan beberapa tahapan dengan melihat kurva perubahan potensial yang terjadi. Berikut ini merupakan ilustrasi penetapan TAT menggunakan turunan 1 dan turunan 2 (Gambar 8.6). Turunan 1 dari kurva titrasi dapat dibuat dengan membuat hubungan

antara  $\Delta E/\Delta V$  vs  $V$  dan Turunan 2 dari kurva titrasi dapat dibuat dengan membuat hubungan antara  $\Delta^2 E/(\Delta V)^2$  vs  $V$ .



**Gambar 8.6 Kurva titrasi potensiometri: a) normal kurva; b) kurva Turunan 1; c) kurva turunan 2**  
 (<https://www.rdchemistry.com/2020/05/potentiometric-titration.html> diakses 24 Februari 2023).

Kurva turunan 1 akan menghasilkan puncak tertinggi yang merupakan indikasi TAT telah tercapai sedangkan Turunan 2 akan menghasilkan suatu garis memotong sumbu x (sebagai fungsi volume) yang merupakan indikasi sebagai volume TATnya. Pengamatan TAT dengan titrasi potensiometri ini memudahkan kita dalam melihat TAT yang terjadi melalui kurva turunan 1 dan turunan 2. Gambar 8.6 memperlihatkan adanya penetapan TAT yang dapat diamati pada kurva turunan 1 dan turunan 2.

Pengolahan data dari normal kurva ini sangat membantu kita dalam menentukan TATnya. Adapun pengolahan datanya dapat diamati pada Tabel 1. Berdasarkan Tabel 8.2 kemudian dapat dibuat grafik turunan 1 dan turunan 2 sesuai penjelasan sebelumnya sehingga diperoleh hasil seperti Gambar 8.6. Setelah diperoleh volume titrasinya, kita dapat melakukan penentuan analisis kuantitatif dengan rumus:

$$\text{Kadar} = \frac{N \times V \text{ (mL)} \times BE}{W \text{ (mg)}} \times \text{FP} \times 100\%$$

Dimana:

$N$  = Normalitas titran ( $N$ )

$V$  = volume titran yang diperlukan sampai TAT (mL)

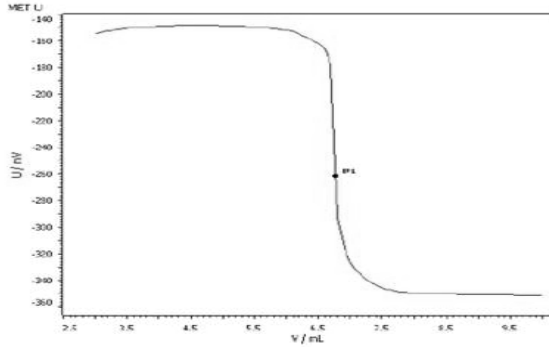
W = bobot sampel (mg)  
 FP = faktor pengali  
 BE = bobot ekuivalen (BM/n)  
 n = valensi sampel

**Tabel 8.2 Hasil Penentuan klorida dengan titran  $\text{AgNO}_3$  yang diukur menggunakan metode potensiometri**

Volume titran (mL)	E (mV)	$\Delta E$	$\Delta V$	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/(\Delta V)^2$
5	0,062	-	-	-	
15	0,085	0,023	10	0,002	
20	0,107	0,022	5	0,004	
22	0,123	0,018	2	0,008	
23	0,138	0,015	1	0,015	
23,5	0,146	0,008	0,5	0,016	
23,8	0,161	0,015	0,3	0,050	
24	0,174	0,013	0,2	0,065	
24,1	0,183	0,009	0,1	0,09	
24,2	0,194	0,011	0,1	0,11	2,8
24,3	0,233	0,049	0,1	0,49	4,4
24,4	0,316	0,083	0,1	0,83	-5,9
24,5	0,340	0,024	0,1	0,24	-1,3
24,6	0,351	0,011	0,1	0,11	-0,4
24,7	0,358	0,007	0,1	0,07	
25	0,373	0,015	0,3	0,05	
25,5	0,385	0,012	0,5	0,024	

### Contoh Kasus: Sulfanilamid

Kemurnian sulfanilamid dalam media air dapat ditentukan secara titrasi potensiometri dengan titran sodium nitrate. KBr digunakan sebagai katalis karena  $\text{Br}^-$  akan berperan sebagai katalis pada reaksi diazotasi. Titrasi ini menggunakan elektroda Pt dan kemurnian dapat ditentukan sekitar 3-5 menit dan hasil kurva titrasi seperti Gambar 6.



**Gambar 8.7 Penetapan sulfanilamid dengan titrasi potensiometri (Blake, 2019, diakses pada 24 Februari 2023).**

Berdasarkan Gambar 8.7. sangat terlihat jelas bahwa TAT yang dihasilkan sangat mudah diamati sebagai bukti penentuan kemurnian sulfanilamid dengan metode potensiometri dapat dilakukan secara baik. Penentuan TATnya dapat dilakukan sesuai penjelasan sebelumnya dengan membuat hubungan kurva  $\Delta P/\Delta V$  vs  $V$  (Turunan 1) dan  $\Delta^2 P/(\Delta V)^2$  vs  $V$  (Turunan 2).

## **F. Amperometri**

Amperometri merupakan salah satu jenis metode polarografi dimana dengan mengukur suatu arus pada voltase yang konstan. Oleh karena itu, elektroda indikator yang digunakan pada metode ini adalah dropping mercury electrode (DME) dengan elektroda referennya yaitu saturated calomel electrode (SCE). Sehingga difusi arus itu sebanding dengan ion-ionnya. Persamaan arus yang ada sebagai berikut:

$$I = I_d + I_m$$

Diketahui:

$I$  : Total Arus

$I_d$  : Arus difusi

$I_m$  : arus migrasi

Asumsi arus migrasi ( $I_m$ ) dapat hampir dihilangkan dengan penambahan larutan elektrolit pendukung sehingga hanya arus difusi yang menjadi satu-satunya faktor utama yang mempengaruhi arus

pembatas adalah laju difusinya. Sehingga kita dapat rumuskan arus difusi sebagai berikut:

$$\text{Arus difusi} = \text{ arus pembatas} - \text{ arus sisa}$$

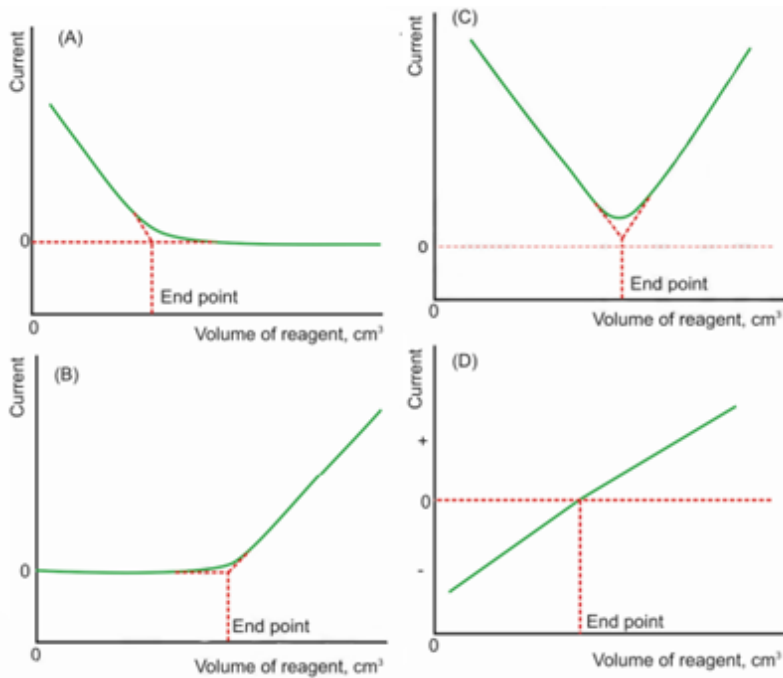
Berdasarkan hal ini maka arus difusi ini berkorelasi positif dengan konsentrasi zat elektrolit yang ada dalam larutan. Sehingga larutan elektrolit yang dihilangkan dengan penambahan reagen tertentu maka menyebabkan penurunan arus difusi secara signifikan. Ini menjadi prinsip dasar metode amperometri. Oleh karena itu, pada kondisi voltase yang sesuai, arus difusi diukur sebagai fungsi penambahan volume titran yang ditambahkan. Secara umum, titrasi amperometri ini dapat dikelompokkan menjadi 3 jenis berdasarkan reaksi yang terjadi. Jika suatu titrasi yang terjadi seperti berikut:



Maka pengelompokkannya adalah:

1. Titrat dapat direduksi tetapi titran dan produk tidak

Bila larutan mengandung ion  $\text{Pb}^{2+}$  dititrasi menggunakan ion  $\text{SO}_4^{2-}$ . Terbentuk endapan  $\text{PbSO}_4$ . Titrasi dapat dilakukan pada potensial tetap  $-0,8$  Volt v/s elektroda kalomel jenuh. Karena titrasi adalah hasil konsentrasi Ion  $\text{Pb}^{2+}$  berkurang dan arus difusi juga berkurang hingga menjadi minimum pada kesetaraan titik. Arus difusi tetap konstan di luar titik akhir. Nilai arus difusi diplot terhadap volume titran yang ditambahkan. Kurva titrasi yang dihasilkan adalah garis lurus meratakan pada titik akhir. Perpotongan dua bagian ekstra yang diplot dari kurva memberikan titik akhir (Gambar 8.8.A). Oleh karena itu, pada bagian ini Bahan elektroaktif dihilangkan dari larutan dengan pengendapan atau pembentukan kompleks dengan titran tidak aktif pada potensial yang diterapkan. misalnya  $\text{Pb}^{2+}$  vs Oksalat atau  $\text{Zn}^{2+}$  vs EDTA.



**Gambar 8.8 Kurva titrasi dengan metode Amperometri (Anonim, 2018).**

2. Titran dapat direduksi tetapi titrat dan produk tidak

Bila larutan mengandung ion  $Mg^{2+}$  dititrasi dengan spesi yang dapat direduksi seperti 8-hidroksi kuinolin karena ion  $Mg^{2+}$  dapat melakukannya tidak mengalami reduksi. Di luar titik akhir 8- hidroksil kuinolin mengalami reduksi. Ketika konsentrasinya meningkat, arus difusi juga meningkat (Gambar 8.8.B). Pada jenis ini Zat yang akan ditentukan tidak memberikan arus difusi tetapi titran (reagen) memberikan arus pada potensial yang diterapkan. (misalnya: ion  $SO_4^{2-}$  dititrasi dengan ion  $Pb^{2+}$ ). Selama zat tersedia untuk titran, titran tersebut bereaksi dengan zat dan arus tetap nol. Setelah zat benar-benar dihilangkan oleh reagen, reagen berlebih memberikan arus difusi sebanding dengan volume berlebih yang ditambahkan. Jadi, kurva berbentuk L terbalik diperoleh.

