

DETERMINATION OF NITRITE AS 4-(4-NITROBENZENAZO)-1-AMINONAPHTHALENE DYE USING OPTICAL MEMBRANES BASED ON PVC-DOS MATRIX

Penentuan Nitrit sebagai Zat Warna 4-(4-Nitrobenzenazo)-1-aminonaftalen dengan Membran Optik Berbasis PVC-DOS

Choirul Amri^a, Dwi Siswanta^b and Mudasir^{b,*}

^a Environmental Health Department, Health Polytechnics, Jl. Tatabumi, Yogyakarta 55293

^b Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences
Gadjah Mada University, Yogyakarta 55281

Received 4 July 2005; Accepted 16 July 2005

ABSTRACT

A study of a liquid polymeric membrane based on polyvinylchloride-dioctylsebacate (PVC-DOS) as optical membrane for the spectrophotometric and visual determination of nitrite has been done. The method relied on the formation of a purple colored 4-(4-nitrobenzenazo)-1-aminonaftalen dye in the membrane. The result showed that liquid polymeric membrane can be used as an optical membrane for the determination of nitrite. Optimum conditions of method achieved at a wavelength of 525 nm, reaction pH of 1.7-1.8, and respon time of 45 minutes. This method gave linear range of concentration at 0.0-0.17 mg/L NO_2^- -N, detection limit of 0.004 mg/L NO_2^- -N, and sensitivity of 4.981 ± 0.110 absorbance unit per mg/L of NO_2^- -N. The spectrophotometric and visual optical membrane method by is good for the determination of nitrite at the concentration range of 0.01-0.11 mg/L NO_2^- -N and 0.02-0.60 mg/L NO_2^- -N, respectively.

Keywords: Nitrite; 4-(4-Nitrobenzenazo)-1-aminonaphthalene; Optical Membrane.

PENDAHULUAN

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

Analisis nitrit dalam air yang umum dipakai adalah metode spektrofotometri. Analisis ini didasarkan pada reaksi diazotisasi-kopling yang sebenarnya telah berkembang cukup lama. Perkembangan tersebut lebih banyak ditujukan pada pemilihan berbagai senyawa amina aromatik dan senyawa pengkoplingnya [3].

Pada penelitian ini dilakukan kajian mengenai kemungkinan penggunaan polimer cair berbasis polivinilklorida-dioktilsebasat (PVC-DOS) sebagai membran optik untuk penentuan nitrit, yang belum banyak dilaporkan penggunaannya. Bagi yang tidak memiliki spektrofotometer dapat melakukannya secara visual. Metode membran optik secara visual memiliki banyak keuntungan, karena tidak memerlukan peralatan, tidak memerlukan keahlian khusus, mudah dilakukan, dan dapat ditekan kesalahan pengukuran karena penggunaan peralatan.

Metode membran optik untuk penentuan nitrit ini didasarkan pada pembentukan senyawa berwarna dari 4-(4-nitrobenzenazo)-1-aminonaftalen sebagaimana diilustrasikan pada Gambar 1. Senyawa tersebut merupakan spesies lipofilik yang akan terserap ke dalam membran, sehingga membran akan berwarna. Intensitas warna membran akan sebanding dengan konsentrasi nitrit.

Sebagai pendekatan, komposisi membran dalam penelitian ini mengadopsi komposisi membrane dalam elektroda selektif ion (ESI), yaitu zat aktif 1-7%, *plasticizer*/pelarut 60-69%, dan polivinilklorida (PVC) 28-33 % [4]. Dengan pendekatan ini diharapkan terbuka kemungkinan untuk mengalihkan metoda spektrofotometri konvensional menjadi berbasis membran optik.