3. Titrant dan titran keduanya dapat direduksi tetapi produk tidak. Bila larutan mengandung  $Pb^{2+}$  ion dititrasi terhadap  $K_2Cr_2O_7$ . Titrasi dilakukan pada potensial  $-0,8$  Volt v/s SCE. Arus difusi berkurang karena penghilangan ion  $Pb^{2+}$ . Arus minimum pada akhirnya titik. Pada penambahan titran lebih lanjut, arus sekali lagi meningkat. Kurva berbentuk V adalah diperoleh (Gambar 8.8.C).

Gambar 8.8 ini juga mengilustrasikan 1 jenis kurva titrasi yang diperoleh dari suatu sampel memberikan arus anoda dan titran pada arus katoda (Gambar 8.8.D). Contoh Aplikasi titrasi amperometri:

1. Penentuan Zn dengan Reagen EDTA  
Prosedur: Tempatkan 5,00 mL larutan  $Zn^{2+}$  dalam sel titrasi, tambahkan 1,0 mL sikloheksilamin dan 19,0 mL air suling, atur potensial yang diterapkan pada  $-1,4$  V vs SCE sesuai dengan  $Zn^{2+}$ . Deaerasi larutan dan titrasi dengan larutan EDTA standar. Lewati  $N_2$  selama 1 menit kemudian ambil pembacaan buret dan galvanometer. Arus awal yang besar akan berkurang saat titrasi berlanjut ke nilai yang sangat kecil pada titik ekuivalen dan tetap konstan di luar titik ekuivalen. Gunakan koreksi volume dan plot bacaannya.  
(1 ml EDTA 0,01 M dari Zn = 0,0006537 g Zn.)
2. Penentuan  $SO_4^{2-}$  dengan larutan  $Pb(NO_3)_2$ . Pada potensial yang diterapkan  $-1.2$  V vs SCE, hanya  $Pb^{2+}$  yang direduksi untuk menghasilkan arus difusi dan digunakan sebagai titran.  
Prosedur: Ambil 25 mL kalium sulfat ke dalam sel titrasi, tambahkan 2 sampai 3 tetes indikator thymol blue dan beberapa tetes conc.  $HNO_3$  hingga diperoleh warna merah (pH 1,2). Tambahkan 25 mL etil alkohol yang akan mengurangi kelarutan endapan  $PbSO_4$  yang terbentuk. Dengan reaksi sebagai berikut:  
$$K_2SO_4 + Pb(NO_3)_2 \rightarrow PbSO_4 \downarrow + 2KNO_3$$

Lewati gas  $N_2$  selama 15 menit untuk menghilangkan  $O_2$  terlarut dan hubungkan DME dan RE ke masing-masing terminal polarograf. Titrasi dengan penambahan larutan timbal nitrat



dalam volume kecil dan  $N_2$  murni selama 1 menit setelah setiap penambahan. Catat pembacaan buret dan galvanometer setelah menghentikan aliran  $N_2$ . Gambarkan grafik antara volume timbal nitrat yang ditambahkan dan arus yang tercatat dari galvanometer setelah melakukan koreksi volume. Kurva berbentuk L terbalik akan diperoleh (Gambar 1 B) dari mana titik akhir terdeteksi. Hitung jumlah  $SO_4^{2-}$  yang ada dalam larutan yang diberikan.

1 mL dari 0,1 M  $Pb(NO_3)_2 = 0,009606 \text{ g } SO_4^{2-}$

3. Penentuan timbal dengan larutan standar dikromat. Potensi yang dipilih adalah  $-1.0 \text{ V vs SCE}$  di mana ion timbal dan ion dikromat memberikan arus difusi. Sehingga grafik yang diperoleh akan berbentuk V.

Prosedur: Pada 25,0 mL larutan  $Pb(NO_3)_2$  0,001 M di dalam sel, tambahkan 25 mL larutan kalium nitrat 0,01 M sebagai elektrolit pendukung dan lewati  $N_2$  selama 15 menit. Terapkan  $-1.0 \text{ V vs SCE}$  dan buat koneksi yang diperlukan pada polarograf. Tambahkan larutan dikromat 0,005 M dari mikroburet dalam porsi 0,5 mL dan berikan  $N_2$  setiap kali selama 1 menit. Catat hasil pembacaan buret dan galvanometer. Awalnya arus karena  $Pb^{2+}$  berkurang ketika dikromat ditambahkan dan meningkat setelah titik akhir dengan kelebihan dikromat. Setelah melakukan koreksi volume, Gambar grafik dan catat pembacaan titik akhir. Ulangi ini dengan diberikan  $Pb(NO_3)_2$  yang tidak diketahui.

Titrasi amperometri ini memiliki keunggulan yaitu:

1. Metode ini digunakan lebih luas dibandingkan potensiometri dan polarografi terutama untuk penentuan sulfat yang tidak dapat ditentukan secara akurat dengan metode potensiometri karena tidak adanya indikator yang tepat.
2. Secara umum titrasinya berjalan cepat dan penentuan TATnya menggunakan grafik
3. Hasil yang diberikan memuaskan dan lebih efektif dalam kondisi kelarutan menjadi hal penting (titrasi pengendapan) yang tidak dapat dilakukan oleh titrasi dengan indikator visual

4. Memiliki keakuratan dan presisi yang baik pada larutan encer ( $10^{-4}$  M) yang tidak dapat ditentukan dengan indikator visual dan titrasi potensiometri
5. Dapat digunakan untuk penentuan klorida, bromin, iodin dengan menggunakan elektroda rotari
6. Dapat juga digunakan dalam penentuan:
  - a. Sulfat dengan  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
  - b. Pb dengan  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
  - c. Iodin dengan Merkuri nitrat
  - d. Fosfat dengan uranil asetat

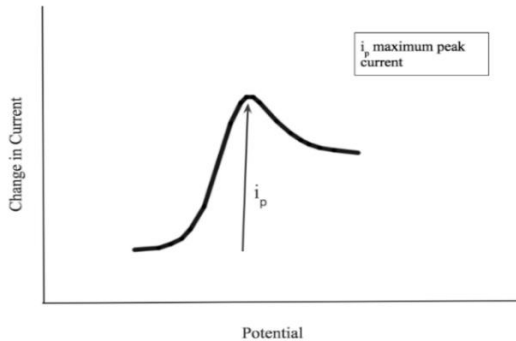
Aplikasi amperometri dapat digunakan dalam beberapa hal seperti:

1. Penentuan kadar air dengan reagen karl fisher
2. Penggunaan amperometri sebagai detektor HPLC
3. Penentuan ion atau campuran ion
4. Penentuan senyawa organik dan anorganik seperti
  - a. Organik: obat sulfa, vitamin C, Phenobarbitone
  - b. Anorganik: Halida, ion  $\text{Zn}^{2+}$  dan  $\text{Pb}^{2+}$  dll.

## **G. Voltametri dan Polarografi**

### **Dasar Voltametri**

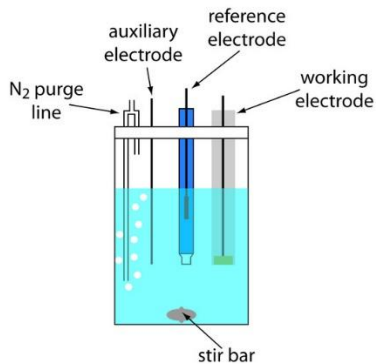
Voltametri merupakan salah satu jenis metode elektroanalisis untuk analisis kimia di berbagai proses industri. Metode ini mempelajari arus sebagai fungsi potensial yang digunakan. Seperti jenis elektrokimia lainnya, metode ini melibatkan sel elektrokimia yang reaksinya terjadi pada suatu elektroda. Pengukuran konsentrasi sampel dilakukan dengan menggunakan potensial terpacai divariasikan sepanjang waktu pengukuran dan pengukuran perubahan arus dilakukan. Dengan demikian, voltammogram yang diperoleh merupakan grafik pengukuran arus pada sel elektrokimia sebagai fungsi potensial yang digunakan (Gambar 8.9).



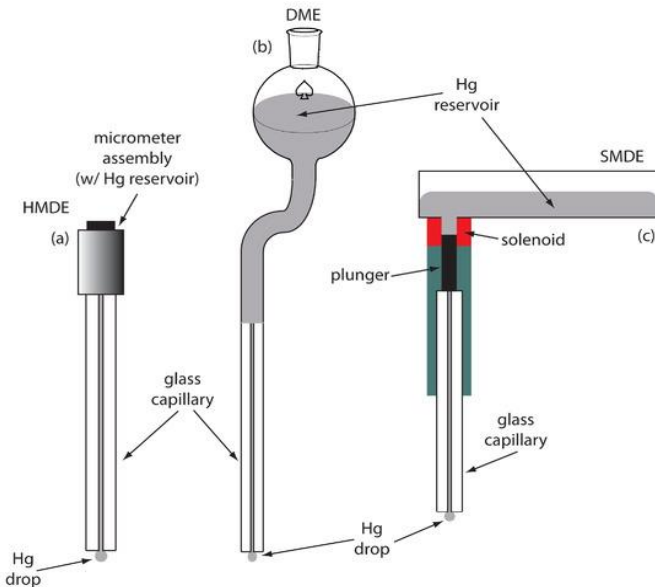
**Gambar 8.9 Voltammogram dimana arus sebagai fungsi potensialnya.**

### Jenis Elektroda dalam Voltametri

Pengukuran perubahan arus pada voltametri sedikit memiliki perbedaan penggunaan elektrodanya. Oleh karena pada voltametri ini mengukur perubahan arus yang terjadi, maka elektroda yang digunakan pada metode ini ada 3 yaitu elektroda referens, elektroda kerja dan elektroda tambahan (Gambar 8.10).



**Gambar 8.10 Model penggunaan 3 lektroda pada voltametri (Harvey, 2019).**



**Gambar 8.11 Jenis Elektroda merkuri: (a) Elektroda merkuri drop gantung (HMDE); (b) Dropping mercury electrode (DME); (c) Elektroda merkuri drop statis (SDME) (Harvey, 2019).**

**Hanging mercury drop electrode (HMDE)** yaitu mengekstrusi tetesan Hg dengan memutar sekrup mikrometer yang mendorong merkuri dari reservoir melalui tabung kapiler sempit. **dropping mercury electrode (DME)** dimana tetesan merkuri terbentuk di ujung tabung kapiler akibat gravitasi dan secara terus menerus seperti aliran merkuri. **Static mercury drop electrode (SMDE)** mengalirkan merkuri melalui menggunakan pendorong yang digerakkan solenoida. Jenis elektroda ini biasa digunakan untuk polarografi (Gambar 8.11).

Prinsip dasar analisis kuantitatif dan kualitatif pada voltametri tergantung pada arus dan nilai  $E_{1/2}$ . Semakin tinggi konsentrasi maka semakin tinggi arusnya sedangkan senyawa yang sama memiliki  $E_{1/2}$  yang sama. Hal ini dirumuskan dengan persamaan:

$$i_l = K_0 [O]_{\text{bulk}}$$

Hal ini juga sesuai dengan persamaan ilkovic dimana arus difusi berkorelasi dengan konsentrasi pada elektroda non polarisabel seperti zat tereduksi atau teroksidasi pada elektroda dropping merkuri. Persamaan polarografi difusinya seperti persamaan berikut:

$$i_d = 607 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C$$

dimana:

$I_d$  = Arus difusi,  $\mu A$

607= Konstanta Faraday untuk Hg

$n$  = jumlah elektron

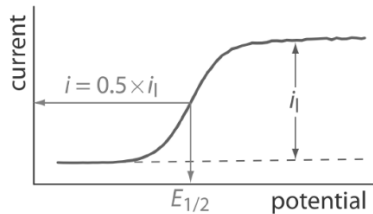
$D$  = koefisien difusi,  $cm^2 \cdot sec^{-1}$

$m$  = berat Hg yang mengalir lewat kapiler,  $mg \cdot sec^{-1}$

$t$  = waktu penetasan, sec

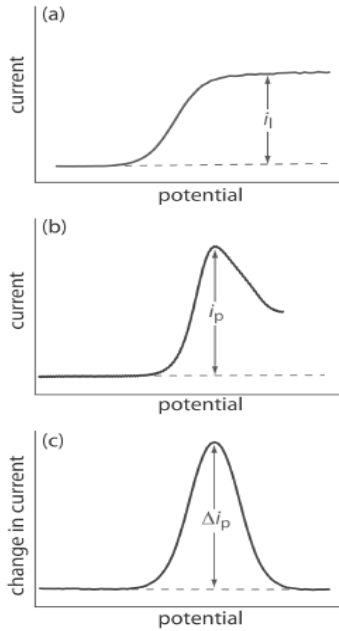
$C$  = konsentrasi, mmol/L

Arus difusi ( $i_i$ ) ini memiliki fungsi linear terhadap konsentrasinya dalam larutannya. Sedangkan untuk arus ( $i$ ) itu merupakan  $0,5 i_i$  (Gambar 8.12).



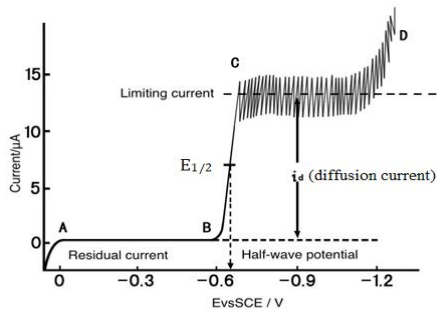
**Gambar 8.12 Potensial setengah ( $E_{1/2}$ ) sebagai indikasi analisis kualitatif sebagai fungsi arus.**

Metode voltametri dibagi menjadi 3 jenis yaitu Normal pulse Voltametry (NPV), Differential Pulse Volatametry (DPV), staircase dan Square Wave Voltametry (SWV) (Kounaves, 1997). Secara umum bentuk voltagram seperti Gambar 8.13.



**Gambar 8.13 Bentuk-bentuk Voltagram: a) normal, b) stair, c) differensial atau square wave voltametri.**

Pada Polarografi, kita harus mengenal mengenai beberapa istilah dasar untuk arus difusi, arus pembatas,  $E_{1/2}$  dll. Sebelumnya telah dijelaskan bahwa nilai  $E_{1/2}$  dapat digunakan untuk proses analisis kualitatif sedangkan arus difusi ( $I_d$ ) digunakan dalam analisis kuantitatif. Ilustrasi lengkapnya seperti pada Gambar 8.14.



**Gambar 8.14 Ilustrasi Jenis Polarogram (Karttunen, 2021).**

## Jenis Metode Polarografi

Hal ini seperti penjelasan pada voltametri sebelumnya yaitu arus difusi ( $I_d$ ) ini dapat dirumuskan mengikuti persamaan ilkovic. Oleh karena itu, polarografi ini juga ada beberapa jenis yaitu Normal pulse polarography (NPP), Differential pulse polarography (DPP), staircase polarography (SP), dan Square-wave polarography (SWP) (Gambar 8.15). Secara umum penjelasan jenis polarografi yaitu:

1. Direct Current Polarography (DCP)

Metode ini potensial konstan dilakukan selama waktu drop life elektroda merkuri. Polarogram yang dihasilkan mirip dengan Normal pulse.

2. Normal pulse polarography (NPP)

Metode ini dilakukan dengan menahan elektroda merkuri pada suatu waktu dengan pada potensial konstan. Dengan demikian nilai potensial ( $E_{in}$ ) dan waktu (tapi) itu tetap selama proses perekaman. Hasil polarogram arus vs potensial seperti Gambar 8.15.a.

3. Differential pulse polarography (DPP)

Secara teknik analisis, DPP ini lebih baik dibandingkan NPP. Hal ini berbeda dengan NPP. Pada DPP, Arus disampling dua kali selama masa pakai jatuh: (i) pada  $t_1$ , tepat sebelum pulsa, dan (ii) pada  $t$ , tepat sebelum jatuhnya jatuh. Sehingga Polaogram mewakili perbedaan arus  $\Delta i = i(r) - i(t_1)$  sebagai fungsi dari potensial dasar  $E_b$  (Gambar 8.15.b).

4. Staircase polarography (SCP)

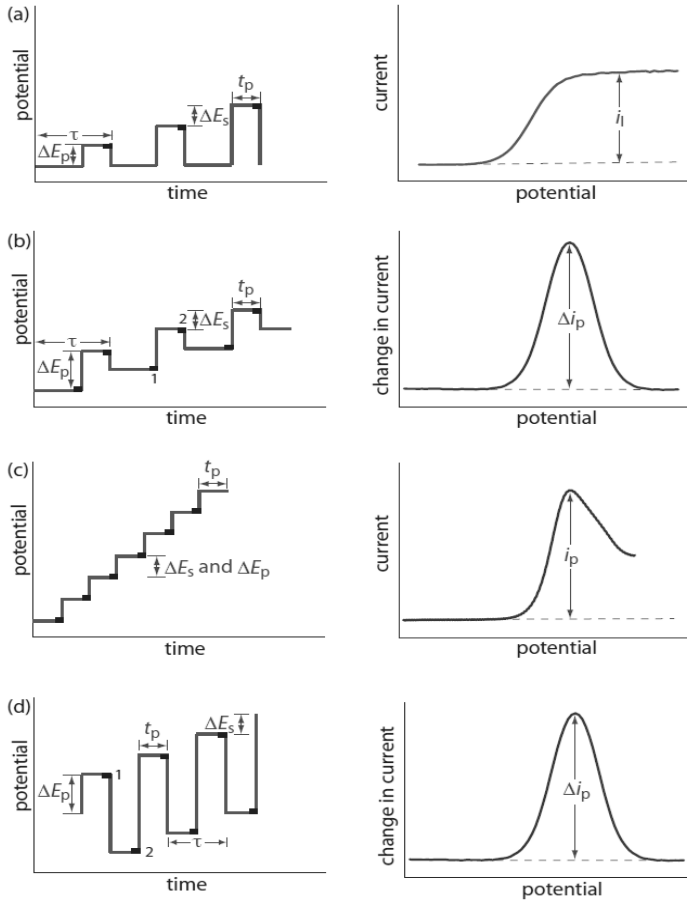
Metode ini berbeda dengan metode Linear Sweep Voltammetry (LSV). Metode ini pengambilan arusnya dilakukan sebelum langkah berikutnya. Jadi sinyalnya kurang dipengaruhi oleh arus kapasitif (Gambar 8.15.c). Proses deteksi arus ini diilustrasikan pada Gambar 8.16.

5. Square-wave polarography (SWP)

Teknik ini memiliki sensitifitas yang tinggi dan batas deteksi yang rendah. Ini hampir mirip dengan DPP akan tetapi voltagram yang diperoleh dalam detik (Gambar 8.15.d). Secara umum, perbedaan metode polarografi dapat diilustrasikan dalam pengaturan berikut ini:

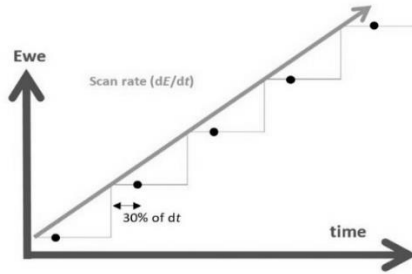
DC:  $t = 2 \text{ s}$ ;

NP:  $t = 2 \text{ s}$ ,  $t_p = 5 \text{ ms}$ ;  
 DP:  $t = 2 \text{ s}$ ,  $t_p = 5 \text{ ms}$ ;  $DE_p = 20 \text{ mV}$ ;  
 SW: delay time =  $4 \text{ s}$ ,  $DE_p = 20 \text{ mV}$ ,  $f = 100 \text{ Hz}$ .



**Gambar 8.15** Jenis metode polarografi: a) NPP; b) DPP; c) SP; dan d) SWP.

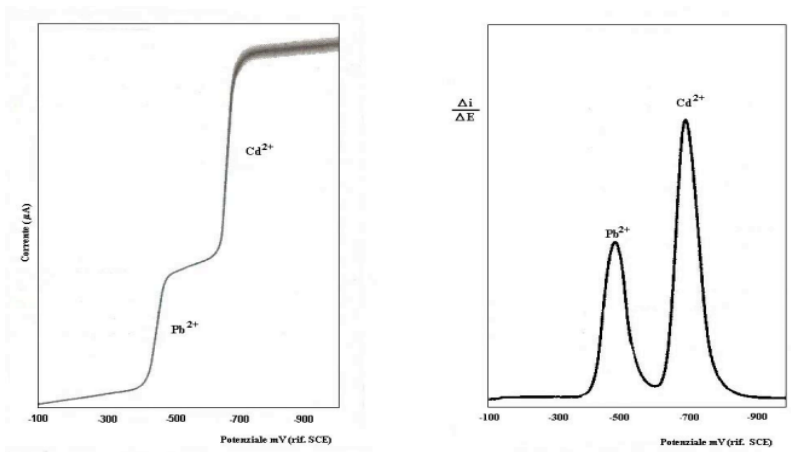




**Gambar 8.16 Waktu durasinya 30% dimana samplingnya ditandai dengan titik hitam.**

### **Aplikasi Polarografi dalam analisis kualitatif dan kuantitatif**

Penggunaan metode polarografi dapat dilakukan dalam berbagai hal seperti: Penentuan dissolve oksigen (DO), logam, antiseptik dan insektisida, Vitamin, Hormon, antibiotik, alkaloid, bahan farmasi, serum darah dan diagnosis kanker (Page, 1952). Analisis kualitatif logam dengan polarografi dapat diilustrasikan seperti Gambar 8.17.

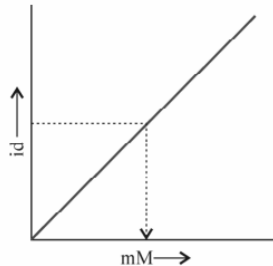


**Gambar 8.17 Polarogram 2 jenis logam: a) NPP dan b) DPP (Protti, 2001).**

Berdasarkan Gambar 8.17 ini terlihat bahwa

Sedangkan penentuan kadar logamnya dapat dilakukan dengan membuat suatu kurva regresi antara konsentrasi vs arus yang dihasilkan

sesuai persamaan ilkovic. Oleh karena itu, prinsip dasar ini dapat dilakukan dengan mengukur variasi konsentrasi logam sehingga menghasilkan arus yang bervariasi. Kemudian dibuat persamaan regresinya  $Y = bX + a$  dimana  $Y$  adalah arus dan  $X$  adalah konsentrasi (Gambar 8.18).