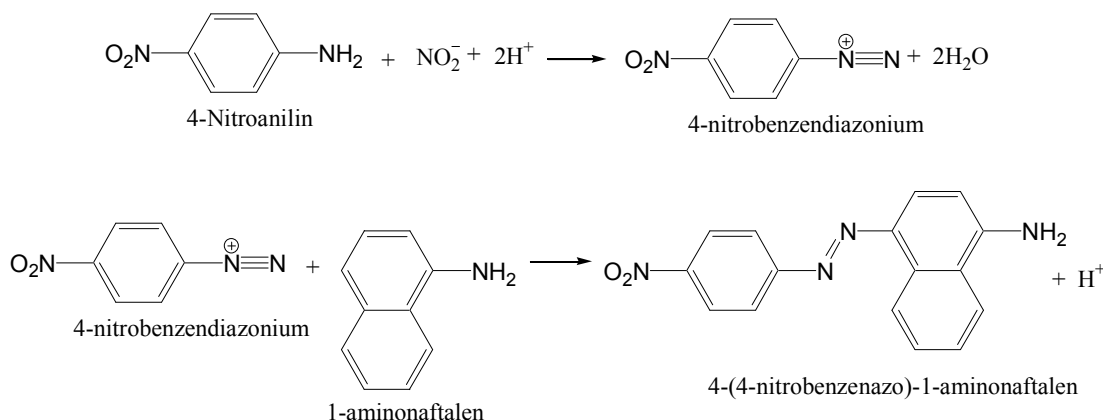
METODE PENELITIAN

Preparasi membran dan pereaksi

Disiapkan larutan membran yang dibuat dengan komposisi sebagai berikut (dalam % berat): (1) 4-nitroanilin 4%, (2) 1-aminonaftalen 1%, (3) dioktilsebasat (DOS) 65%, (4) serbuk polivinilklorida (PVC) 30%. Setiap 100 mg jumlah total komposisi membran ini dilarutkan dalam 2 mL tetrahidrofur (THF). Disiapkan pula lembaran mika dengan ketebalan 0,4 mm, dipotongi sehingga berukuran

* Corresponding author.

Email address : mudasir@ugm.ac.id



Gambar 1 Reaksi pembentukan senyawa 4-(4-nitrobenzenazo)-1-aminonaftalen

0,7x10 cm. Pada jarak 0,9 cm dari ujung kertas (d disesuaikan dengan berkas sinar spektrofotometer yang digunakan) dilubangi dengan pelubang kertas diameter 0,5 cm. Larutan membran dengan volume tertentu diteteskan pada lubang lembaran mika di atas alas kaca. Setelah kering, lembaran mika (stik) diangkat sehingga terbentuk membran yang transparan.

Penentuan nitrit

Membran optik pada stik mika yang telah dibuat dicelupkan dalam larutan mengandung nitrit selama waktu tertentu, selanjutnya intensitas warna membran ditentukan dengan spektrofotometer tampak dan secara visual (pengamatan dengan mata).

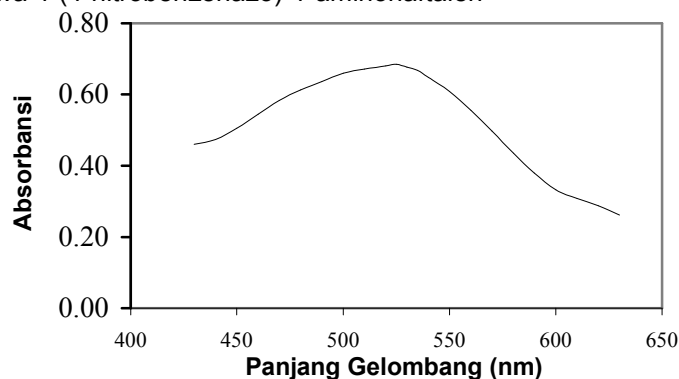
Untuk mendapatkan hasil terbaik, dilakukan optimasi panjang gelombang, waktu respon dan ketebalan membran. Sensitivitas, kisaran konsentrasi linier, dan limit deteksi ditentukan untuk memberikan gambaran kinerja metode membran optik ini.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Panjang Gelombang Optimum

Fungsi dioktilsebasat (DOS) dalam membran selain sebagai *plasticizer*, juga berfungsi sebagai pelarut organik. Untuk menentukan panjang gelombang yang tepat dari senyawa 4-(4-nitrobenzenazo)-1-aminonaftalen dalam pelarut pada membran optik tersebut, maka perlu dilakukan optimasi panjang gelombang. Hasil terlihat pada Gambar 2 yang menunjukkan bahwa panjang gelombang serapan maksimum 4-(4-nitrobenzenazo)-1-aminonaftalen dalam pelarut pada membran optik adalah pada 525 nm.