**Gambar 8.18 Kurva regresi antara arus difusi vs konsentrasi dalam analisis kuantitatif dengan polarografi.**

Penggunaan voltametri dalam analisis kuantitatif dapat dibandingkan dengan instrumen seperti HPLC dimana keduanya tidak memiliki perbedaan hasil bermakna seperti Tabel 8.3.

**Tabel 8.3 Penentuan asam askorbat (mg/100 g) dalam buah (Verdini dan Legier, 2000).**

Sample	HPLC	Voltametri
1	138.6	140
2	126.6	120
3	138,3	140,9
4	126,2	123,7
Rata-rata	132	131
SD	7	11
P	>0,05	

## H. Evaluasi/Soal Latihan

1. Analisis polarografi pulsa diferensial dari campuran indium dan kadmium dalam HCl 0,1 M dan saling tumpang tindih memiliki Potensial puncak untuk indium adalah  $-0,557$  V dan untuk kadmium adalah  $-0,597$  V. Ketika standar indium 0,800 ppm dianalisis,  $\Delta p$  (dalam satuan arbitrer) adalah 200,5 pada  $-0,557$

V dan 87,5 pada  $-0,597$  V. Sedangkan, larutan standar kadmium  $0,793$  ppm memiliki  $\Delta ip$   $58,5$  pada  $-0,557$  V dan  $128,5$  pada  $-0,597$  V.

Berapa konsentrasi indium dan kadmium dalam sampel jika  $\Delta ip$  adalah  $167,0$  pada potensial  $-0,557$  V dan  $99,5$  pada potensial  $-0,597$  V. Catatan: Semua potensi relatif terhadap elektroda referensi Ag/AgCl jenuh.

2. Tentukan potensial reduksi persamaan reaksi berikut ini:
  - a.  $Cu(s) | Cu^{2+}(aq) || Ag^+(aq) | Ag(s)$  dengan  $E^{\circ red}(Cu^{2+} | Cu) = 0.34V$   $E^{\circ red}(Ag^+ | Ag) = 0.80 V$
  - b.  $Pt(s) | H_2(g) | H_3O^+(aq) || PbSO_4(s) | SO_4^{2-}(aq) | Pb(s)$  dengan  $2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$   $E^{\circ red} = 0 V$  dan  $PbSO_4(s) + 2e^- \rightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}(aq)$   $E^{\circ red} = -0.360 V$
3. Perhatikan Tabel kurva standar berikut ini.

Volume $Ce^{4+}$ (mL)	Emf (mV)
1,0	373
5,0	415
10,0	438
15,0	459
20,0	491
21,0	503
22,0	523
22,5	543
22,6	550
22,7	557
22,8	565
22,9	575
23,0	590
23,1	620
23,2	860
23,3	915
23,4	944

23,5	958
24,0	986

Titration larutan  $\text{Fe}^{2+}$  dengan larutan standar  $\text{Ce}^{4+}$  0,1095 M dapat dilakukan dengan elektroda kawat platina dan elektroda pembanding kalomel jenuh. Besarnya potensial yang terukur untuk setiap kali penambahan volume titran  $\text{Ce}^{4+}$  selengkapnya dapat dilihat pada tabel tersebut. Dari data tersebut tentukan titik ekivalennya bila volume larutan sampel adalah 50 mL hitung konsentrasi  $\text{Fe}^{2+}$  dalam larutan sampel tersebut !

## I. Daftar Pustaka

- Anonim, 2018. Unit-8 Polarography and Amperometric Titrations. IGNOU. Link: <http://egyankosh.ac.in//handle/123456789/43329>
- Harvey, D. 2019. Voltametry Method, diakses 24 Maret 2023 pada link: [https://chem.libretexts.org/Courses/Northeastern\\_University/11%3A\\_Electrochemical\\_Methods/11.4%3A\\_Voltammetric\\_Methods](https://chem.libretexts.org/Courses/Northeastern_University/11%3A_Electrochemical_Methods/11.4%3A_Voltammetric_Methods)
- Harvey, D. 2021. Overview of Electrochemistry, diakses 24 Maret 2023 pada link: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical\\_Chemistry/Analytical\\_Chemistry\\_2.1\\_\(Harvey\)/11%3A\\_Electrochemical\\_Methods/11.01%3A\\_Overview\\_of\\_Electrochemistry#figure11.1.5](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Analytical_Chemistry_2.1_(Harvey)/11%3A_Electrochemical_Methods/11.01%3A_Overview_of_Electrochemistry#figure11.1.5)
- Karttunen, A. 2021. Polarography. Diakses 3 April 2023 pada link: <https://wiki.aalto.fi/display/SSC/Polarography>
- Kounaves, S. P. 1997. Chapter 37: Voltammetric Techniques on Handbook of Instrumental Technique for Analytical Chemistry. Prentice Hall. New Jersey.
- Page, J. E. (1952). APPLICATIONS OF POLAROGRAPHY IN PHARMACEUTICAL ANALYSIS. Journal of Pharmacy and Pharmacology, 4(1), 1-20. doi:10.1111/j.2042-7158.1952.tb13105.x
- Protti, P. 2001. Introduction to Modern Voltammetric and Polarographic Analisis Techniques. AMEL srl

Verdini, R. A., and Lagier, C. M. 2000. Voltammetric Iodometric Titration of Ascorbic Acid with Dead-Stop End-Point Detection in Fresh VegeTabels and Fruit Samples. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(7), 2812–2817. doi:10.1021/jf990987s

## BAB 9

# Penetapan Kadar air dengan Metode Karl Fisher, Destilasi Toluena, and Gravimetri

### A. Tujuan Pembelajaran

Mahasiswa dapat melakukan Penentuan kadar air dengan metode Karl Fisher dan metode lainnya.

### B. Pendahuluan

Penentuan kadar air dalam berbagai produk sangat penting. Kadar air yang tinggi akan menyebabkan pertumbuhan bakteri lebih cepat sehingga menyebabkan kerusakan produk lebih cepat. Berdasarkan SNI 01-2973-2011 kandungan kadar air pada biskuit dengan batas limitnya tidak lebih 5%. Sedangkan kadar air dalam herbal tidak lebih 10%. Oleh karena itu, kadar air ini menjadi salah satu parameter untuk standarisasi suatu produk itu layak atau tidak.

Bab ini akan membahas berbagai cara penentuan kadar air yang dapat diaplikasikan. Metode Karl Fisher, Gravimetri, dan Titrasi Toluena. Metode Karl Fisher telah dapat digunakan menentukan kadar air dalam komposit resin dari 0,28 to 1,69 wt% (Faria-e-Silva, et al., 2022). Isengard (2006) menyampaikan bahwa metode Karl Fisher ini merupakan metode selektif dalam penentuan kadar air. Oleh karena itu, pada Bab ini akan dibahas singkat untuk meningkatkan pemahaman mengenai penentuan kadar air dalam suatu produk.

### C. Penentuan Kadar Air dengan Metode Karl Fisher Prinsipnya

Air dalam sampel kering dititrasi dengan pereaksi Karl Fisher yang terdiri dari sulfur dioksida, piridin, iodium, dan metanol anhidrat. Pereaksi distandarisasi dengan air kristal dan sodium asetat hidrat. Titik akhir titrasi ditentukan secara elektrometrik yang menggunakan teknik penghentian titik akhir (dead stop).

Disebut metode Karl Fisher, karena metode ini menggunakan reagen Karl Fisher yang terdiri dari  $\text{SO}_2$ , piridin, dan iodin. Prinsipnya

adalah melakukan titrasi sampel dengan larutan iodin dalam metanol. Selama masih ada air dalam bahan, iodin akan terus bereaksi. Tetapi begitu air habis, iodin akan bebas. Setelah ada indikator iodin bebas, biasanya berwarna coklat, maka titrasi di hentikan. Metode ini digunakan untuk mengukur kadar air contoh dengan metode volumetri berdasarkan prinsip titrasi. Titran yang digunakan adalah pereaksi Karl Fischer (campuran iodin, sulfur dioksida, dan piridin dalam larutan metanol). Pereaksi Karl Fischer pada metode ini sangat tidak stabil dan peka terhadap uap air. Oleh karena itu sebelum digunakan pereaksi harus selalu distandarisasi.

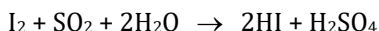
Dalam penggunaan Karl Fischer pereaksi yang digunakan yaitu, Metanol anhidrat yang mengandung 1% piridin. Pengeringan metanol dilakukan dengan cara distilasi bersama sejumlah kecil magnesium dan beberapa kristal iodin, Natrium asetat  $3\text{H}_2\text{O}$ . Pereaksi Karl Fischer yang dibuat dengan cara: sebanyak 133 g iod dilarutkan dalam 425 ml piridin kering. Ke dalam larutan ditambah 425 ml metanol atau etilen glikol monometil eter dengan hati-hati. Setelah itu dinginkan pada ice bath sampai suhu kurang dari  $4\text{ }^\circ\text{C}$  dan buble dalam  $102 - 105\text{ g SO}_2$ . Dibiarkan selama 12 jam. Perlu diperhatikan bahwa reagen ini perlu distandarisasi setiap kali analisis dilakukan. Pereaksi ini distabilkan sehingga mengandung air lebih kurang  $5\text{ mg H}_2\text{O/ml}$  pereaksi. Biasanya bereaksi Karl Fischer sudah tersedia secara komersial (dapat dibeli di toko-toko bahan kimia), Pelarut Karl Fischer (campuran metanol anhidrat dan  $\text{CHCl}_3$  dalam jumlah yang sama).

Peralatan yang digunakan diantaranya, Buret yang seluruhnya terbuat dari gelas: otomatis filling type terhindar dari kemungkinan terkontaminasi oleh air, Peralatan elektrometrik dan galvanometer yang sesuai untuk teknik penghentian titik akhir dead stop, Bejana titrasi. Berbagai macam bejana disediakan dengan agitasi melalui injeksi gas inert kering atau dengan magnetic stirer. Seluruh air harus dikeluarkan dengan menjaga tekanan gas inert sedikit positif (nitrogen atau  $\text{CO}_2$ ) Gambar 9.1).



**Gambar 9.1 Instrumentasi Karl Fisher (Mettler Toledo).**

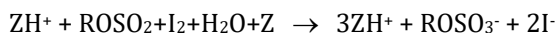
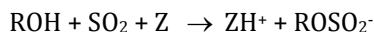
Selama proses titrasi terjadi reaksi reduksi iodine oleh sulfur dioksida dengan adanya air. Reaksi reduksi iodine akan berlangsung sampai air habis yang ditunjukkan munculnya warna coklat akibat kelebihan iodine reaksi sebagai berikut:



Penentuan titik akhir titrasi sulit dilakukan karena kadang-kadang perubahan warna yang terjadi tidak terlalu jelas. Reaksi Karl Fischer sangat sensitif terhadap air. Sehingga metode ini dapat diaplikasikan untuk analisis kadar air bahan pangan yang mempunyai kandungan air sangat rendah (seperti minyak/lemak, gula, madu, dan bahan kering). Metode Karl Fischer juga dapat digunakan untuk mengukur kadar air konsentrasi 1 ppm. Alat ini bekerja berdasarkan prinsip elektrolisis. Alat ini memakai platina kembar sebagai elektrodanya. Pada Karl Fischer air akan bereaksi dengan iodine dan sulfur dioksida dengan adanya suatu zat basa dan alkohol, reaksinya:



Berdasarkan reaksi tersebut menunjukkan bahwa  $I_2$  dan  $H_2O$  memiliki rasio 1:1 dalam reaksinya. Secara umum, reaksi kimia Karl Fischer:



Dimana:

ROH = alkohol (methanol, ethanol)

Z = basa (pyrimidin, imidazol,  $C_3H_4N_2$ )



Satu mol I<sub>2</sub> bereaksi dengan satu mol air.

Perhitungan Kadar Air:

$$\text{Kadar Air} = \frac{0,4 \times Fx (V_1 - V_2)}{W_1}$$

Keterangan:

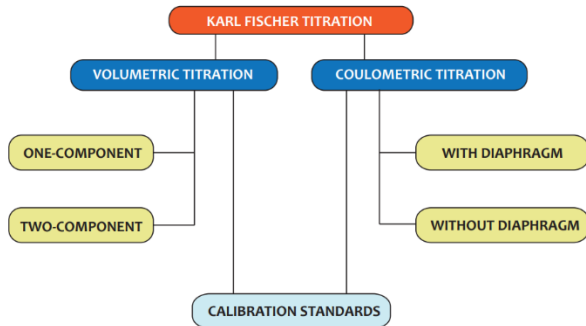
W<sub>1</sub> : berat sampel (g)

V<sub>1</sub> : volume pereaksi *karls fischer* untuk titrasi sampel (ml)

V<sub>2</sub> : volume pereaksi untuk titrasi blanko (ml)

F : faktor standarisasi pereaksi

0.4 : ekivalen air pereaksi



**Gambar 9.2 Pengelompokan metode Karl Fisher (Anonim, diakses 2023).**

Metode Karl Fisher ini ada 2 jenis yaitu Karl Fisher volumetri dan Karl Fisher Coulometri (Gambar 9.2). Ke 2 jenis ini memiliki perbedaan pada letak I<sub>2</sub> dimana jenis volumetrik, I<sub>2</sub> diletakkan dalam buret sehingga proses penentuan kadar airnya berdasarkan jumlah reagen yang digunakan. Sedangkan jenis coulometrik, I<sub>2</sub> dihasilkan secara elektrokimia in situ selama titrasi. Metode ini dapat digunakan untuk mengukur kadar air dengan range 1 ppm to 5%.

Kadar air dihitung berdasarkan muatan total yang dilewatkan (Q), yang diukur dengan arus (ampere) dan waktu (detik), menurut hubungan berikut:

$$Q = 1 \text{ C (Coulomb)} = 1 \text{ A} \times 1 \text{ s, dimana } 1 \text{ mg H}_2\text{O} = 10,72 \text{ C}$$

Pada metode volumetrik, Karl Fisher dibagi 2 yaitu :

1. Satu komponen

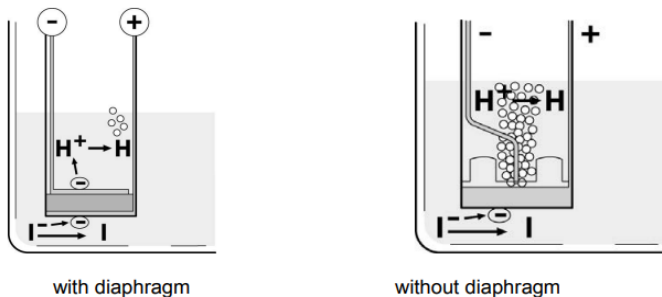
Hal ini dikenal juga sebagai titran kombinasi atau komposit. Dimana iodine, sulfur dioxide dan basa dilarutkan dalam alkohol (metanol). Keunggulan metode ini mudah dikontrol dan lebih murah.

2. Dua komponen

Sedangkan metode ini agen titran terdiri iodine dan metanol sedangkan solvennya merupakan reagent karl Fisher lainnya (SO<sub>2</sub> dan Basa). Metode ini lebih stabil akan tetapi harga lebih mahal dan kapasitas solven yang rendah.

Seperti halnya metode volumetrik, titrasi coulometrik juga dibagi menjadi 2 jenis yaitu:

1. Dengan diaphragm: pada metode ini ada penggunaan glass semi permiable yang memisahkan volume pada sel katoda dan anoda dalam 2 chamber. Hal ini berfungsi untuk mengisolasi masing-masing elektroda dan menghindari reduksi kembali I<sub>2</sub> menjadi I<sup>-</sup>.
2. Tanpa diaphragm: desain inovatif pada sel digunakan melalui kombinasi faktor, tetapi metode ini I<sub>2</sub> hampir tidak mungkin tercapai katoda dan direduksi menjadi iodida (I<sup>-</sup>) yang memungkinkan bereaksi dengan air. Keuntungan metode ini menggunakan satu reagen dan lebih murah. Perbedaannya seperti Gambar 9.3.



**Gambar 9.3 Perbedaan Jenis metode Karl Fisher coulometrik (Anonim, 2011)**

## Standarisasi metode Karl Fisher

Kandungan air  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ditentukan dengan teliti dengan mengeringkan dalam oven yang bersuhu  $120^\circ\text{C}$  selama 4 jam. Sebanyak 0,4 g  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  dimasukkan ke dalam labu berdasar bulat yang telah dikeringkan sebelumnya. Ke dalam labu ditambahkan 40 ml metanol dengan cepat dan labu ditutup. Dilakukan pengadukan sampai larut sempurna. Sebanyak 10 ml larutan dititrasi dengan pereaksi Karl Fischer sampai tercapai titik akhir dan volume titran yang terpakai dicatat. Sebanyak 10 ml metanol (sebagai blangko) dititrasi dengan pereaksi Karl Fischer sampai tercapai titik akhir dan volume titran yang terpakai dicatat (metanol direfluks dulu selama 15 menit). Standarisasi dilakukan setiap kali pereaksi Karl-Fisher akan digunakan.

## Prosedur Kerja

Sejumlah sampel yang kira-kira mengandung 100 mg air ditimbang ke dalam labu 50 ml dengan bagian dasar bulat yang telah dikeringkan sebelumnya. Sebanyak 40 ml dimasukkan dengan cepat ke dalam labu. Labu direfluks selama dengan cepat selama 15 menit. Sebelumnya alat refluks dipakai untuk merefluks metanol saja selama 15 menit dan dibiarkan selama 15 menit agar kondisinya sesuai untuk dipakai selanjutnya. Setelah refluks selesai, pemanas diangkat tetapi labu dibiarkan tetap terpasang pada kondensor selama 15 menit. Labu dipindahkan dan ditutup dengan penutup yang sesuai. Sebanyak 10 ml larutan dimasukkan ke dalam bejana titrasi serta dititrasi dengan pereaksi Karl Fischer sampai tercapai titik akhir. Volume titran yang digunakan dicatat. Blangko titrasi ditentukan dengan mengambil 10 ml alikuot dari 40 ml metanol yang telah direfluks.

## Perhitungan

Kadar air pada sampel dapat dihitung dengan rumus:

$$KA = \frac{0,4 \times Fx (V1 - V2)}{W1}$$

Keterangan:

KA = kadar air (%).

W1 = berat sampel (g).

V1 = volume pereaksi Karl Fischer yang terpakai untuk titrasi sampel (ml).

V2 = volume pereaksi Karl Fischer yang terpakai untuk titrasi blangko (ml).

F = faktor standarisasi pereaksi Karl Fischer (ml (mg) air per ml pereaksi).

Faktor standarisasi Karl Fischer (F) dapat dihitung dengan rumus berikut:

$$F = \frac{W \times M \times 2,5}{V_s - V_b}$$

Keterangan:

M = persen kadar air sodium asetat (%).

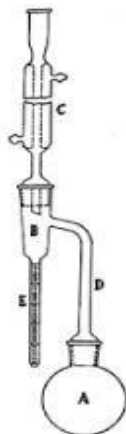
W = berat sodium asetat trihidrat (g).

Vs = volume titran untuk standarisasi (ml).

Vb = volume titran untuk blangko (ml).

#### **D. Penentuan Kadar Air dengan Destilasi Toluena**

Bahan ditimbang seksama sejumlah 10,0 g ekstrak, lalu dimasukkan ke dalam labu kering. Kurang lebih 200 ml toluena jenuh air dimasukkan ke dalam labu (A), Penyulingan dilanjutkan selama 5 menit. Tabung penerima didinginkan hingga suhu ruang. Jika ada tetes air yang melekat, gosok tabung pendingin dan tabung penerima dengan karet yang diikatkan pada sebuah kawat tembaga dan dibasahi dengan toluena jenuh air hingga tetesan air turun. Pembacaan volume air dilakukan setelah air dan toluena memisah sempurna. Kadar air dihitung dalam % v/b. Toluena jenuh air dimasukkan ke dalam tabung penerima (E) melalui pendingin sampai leher alat penampung (B). Labu dipanaskan hati-hati selama 15 menit. Setelah toluena mulai mendidih, penyulingan diatur dengan kecepatan lebih kurang 2 tetes tiap detik, hingga sebagian besar air tersuling, kemudian kecepatan penyulingan dinaikkan hingga 4 tetes tiap detik. Setelah semua air tersuling, bagian dalam pendingin (C) dicuci dengan toluena jenuh air, sambil dibersihkan dengan sikat tabung yang disambungkan pada sebuah kawat tembaga dan telah dibasahi dengan toluena jenuh air (Gambar 9.4).



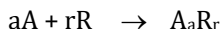
**Gambar 9.4** Alat Destilasi Toluena: (A) Labu Alas Bulat; (B)Alat Penampung; (C) Pendingin Alir Balik; (D) Tabung Penyambung; (E) Tabung Penerima.

Penentuan kadar air dapat dilakukan dengan rumus:

$$\text{Kadar air (\%)} = \frac{\text{Volume Air (mL)}}{\text{Berat ekstrak (g)}} \times 100\%$$

## **E. Penentuan Kadar Air dengan Gravimetri**

Dasar dari metode gravimetri yaitu Unsur / senyawa direaksikan dengan pereaksi tertentu → endapan stabil. Endapan dari komposisinya tetap dengan ketentuan neraca harus sesuai. Gravimetri adalah cara analisis kuantitatif berdasarkan berat tetap (berat konstan)-nya. Dalam analisis ini, unsur atau senyawa yang dianalisis dipisahkan dari sejumlah bahan yang dianalisis. Bagian terbesar analisis gravimetri menyangkut perubahan unsur atau gugus dari senyawa yang dianalisis menjadi senyawa lain yang murni dan mantap (stabil), sehingga dapat diketahui berat tetapnya. Berat unsur atau gugus yang dianalisis selanjutnya dihitung dari rumus senyawa serta berat atom penyusunnya. Suatu metode analisis gravimetri didasarkan pada reaksi kimia seperti:



yang mana sejumlah a analit A akan bereaksi dengan sejumlah r pereaksi R membentuk produk  $A_aR_r$  yang biasanya merupakan suatu senyawa yang sangat sedikit larut dan dapat ditimbang setelah pengeringan atau produk tersebut dapat dibakar menjadi senyawa lain yang komposisinya diketahui untuk kemudian di timbang. Aplikasi metode gravimetri ini sangat banyak seperti penentuan penyepuhan emas, penentuan endapan dan juga kadar air tanah.