Seperti yang terjadi pada kebanyakan senyawa berwarna termasuk 4-(4-nitrobenzenazo)-1-aminonaftalen, panjang gelombang serapan maksimum tersebut sesuai dengan serapan karakteristik yang dihasilkan oleh transisi elektronik $n \rightarrow \pi^*$ dari elektron yang berada pada orbital non



Gambar 2 Spektra absorpsi 4-(4-nitrobenzenazo)-1-aminonaftalen dalam membran PVC-DOS pada daerah tampak

Tabel 1 Pengaruh ketebalan membran pada absorbansi nitrit 0,1 mg/L N-NO_2^- *)

Volume membran (μL)	Absorbansi
30	0,426
40	0,535
50	0,642
60	0,689
70	0,707
80	0,691
90	0,749
100	0,788

*) Dalam hal ini ketebalan membran sebanding dengan volume membran, karena luasan membran sama.

ikatan ke orbital anti ikatan. Semakin banyak jumlah konjugasi atau aromatik dalam suatu senyawa, elektron akan lebih mudah berpindah, sehingga energi yang dibutuhkan untuk transisi ini menjadi lebih kecil dan panjang gelombang menjadi lebih besar [5].

Ketebalan Membran

Dalam analisis secara spektrofotometri, absorbansi sangat dipengaruhi oleh koefisien absorptivitas, konsentrasi, dan ketebalan media yang dilalui oleh sinar. Membran yang semakin tebal akan mempengaruhi absorbansi yang semakin

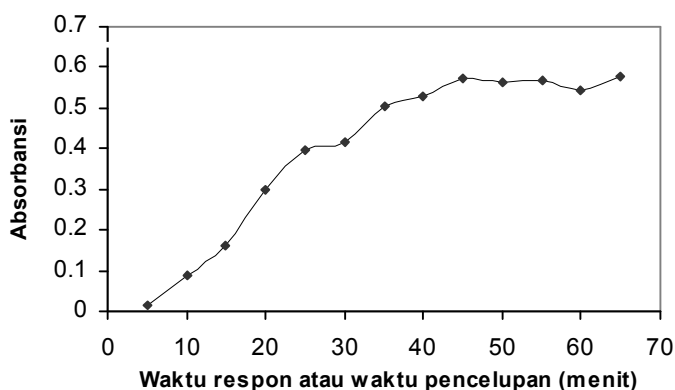
besar. Oleh karena itu perlu dilakukan optimasi mengenai ketebalan membran ini. Dalam praktiknya, pengukuran ketebalan membran ini sangat sulit, karena lapisannya yang sangat tipis, untuk itu digunakan variabel lain yang secara langsung mempengaruhi ketebalan membran, yaitu volume larutan membran.

Pada komposisi membran yang sama, semakin banyak volume larutan membran, akan dihasilkan membran yang lebih tebal. Volume membran berpengaruh juga terhadap jumlah pereaksi diazotisasi-kopling 4-nitroanilin dan 1-aminonafalen. Jumlah pereaksi yang kurang atau dalam jumlah sangat berlebih dapat menyebabkan kesalahan analisis. Untuk tujuan optimasi, dalam penelitian ini digunakan volume larutan membran yang bervariasi, yaitu: 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, dan 100 μL pada lembaran mika berlubang diameter 0,5 cm. Membran yang dihasilkan, digunakan untuk tujuan optimasi dengan jalan dicelupkan dalam larutan mengandung nitrit konsentrasi tertentu dengan lama waktu yang sama. Pada Tabel 1 disajikan absorbansi terukur untuk berbagai volume membran.

Volume larutan membran yang terlalu sedikit (30 μL), membentuk membran sangat tipis, sehingga masih mudah robek. Volume larutan yang terlalu besar (70, 80, 90, dan 100 μL) masih memberikan sisa pereaksi yang berlimpah, dan membentuk membran yang tebal dan kelihatan kurang transparan, sehingga jika terlalu dapat menyebabkan penyimpangan hukum Lambert-Beer.