Penentuan kadar air secara gravimetri dapat dilakukan dengan bantuan proses pemanasan dengan oven pada suhu 105 °C selama 24-48 jam. Kadar airnya dinyatakan dalam % yang dapat ditentukan dengan rumus:

Basis Kering:

$$\text{Kadar air (\%)} = \frac{\text{Berat basa (g)} - \text{Berat setelah pengeringan (g)}}{\text{Berat setelah pengeringan (g)}} \times 100\%$$

Basis Basa:

$$\text{Kadar air (\%)} = \frac{\text{Berat basa (g)} - \text{Berat setelah pengeringan (g)}}{\text{Berat Basa (g)}} \times 100\%$$

## F. Evaluasi/Soal Latihan

1. Penentuan kadar air dengan pemanasan harus diperhatikan beberapa hal, sebutkan!
2. Pada analisis kadar air secara gravimetri, wadah sampel harus dilakukan pengeringan. Bagaimana kriteria wadah siap digunakan?
3. Perhatikan tabel berikut ini!

Tabel hasil pengukuran kadar air berdasarkan gravimetri

$W_{\text{sampel}}$	$W_0$	$W_1$	$W_2$
1,33	29,9	31,23	30,92
1,18	26,87	28,05	27,78
1,15	22,35	23,5	23,37

$W_0$ : bobot cawan;  $W_1$ : bobot cawan + sampel;  $W_2$ : bobot cawan + sampel setelah pemanasan

Tentukan Kadar air rata-ratanya!

4. Sebanyak 2 g ekstrak dimasukkan dalam labu alas bulat dan ditambahkan 200 mL toluen dan dipanaskan sampai mendidih. Biarkan toluen dan air menguap dan menyublim kedalam wadah penampung. Jumlah air yang tertampung selama proses ekstraksi sebanyak 0,2 mL. Berapa persen kadar air dalam ekstrak tersebut? Analisis kadar air dengan metode Karl Fischer dilakukan dengan prinsip ....
5. Pereaksi Karl Fischer terdiri dari campuran ....
6. Pengukuran volume air yang tertampung selama analisis air adalah prinsip yang digunakan pada analisis kadar air dengan metode ....

## **G. Daftar Pustaka**

- Anonim, 2023. Karl Fischer Titration Basics. EMD Chemicals Inc. 480 South Democrat Road Gibbstown, NJ 08027, diakses 10 April 2023 pada link: <file:///D:/Download/kf-titration-basics-ms.pdf>
- Anonim, 2011. Good Titration Practice in water determination. Mettler-Toledo AG, Analytical Sonnenbergstrasse 74 CH-8606 Schwerzenbach, Switzerland
- Faria-e-Silva, A.; Heckel, L.; Belli, R.; Lohbauer, U. 2022. Determination of Water Content in Direct Resin Composites Using Coulometric Karl Fischer Titration. *Materials* 2022, 15, 8524. <https://doi.org/10.3390/ma15238524>
- Isengard, H. D. 2006. KARL FISCHER TITRATION, A SELECTIVE METHOD FOR DETERMINING WATER IN FOOD. *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies*, 12(1): 65-74

# BAB 10

## Penentuan Baku Mutu Air Limbah

### A. Tujuan Pembelajaran

Mahasiswa dapat melakukan penentuan kualitas air dengan titrasi dan metode lainnya (parameter kualitas air BOD, COD dan N total).

### B. Pendahuluan

Kehidupan manusia tidak akan lepas dari air. Oleh karena itu, kualitas air menjadi parameter yang perlu ditentukan. Menelisik uji kualitas air ini meliputi kandungan senyawa kimiawi, fisik, dan biologi. Parameter tersebut dapat menjadi kriteria mutu air. Kriteria mutu air sangat tergantung dari kegunaan air tersebut. Baku mutu air limbah perlu dilakukan analisis seperti Tabel 10.1.

**Tabel 10.1 Baku Mutu Air Limbah (Permen, 2016)**

Parameter	Satuan	Kadar maksimum (mg/L)
pH	-	6-9
BOD	mg/L	30
COD	mg/L	100
TSS	mg/L	30
Minyak dan Lemak	mg/L	5
Ammonia	mg/L	10
Total Coliform	Jumlah/100 mL	3000
Debit	L/orang/hari	100

Bab ini akan membahas mengenai cara penentuan kadar N total, BOD, dan CODnya. Priyatno dan Sholeh (2014) melakukan penelitian menurunkan kandungan N total pada limbah penyamakan kulit. Hal ini menandakan bahwa besarnya kandungan N total dapat diasumsikan dengan tingginya kadar amonia pada air limbah. Selanjutnya, **Biological Oxygen Demand (BOD)** adalah jumlah oksigen yang diperlukan oleh bakteri untuk mengurai zat sisa yang ada dalam air limbah. Semakin



tinggi nilai BOD menandakan bahwa jumlah bakteri yang memerlukan oksigen juga banyak.

Selain BOD, Chemical Oxygen demand (COD) merupakan salah satu pamater yang melihat kandungan oksigen yang diperlukan agar senyawa organik yang ada dalam limbah dapat teroksidasi melalui reaksi kimia seperti amonia dan nitrit. Oleh karena itu tingginya nilai COD menandakan bahwa limbah tersebut mengandung banyak senyawa organik sehingga cemaran limbahnya tinggi. Oleh karena itu bab ini akan membahas mengenai proses penentuan N total, BOD dan COD.

### **C. Penetapan Kadar N Total Metode Kjeldahl**

Metode Kjeldahl dikembangkan pada th 1883 oleh pembuat bir bernama Johann Kjeldahl. Metode ini dapat diterapkan pada senyawa-senyawa organik maupun anorganik meliputi makanan, daging, biji-bijian, air limbah, tanah dan banyak sampel yang lainnya. Makanan didigesti dengan asam kuat sehingga melepaskan nitrogen yang dapat ditentukan kadarnya dengan teknik titrasi yang sesuai. Jumlah protein yang ada kemudian dihitung dari kadar nitrogen dalam sampel. Prinsip dasar yang sama masih digunakan hingga sekarang, walaupun dengan modifikasi untuk mempercepat proses dan mencapai pengukuran yang lebih akurat. Metode ini masih merupakan metode standart untuk penentuan kadar protein. Karena metode Kjeldahl tidak menghitung kadar protein secara langsung, diperlukan faktor konversi (F) untuk menghitung kadar protein total dan kadar nitrogen.

Tahapan Metode Kjeldahl :

#### 1. Digesti

Sampel yang akan dianalisis ditimbang dalam labu digesti dan didigesti dengan pemanasan dengan penambahan :

- a. asam sulfat (sebagai oksidator yang dapat mendigesti makanan)
- b. natrium sulfat anhidrat (untuk mempercepat tercapainya titik didih)
- c. Katalis seperti tembaga (Cu), selenium, titanium, atau merkuri (untuk mempercepat reaksi).

Digesti mengubah nitrogen dalam sampel (selain yang dalam bentuk nitrat atau nitrit) menjadi amonia, sedangkan unsur organik lain menjadi  $\text{CO}_2$  dan  $\text{H}_2\text{O}$ . Gas amonia tidak dilepaskan ke dalam larutan asam

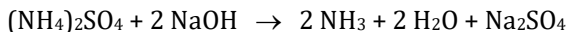
karena berada dalam bentuk ion amonium ( $\text{NH}_4^+$ ) yang terikat dengan ion sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) sehingga yang berada dalam larutan adalah: N(makanan)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Tahapan Destilasi pada proses Digesti:

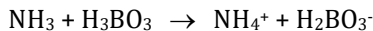
- a. Dilakukan dengan menambahkan NaOH
- b. Pada tahap ini amonium sulfat dipecah menjadi amonia
- c. Amonia yang dibebaskan ditampung dalam larutan asam standar biasanya HCl atau asam borat 4% yang jumlahnya berlebihan
- d.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
- e.  $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ \cdot \text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}_3\text{BO}_3$

## 2. Netralisasi

Setelah proses digesti sempurna, labu digesti dihubungkan dengan labu penerima (receiving flask) melalui sebuah tabung. Larutan dalam labu digesti dibasakan dengan penambahan NaOH, yang mengubah amonium sulfat menjadi gas amonia.

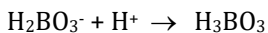


Gas amonia yang terbentuk dilepaskan dari larutan dan berpindah keluar dari labu digesti masuk ke labu penerima, yang berisi asam borat berlebih. Rendahnya pH larutan di labu penerima mengubah gas amonia menjadi ion amonium serta mengubah asam borat menjadi ion borat.



## 3. Titrasi

Kandungan nitrogen diestimasi dengan titrasi ion amonium borat yang terbentuk dengan asam sulfat atau asam hidroklorida standar, menggunakan indikator yang sesuai untuk menentukan titik akhir titrasi.

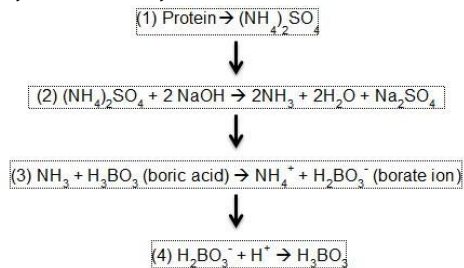


Kadar ion hidrogen (dalam mol) yang dibutuhkan untuk mencapai titik akhir titrasi setara dengan kadar nitrogen dalam sampel makanan

Tahapan Titrasi:

- Jika larutan asam penampung yang digunakan HCl, sisa asam klorida yang tidak bereaksi dengan amonia(membentuk  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) dititrasi dengan NaOH
- Jikadigunakan indikator PP akhir titrasi adalah perubahan larutan menjadi merah muda permanen (dari asam kebasa) atau jika digunakan indikator MR larutan berubah menjadi kuning
- Buat titrasi untuk blanko (tanpa sampel)
- Jika larutan penampung adalah asam borat/ $\text{H}_3\text{BO}_3$  (asam lemah), banyaknya asam borat yang bereaksi dengan amonia dapat diketahui dengan titrasi dengan HCl 0.1N dengan indikator MR
- HCl akan mentitrasi amonium-borat menjadi amonium klorida sehingga pada akhir titrasi terjadi kelebihan HCl/asamkuat
- Akhir titrasi ditandai dengan perubahan larutan dari biru/hijau menjadi merah muda

Reaksi Metode Kjeldahl ditunjukkan oleh Gambar 10.1.



**Gambar 10.1 Reaksi metode Kjeldahl.**

Ketika asam borak digunakan sebagai larutan penerima maka rumusnya:

$$\%N = \frac{(\text{Volume asam} - \text{volume blank}) \times N \text{ asam} \times 1.4007}{\text{Berat sampel (g)}}$$

Sedangkan ketika larutan asam digunakan sebagai larutan penerima maka penentuan N total:

$$\%N = \frac{[(\text{volume asam} \times N \text{ asam}) - (\text{mL blanko} \times N \text{ basa}) - (\text{mL standar basa} \times N \text{ basa})] \times 1.4007}{\text{Berat sampel (g)}}$$

Keuntungan Metode Kjeldahl:

1. Metode Kjeldahl digunakan secara luas di seluruh dunia dan masih merupakan metode standar dibanding metode lain.
2. Sifatnya yang universal, presisi tinggi dan reproduibilitas baik membuat metode ini banyak digunakan untuk penetapan kadar protein.