Respon dan Waktu Respon Membran Optik

Waktu respon adalah waktu yang dibutuhkan mulai membran dicelupkan ke dalam larutan mengandung nitrit sampai waktu tertentu, sehingga dihasilkan absorbansi yang relatif konstan. Pada

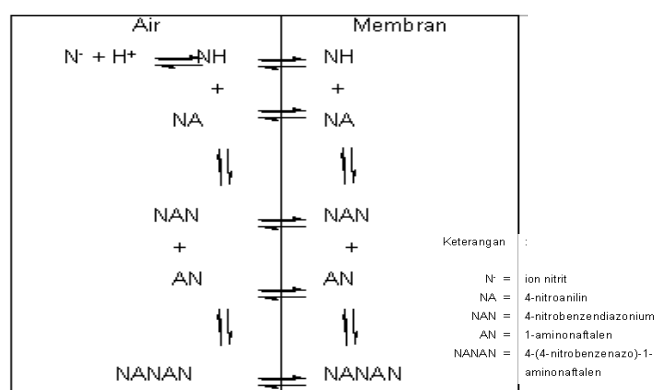


Gambar 3 Hubungan waktu respon membran dengan absorbansi terukur pada konsentrasi nitrit 0,1 mg/L N-NO_2^- .

Gambar 3 disajikan waktu respon membran dan absorbansi terukur pada konsentrasi nitrit 0,1 mg/L N-NO_2^- .

Dari Gambar 3 diketahui bahwa waktu respon cukup lama, yaitu sekitar 45 menit. Hal ini disebabkan karena reaksi diazotisasi-kopling hanya terjadi pada permukaan membran yang berbeda fasa, yaitu fasa air dan fasa membran tanpa adanya pengadukan. Dalam penelitian ini masih dijumpai terjadinya kebocoran membran, yang ditandai dengan pembentukan warna pada air di sekitar membran. Pada kondisi seperti ini untuk mempercepat waktu respon dengan jalan pengadukan atau penggojokan akan menyebabkan kesalahan analisis. Dengan dilakukan penggojokan atau pengadukan, akan mempercepat distribusi analit mendekati permukaan membran, tetapi sebaliknya akan menjauhkan senyawa yang terbentuk dari permukaan membran, sehingga warna yang terbentuk tidak dapat terserap ke dalam membran. Mengingat hal tersebut, maka dalam penelitian ini membran hanya dibiarkan dalam keadaan tercelup sampai batas waktu respon yang cukup, yaitu sekitar 45 menit.

Pada Gambar 4, disajikan model yang dapat menjelaskan kemungkinan terjadinya reaksi diazotisasi-kopling pada permukaan membran tersebut, yaitu: (1) Sebagian nitrit dalam bentuk asam nitrit (HNO_2) masuk ke dalam membran, dan terjadi reaksi diazotisasi-kopling di dalam membran, (2) terjadi reaksi diazotisasi pada permukaan membran, senyawa azo yang terbentuk masuk ke dalam membran, dan terjadi reaksi kopling di dalam membran, dan (3) terjadi reaksi diazotisasi-kopling di permukaan membran, senyawa 4-(4-nitrobenzenazo)-1-aminonafalen yang terbentuk masuk ke dalam membran, dan ini merupakan kemungkinan yang paling besar.



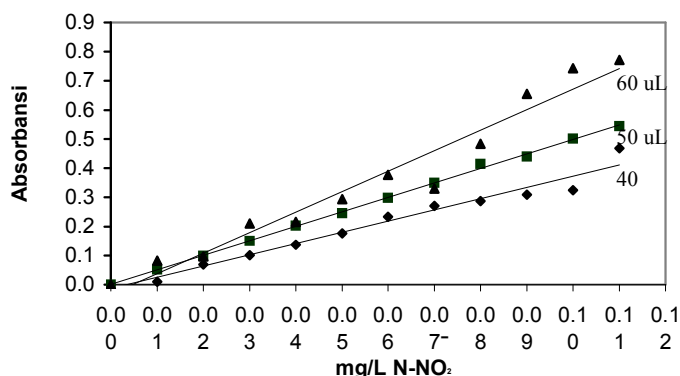
Gambar 4 Model kemungkinan terjadinya reaksi diazotisasi-kopling pada permukaan membran

Kurva Standar dan Kinerja Metode Membran Optik

Kurva standar sangat diperlukan dalam analisis secara spektrofotometri. Berdasarkan kurva standar, dapat ditentukan beberapa parameter analitik yang menunjukkan kinerja metode tersebut. Berdasarkan kurva standar pula, dapat ditentukan konsentrasi analit dalam suatu sampel.

Dalam penelitian ini, kurva standar dibuat dalam tiga variasi volume membran, yaitu 40 μL , 50 μL , dan 60 μL . Konsentrasi nitrit dibuat antara 0,00-0,11 mg/L N-NO_2^- , dengan selisih 0,01 mg/L. Masing-masing dilakukan pengulangan sebanyak lima kali. Kurva standar kalibrasi nitrit metode membran optik dapat dilihat pada Gambar 5.

Secara deskriptif, kurva standar membran 50 μL memiliki kinerja yang paling baik di antara tiga variasi membran. Kurva standar membran 40 μL cukup baik untuk konsentrasi nitrit sampai 0,08 mg/L N-NO_2^- . Kurva standar membran 60 μL memiliki simpangan yang cukup besar. Ada kecenderungan sensitivitas semakin baik dengan volume membran yang makin besar, tetapi kenaikannya sangat variatif dan tidak linier. Secara analitik, kinerja metode membran optik disajikan pada Tabel 2.



Gambar 5 Kurva standar nitrit metode membran optik pada membran 40 μL , 50 μL , dan 60 μL

Penentuan Nitrit Metode Membran Optik secara Visual

Penentuan nitrit dengan metode ini pada dasarnya sama dengan metode membran optik secara spektrofotometri, hanya saja pada metode ini pengamatannya dilakukan secara visual, yaitu menggunakan indera penglihatan secara langsung. Indera penglihatan mampu membedakan warna dan intensitas warna karena absorpsi cahaya panjang gelombang tertentu oleh suatu zat [6]. Warna yang ditimbulkan oleh kesan mata bukan warna yang diserap oleh zat tersebut, melainkan warna yang dipantulkan. Senyawa 4-(4-nitrobenzenazo)-1-aminonaftalen pada membran PVC-DOS menyerap cahaya panjang gelombang 525 nm, yaitu warna hijau dari spektrum tampak. Jadi, senyawa 4-(4-nitrobenzenazo)-1-aminonaftalen menyerap cahaya hijau dan memantulkan cahaya dari panjang gelombang yang lain. Warna yang ditimbulkan oleh kesan mata adalah warna komplementer dari warna hijau, yaitu warna merah ungu.

Analisis dengan pengamatan warna secara visual dilakukan dalam penelitian ini dimaksudkan untuk memberikan kemudahan bagi orang awam untuk melakukan analisis nitrit dengan membran optik. Pengamatan menggunakan spektrofotometer dimungkinkan bagi yang memiliki peralatan dan memerlukan keahlian khusus dalam penggunaan dan perawatannya, selain itu harganya juga mahal. Bagi orang awam, penentuan nitrit dengan metode membran optik yang pengamatannya dilakukan secara visual memiliki banyak keuntungan, karena tidak memerlukan peralatan, tidak memerlukan keahlian khusus, mudah dilakukan, dan dapat diabaikan kesalahan pengukuran karena penggunaan peralatan.