Kerugian Metode Kjeldahl:

1. Metode ini tidak memberikan pengukuran protein sesungguhnya, karena tidak semua nitrogen dalam makanan bersumber dari protein.
2. Protein yang berbeda memerlukan faktor koreksi yang berbeda karena susunan residu asam amino yang berbeda.
3. Penggunaan asam sulfat pada suhu tinggi berbahaya, demikian juga beberapa katalis.
4. Teknik ini membutuhkan waktu lama.
5. Senyawa lain selain protein yang mengandung N terukur sebagai protein
6. Misal senyawa bernitrogen: asam amino bebas, urea, amonia, asam nukleat, nitrit, nitrat, amida, purin, pirimidin

## **D. Penetapan Kandungan BOD**

Penentuan BOD ini menunjukkan jumlah oksiden yang diperlukan oleh mikroorganismenya dalam mengurai limbah organik. Semakin banyak limbah maka mikroorganismenya memerlukan oksigennya lebih banyak sehingga nilai BODnya besar. Oleh karena itu, nilai BOD digunakan untuk mengukur jumlah polutan organik dengan menjaga sampel air yang memiliki jumlah oksigen selama 5 hari pada suhu 20 °C. oksigen ditentukan kembali dan BOD dapat ditentukan. Tabel 10.2 menunjukkan tingkatan nilai BOD sebagai parameter yang menunjukkan tingkat polusi suatu air.

**Tabel 10.2 Nilai BOD menunjukkan kualitas air**

Kandungan BOD, mg/L	Kualitas air
1-2	Sangat bagus
3-5	Cukup bagus
6-9	Jelek
100 atau >	Sangat jelek

Prinsip yang digunakan adalah mengukur jumlah Oksigen yang ada pada awal kondisi dan setelah 5 hari inkubasi. Oleh karena itu dapat perhitungan BOD dapat dirumuskan:

$$BOD, mg/L = \frac{(S1 - S2) - \text{koreksi blanko}] \times N \times FP}{P}$$

Dimana:

FP = faktor pelarutan  
= (Volume pelarut - volume sampel)/Volume pelarut

Koreksi blanko = (B1 - B5)

P = volume sampel/volume pelarut

S1 = DO sampel awal

S5 = DO sampel setelah inkubasi 5 hari

B1 = DO blanko awal

B5 = DO blanko setelah inkubasi 5 hari

Penentuan BOD dapat juga dengan persamaan berikut:

$$BOD, mg/L = [(Initial DO - Final DO) \times 300]/mL \text{ sample}$$

Contoh:

10 mL sampel limbah dilarutkan dalam botol BOD 250 mL. kemudian didapat nilai Oksigen terlarut (DO) 10 mg/l pada t=0 and 2 mg/l pada t=5 hari. Kemudian blanko dilakukan sama dan menghasilkan DO 9.5 mg/l pada t=0 and 8 mg/l pada t=5 days. Nilai BOD adalah....

Jawab:

$$f = (V_2 - V_1)/V_2 = (250 - 10)/250 = 0.96$$

$$P = V_1/V_2 = 10/250 = 0.04$$

$$BOD_5 = [(D_1 - D_2) - (B_1 - B_2)f]/P \\ = [(10 - 2) - (9.5 - 8) \cdot 0.96]/0.04$$

~ 151 ~

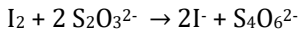
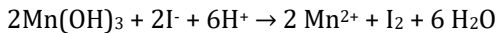
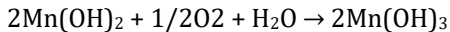
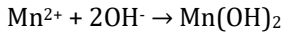
$$= 164.4 \text{ mg/l}$$

Atau

$$\begin{aligned} \text{BOD}_5 &= [(D_1 - D_2) - (B_1 - B_2)] \cdot 250 \text{ mL} / 10 \text{ mL} \\ &= [(10 - 2) - (9.5 - 8)] \cdot 25 = 162.5 \text{ mg/l} \end{aligned}$$

Perlu diingat DO, mg/L dapat ditentukan dengan persamaan berikut:

Reaksi yang terjadi:



Berdasarkan reaksi diatas 1 mol O<sub>2</sub> itu setara dengan 4 mol S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>

$$\text{D.O. (mg/L)} = 8 \cdot 100 \cdot N \cdot v / \text{sampel (mL)}$$

Dimana:

v = Volume Titran (mL)

N = Normalitas titran (0,1 N)

8 = angka kesetaraan

1ml 0.025N Sodium thiosulphate itu setara dengan 0.2 mg oksigen.

Langkah-langkah penetapan BOD:

1. Netralisasi

- a. Ambil 50 mL sampel dan atur pH menjadi 7. Jika diatas pH 7 ditambah H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1N dan jika pH < 7 ditambahkan NaOH 1N.
- b. Kemudian hitung penambahan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dan NaOH untuk 1000 mL sampel (jika dalam 50 mL sampel diperlukan 2 mL NaOH maka dalam 1000 mL sampel diperlukan 2 x 1000/50 = 40 mL).

2. Penghilangan Klorin

Hal ini karena klorin merupakan oksidator sehingga dapat menghambat pertumbuhan bakteri. Langkah-langkah menghilangkan klorin adalah:

- a. Ambil 50 mL sampel dan tambahkan 2,5 mL asam asetat 50%

- b. Tambahkan 2,5 mL KI
  - c. Titrasi dengan  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,025 N
  - d. Hitung jumlah  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  untuk 1000 mL sampel (jika diperlukan volume  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  5 mL dalam 50 mL maka dalam 1000 mL sampel diperlukan  $5 \times 1000/50 = 100$  mL)
3. Pembuatan Pelarut air
    - a. Campurkan 27,5% larutan  $\text{CaCO}_3$ , 22,5% larutan  $\text{MgSO}_4$ , 0,15% larutan  $\text{FeCl}_3$  dan Buffer pospat dengan komposisi (5:5:5:5)
    - b. Diamkan 2 jam
  4. Penentuan BOD
    - a. Ambil 10 mL sampel dan dimasukkan dalam 300 mL botol BOD sebanyak 4 botol
    - b. Isi dengan pelarut air dan siapkan blankonya
    - c. Inkubasi pada suhu 20 °C selama 5 hari
    - d. Analisis DO pada hari pertama (sampel dan blanko) dan analisis DO pada hari ke 5 (sampel dan blanko)

Perhatikan rekomendasi pengambilan sampel dalam analisis BOD seperti Tabel 10.3.

**Tabel 10.3 Rekomendasi pengambilan sampel dengan melihan level BOD.**

Kisaran BOD (mg/L)	Volume Sampel (mL)	Pelarut air (mL)
0-10	300	0
11-30	100	200
31-70	50	250
71-150	25	275
151-310	10	290
311-630	5	295

5. Penentuan DO
  - a. Sampel dalam botol BOD ditambahkan 2 ml  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
  - b. Tambahkan 2 ml reagen alkali iodine azide
  - c. Endapan akan turun dan ditambahkan 2 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat

- d. Campur sampai endapan larut
- e. Kemudian dititrasi dengan  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,025 N dengan indikator pati sampai warna biru hilang
- f. Lakukan hal yang sama pada blanko
- g. Tentukan nilai DO sesuai persamaan  

$$\text{D.O. (mg/L)} = 8 \cdot 100 \cdot \text{N} \cdot v / \text{sampel (mL)}$$

## E. Penetapan Kandungan COD

Chemical oxygen Demand (COD) adalah suatu pengujian jumlah oksigen yang diperlukan mengoksidasi secara kimiawi nutrien anorganik atau senyawa organik seperti ammonia dan nitrat dalam air. COD diukur dilaboratorium dengan oksidan kimia kuat seperti potasium bikromat pada sampel yang diinkubasi selama 2 jam pada 150 °C dan dikombinasi dengan asam sulfat panas. COD merupakan parameter penting untuk kualitas air dengan range tertentu. Tabel 10.4 menjabarkan beberapa range nilai COD pada berbagai jenis air.

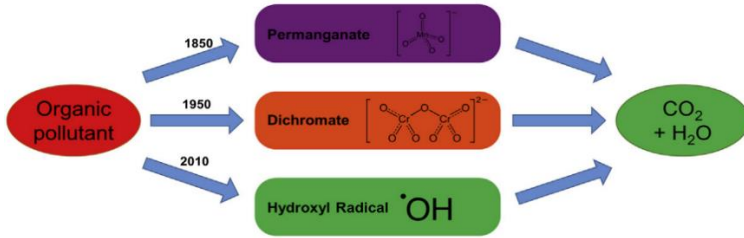
**Tabel 10.4 Batasan COD pada air alami dan limbah.**

Water type	Expected COD
Rivers	5 – 50 mg L <sup>-1</sup>
Treated effluent and polluted rivers	25 – 250 mg L <sup>-1</sup>
Primary/secondary effluent	250 – 750 mg L <sup>-1</sup>
Raw municipal sewage	500 – 1200 mg L <sup>-1</sup>
Contaminated industrial effluent	1000 – 50000 mg L <sup>-1</sup>

Penentuan COD dapat dilakukan dengan cara memasukkan masing-masing sampel ke dalam vial yang berisi reagen COD sebanyak 2 mL, larutan dihomogenkan dan kemudian dipanaskan menggunakan DRB 200 HACH (suhu 150 °C dan waktu 120 menit). Setelah proses inkubasi sampel kemudian dibaca menggunakan alat spektrofotometer UVVis (Harahap dkk, 2020).

Perkembangan penggunaan oksidan kuat dalam mengoksidasi senyawa organik telah dilaporkan oleh Geerdink dkk (2017). Mereka melaporkan ada 3 jenis oksidan kuat yang digunakan dalam pengukuran COD (Gambar 1). Masing-masing reagen ini mengoksidasi polutan senyawa organik menjadi  $\text{CO}_2$  dan  $\text{H}_2\text{O}$ .

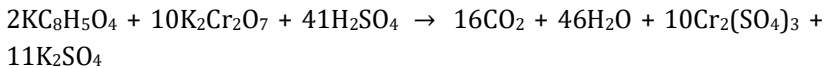




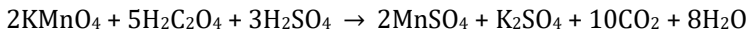
**Gambar 10.2 Oksidan kuat dalam penentuan COD (Geerdink dkk., 2017).**

Oksidan kuat tersebut akan memiliki reaksi oksidasi polutan organik (Potassium hydrogen phthalate dan Oksalat) sebagai berikut:

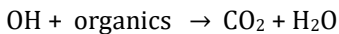
1. Bikromat



2. Permanganat



3. Radikal OH



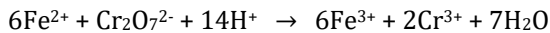
Berdasarkan prinsip dasar tersebut, COD dan BOD memiliki perbedaan secara prinsip. Perbedaan COD dan BOD seperti Tabel 10.5.