Pada metode ini diperlukan suatu deretan standar warna sebagai pembandingan. Sebagaimana yang telah dipelajari, bahwa membran yang memiliki kinerja yang cukup baik adalah membran 50 μL , oleh karena itu pada metode pengamatan secara visual ini digunakan membran dari bahan larutan membran sebanyak 50 μL untuk setiap membrannya. Standar warna dibuat dalam

Tabel 2 Kinerja metode membran optik untuk penentuan nitrit secara spektrofotometri

Parameter	Membran 40 μL	Membran 50 μL	Membran 60 μL
Persamaan regresi	$Y=3,862X-0,014$	$Y=4,981X+0,001$	$Y=7,044X-0,032$
Koefisien korelasi (r)	0,9835	0,9995	0,9766
Koefisien determinasi (r^2)	0,9673	0,9990	0,9538
Standar deviasi	0,0268	0,0059	0,0586
Slope (m) pada α 0,05 = Sensitivitas (unit abs/ mg/L N-NO_2^-)	$3,862 \pm 0,500$	$4,981 \pm 0,110$	$7,044 \pm 1,093$
Intersep (b) pada α 0,05	$(-0,014) \pm 0,033$	$0,001 \pm 0,007$	$(-0,032) \pm 0,071$
Limit deteksi (mg/L N-NO_2^-)	0,025	0,004	0,025

konsentrasi yang bertingkat, sehingga mudah dibedakan dengan penglihatan secara visual. Berdasarkan uji *threshold*, konsentrasi nitrit terendah yang masih dapat dideteksi dengan pengamatan visual (*absolute threshold*) dengan cara ini adalah 0,02 mg/L N-NO₂⁻, dan konsentrasi tertinggi 0,6 mg/L N-NO₂⁻. Oleh karenanya untuk penentuan nitrit dengan membran optik secara visual, standar warna dibuat pada kisaran konsentrasi 0,02 – 0,6 mg/L N-NO₂⁻. Perubahan konsentrasi nitrit yang masih dapat dibedakan dengan penglihatan visual (*difference threshold*) minimal 0,02 mg/L N-NO₂⁻.

Prospek Membran Optik

Metode membran optik belum banyak dikembangkan untuk penentuan suatu zat, sehingga masih terbuka peluang untuk mengembangkan lebih lanjut. Metode ini cukup praktis dan mudah dilakukan, sehingga dapat dilakukan oleh orang awam sekalipun. Metode ini dapat dikembangkan dengan menggunakan sistem aliran (flow) yang pembacaannya dapat dilakukan secara spektrofotometri, fluorometri, maupun reflektansi. Dapat juga dikembangkan untuk penentuan zat lain (selain nitrit) dengan memperbaiki presisi dan waktu respon.

KESIMPULAN

Membran polimer cair berdasarkan pembentukan senyawa 4-(4-nitrobenzenazo)-1-

aminonaftalen dapat digunakan sebagai membran optik untuk penentuan nitrit. Metode ini memiliki batas deteksi 0,004 mg/L N-NO₂⁻, konsentrasi linier 0,0-0,117 mg/L N-NO₂⁻, sensitivitas 4.981 ± 0.110 unit absorbansi/ mg/L N-NO₂⁻ dengan menggunakan panjang gelombang maksimum 525 nm, lama perendaman membran 45 menit. Metode ini secara spektrofotometri baik digunakan untuk penentuan nitrit konsentrasi 0,01-0,11 mg/L N-NO₂⁻, sedangkan untuk cara visual baik digunakan pada konsentrasi 0,02-0,60 mg/L N-NO₂⁻.

DAFTAR PUSTAKA

1. Hage, D.S, Paddyay, A.C., Wolfe, A.C., Grundman, J. and Bkelter, P., 1998, *J. Chem. Ed.*, 75, 12.
2. Sawyer, C.N. and McCarty, P.L., 1978, *Chemistry for Environmental Engineering – Third Edition*. Mc Graw – Hill Book Company, New York
3. Christie, R.M., 2001, *Colour Chemistry*, Royal Society of Chemistry. Cambridge
4. Yu, A., and Zolotov, Z., 1997, *Macrocyclic Compound in Analytical Chemistry*. Chemical Analysis Series Vol 143, John Wiley & Sons Inc, New York
5. Simon, D., dan Bruce, G., 2000, *Foundations of Spectroscopy*, Oxford University Press Inc., New York
6. Fessenden, R.J. dan Fessenden, J.S., 1986, *Kimia Organik Edisi Ketiga*, Alih bahasa Pudjaatmaka A.H., Erlangga, Jakarta