**Tabel 10.5 Perbedaan COD dan BOD.**

<b>BOD</b>	<b>COD</b>
BOD merupakan suatu proses oksidasi biologis.	COD merupakan suatu proses oksidasi kimia .
BOD dilakukan dengan bantuan organism aerobik.	COD dilakukan dengan bantuan reagen kimia.
BOD diukur dengan rasio penurunan oksigen terlarut selama 5 hari pada 20°C.	COD diukur dengan inkubasi sampel oleh oksidan kuat yang dikombinasi asam sulfat pada waktu dan spesifik.
Nilai BOD ditentukan pada hari ke 5.	COD ditentukan dalam sehari.

Nilai BOD lebih kecil dari COD.	Nilai COD selalu lebih besar dari BOD.
---------------------------------	--

Selain menggunakan spektrofotometri UV-Vis, penentuan COD juga dapat dilakukan dengan metode titrasi. Prinsipnya adalah sisa oksidan kuat yang tidak bereaksi dengan polutan dititrasi dengan besi ammonium sulfat 0,025 M. Dimana besi ammonium sulfat akan mengalami oksidasi oleh bikromat sisa sesuai reaksi berikut ini:



Prosedur penentuan COD secara titimetri sebagai berikut:

1. Standarisasi  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

25 mL potasium bikromat ditambahkan 2 gr KI dan ditambahkan 100 mL aquades. Kemudian ditambahkan HCl sebanyak 5 mL perlahan dan diamkan selama 10 menit. Tambahkan Indikator pati dan kemudian dititrasi dengan 0.25M Sodium Thiosulphate. Perhitungan N bikromat sebaga berikut:

$$N \text{ bikromat} = \frac{V \text{ tio (mL)} \times N \text{ tio}}{V \text{ bikromat (mL)}}$$

2. Standarisasi  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Ambil 10,0 ml of larutan Potassium bikromat dan 90 ml aquades dimasukkan dalam erlenmeyer. Tambahkan 30 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dan didinginkan. Tambahkan 2 tetes indikator Ferroin indikator dan titrasi dengan Ferrous Ammonium Sulphate (FAS). Perhitungan M FAS sebagai berikut:

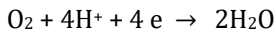
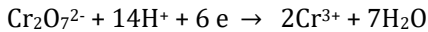
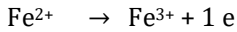
$$M \text{ FAS} = \frac{V \text{ Bikromat (mL)} \times N \text{ Bikromat}}{V \text{ FAS (mL)}}$$

3. Penentuan COD

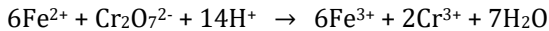
10,0 mL sampel dimasukkan dalam erlemeyer dan ditambahkan potongan kaca untuk mencegah bumping/letupan saat pemanasan. Tambahkan 1 mL merkuri sulfat ( $\text{MgSO}_4$ ) dan tambahkan 5 mL potasium bikromat ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) 0,25 N. Tambahkan perak sulfat-asam sulfat sebanyak 15 mL secara

perlahan kemudian dipanaskan selama 2 jam. kemudian dinginkan dan tambahkan 25 mL aquades. Setelah itu tambahkan indikator feroin sebanyak 2-4 tetes. Kemudian dititrasi dengan larutan FAS 0,025 M dan catat volume yang diperlukan untuk menghitung nilai CODnya.

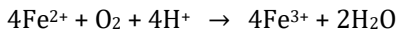
Reaksi yang terjadi:



Reaksi Total



Atau untuk COD



Oleh karena itu mencari rumus COD dalam ppm dapat dituliskan sebagai berikut:

$$\text{COD, ppm} = \frac{8 \times 1000 \times FP \times M \text{ bikromat} \times (Vb - Vs)}{V \text{ sampel (mL)}}$$

**Sebagai Contoh:**

Volume FAS sampel = 23,8 mL

Volume FAS blanko = 25,6 mL

Volume sampel = 10 mL

FP= faktor pengali = 1

Maka CODnya adalah:

$$\text{COD, ppm} = \frac{8 \times 1000 \times 1 \times 0,025 \text{ M} \text{ bikromat} \times (Vb - Vs)}{V \text{ sampel (mL)}}$$

$$\text{COD, ppm} = \frac{8 \times 1000 \times 1 \times 0,025 \text{ M} \times (25,6 - 23,8)}{10 \text{ mL}} = 36 \text{ ppm}$$

## F. Evaluasi/Soal Latihan

1. Tentukan nilai BOD berikut ini!  
DO1= 8,2 mg/L; DO5= 4.4, sampel = 5 Ml,  
Volume total =5 mL
2. Hitung rata-rata BOD pada Tabel berikut:

Botol	DO awal	DO akhir	Volume sampel
1	7,95	5,20	3
2	9,95	3,85	6
3	7,90	2,40	9
4	7,85	1,35	12

3. Diketahui bahwa titrasi sampel limbah dengan FAS sebagai berikut:  
Volume FAS sampel = 23,8 mL  
Volume FAS blanko = 25,6 mL  
Volume sampel = 10 mL  
FP= faktor pengali 2  
Berapakah nilai COD dan apakah air tersebut masih layak digunakan?

## G. Daftar Pustaka

- Geerdink, R. B., Sebastiaan van den Hurk, R., & Epema, O. J. (2017). Chemical oxygen demand: Historical perspectives and future challenges. *Analytica Chimica Acta*, 961, 1–11. doi:10.1016/j.aca.2017.01.009
- Harahap, M.R., Amanda, L. D., dan Matondang, A. H. 2020. Analisis kadar COD (chemical oxygen demand) dan TSS (total suspended solid) pada limbah cair dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis. *AMINA 2*(2): 79-83
- Peraturan menteri (Permen) Lingkungan Hidup dan Kehutanan. 2016. Baku Mutu Air Limbah No. NOMOR: P.68/Menlhk-Setjen/2016
- Priyatno dan Sholeh, M. 2014. Pengurangan Nitrogen pada Limbah Cair terolah Industri Penyamakan Kulit menggunakan sistem Wetland Buatan. *MAJALAH KULIT, KAReT, DAN PLASTIK*. 30(2): 79-86

# GLOSARIUM

---

---

Berikut ini beberapa singkatan yang terdapat dalam buku Kimia Analisis II ini:

## A

AOAC: Association of Official Analytical Collaboration

## B

BE: Bobot Ekuivalen  
BM: Bobot Molekul  
BOD: Biological Oxygen Demand

## C

CFSE: Crystal Field Stabilization Energy  
COD: Chemical Oxygen Demand

## D

DAB: Dimetil Amino Benzaldehid  
DCP: Direct Current Polarography  
DME: Dropping Mercury Electrode  
DO: Dissolve Oxygen  
DPP: Differential Pulse Polarography  
DPV: Differential Pulse Voltammetry  
DTPA: Diethylene Triamine Pentaacetic Acid

## E

EDTA: Ethylene Diamine Tetraacetic Acid

## F

FAS: Ferrous Ammonium Sulphate  
FI: Farmakope Indonesia  
FP: Faktor Pengali

## H

HMDE: Hanging Mercury Drop Electrode

## I

INH: Isoniazid

## K

KI: Kalium Iodida

## L

LCL: Lower Control Limit

LE: Limit of Error

## M

MRI: Magnetic Resonance Imaging

## N

NPP: Normal Pulse Polarography  
NPV: Normal Pulse Voltammetry

## R

RSD: Relative Standard Deviasi

## S

SCE: Saturated Calomel Electrode  
SCP: Stair Case Polarography  
SD: Standard Deviasi  
SMDE: Static Mercury Drop Electrode  
SQC: statistic Quality Control  
SPC: Statistical Process Control

SWP: Square Wave Polarography

SWV: Square Wave Voltammetry

## T

TAT: Titik Akhir Titrasi  
TE: Titik Ekuivalen  
TSS: Total Suspended Solid

## U

UCL: Upper Control Limit

## V

VBT: Valence Bond Theory

## X

XO: Xylenol Orange

## BIOGRAFI PENULIS

---



**Mustofa Ahda, M. Sc.** lahir di Cilacap, 16 Desember 1984. Tahun 2003, menempuh pendidikan Sarjana bidang kimia di Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam (MIPA) Universitas Islam Indonesia dan lulus pada Tahun 2007. Selanjutnya mengambil program Master tahun 2009 bidang kimia di Fakultas MIPA Universitas Gadjah Mada dan menyelesaikannya Tahun 2011. Tahun 2012, Bergabung dengan Fakultas Farmasi Universitas Ahmad Dahlan untuk mengajar matakuliah Kimia Analisis, Kimia Farmasi Dasar, dan Juga Farmasi Forensik. Beberapa jurnal sudah ditulis baik skala Nasional dan Internasional seperti di Media Farmasi, Pharmacia, International of Journal Food Properties (Q2), Food research (Q3), Songklanakarin Journal of Science and Technology (Q3), Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences (Q4) dan lain-lain.



**Dr. apt. Hari Susanti, S.Si., M.Si.,** lahir di Klaten, 2 September 1971. Menempuh pendidikan Sarjana (lulus 1995), Profesi Apoteker (1996). Magister Farmasi (2007) dan Doktorat (2018) di Fakultas Farmasi Universitas Gadjah Mada. Pada bulan Oktober 2000 mulai bergabung sebagai staff pengajar di Fakultas Farmasi Universitas Ahmad Dahlan. Mata kuliah yang diampu antara lain : Kimia analisis1, kimia analisis 2. Validasi, Kimia Analisis Instrumen, Analisis Obat, makanan dan Kosmetik pada program studi Sarjana. Matakuliah yang diampu pada jenjang S2 adalah Jaminan Mutu Obat dan Kosmetik dan Keamanan Obat dan Kosmetik Beberapa artikel hasil penelitian dipublikasikan di Jurnal Nasional maupun Internasional seperti Pharmacia, JKKI, JFSK, JIFI, Thai Journal Of Pharmaceutical Sciences, Journal Of Applied Pharmaceutical Sciences dan lain-lain.



**Dr. apt. Nina Salamah, M.Sc.** Lulus S1 di Program Studi Farmasi Fakultas Farmasi Universitas Gadjah Mada tahun 2001, lulus S2 Program Studi ilmu Farmasi Fakultas Farmasi Universitas Gadjah Mada tahun 2009, dan lulus S3 di Program Studi Ilmu Farmasi Fakultas Farmasi Universitas Gadjah Mada tahun 2022. Saat ini adalah dosen tetap di Fakultas Farmasi Universitas Ahmad Dahlan Yogyakarta sekaligus ketua Pusat Studi Halal Center UAD.

Mengampu mata kuliah Kimia Analisis, Kromatografi, Kimia Farmasi dasar dan Elusidasi Struktur. Aktif melakukan penellitian, pengabdian serta publikasi ilmiah dalam jurnal. Menjadi pemakalah seminar ilmiah sebanyak 16 kali dalam 5 tahun terakhir. Memiliki beberapa Hak Keayaan Intelektual (HKI) Paten, Paten Sederhana dan Hak Cipta.