

Metode Pervaporator-Flow Injection (PV-FI) untuk Penentuan Nitrogen dalam Sampel Pupuk Secara In-Line

H. Sulistyarti¹, R. Sugiarto, S.P. Sakti¹, E. Sulisty², Atikah¹, A. Wiryawan¹

¹Fakultas MIPA; ²Fakultas Teknik
Universitas Brawijaya; Jl. Veteran 1 Malang 65145; Telp/Fax.0341-575835
e-mail : sulistyarti@yahoo.com, hermin@ub.ac.id

Abstrak

Dalam melakukan analisis bahan padat hampir selalu diperlukan penanganan sampel awal yang seringkali melibatkan proses destruksi, destilasi atau ekstraksi yang banyak menyita waktu, tenaga, dan bahan kimia. Oleh karena itu terwujudnya metode analisis yang memungkinkan analisis bahan padat secara inline sangatlah dinantikan untuk efisiensi ketiga hal tersebut. Pada penelitian ini, metode *Pervaporator-Flow Injection (PV-FI)* dioptimasi untuk penentuan nitrogen dalam sampel padat pupuk. Parameter yang diamati meliputi variabel kimiawi dan operasional, yaitu lama perendaman sampel dalam NaOH, konsentrasi NaOH, dan lama pemanasan. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pemanasan sangat berpengaruh terhadap perolehan kembali nitrogen dari 60,54 % hingga 87,31 %. Kondisi optimum yang telah dicapai adalah lama perendaman 5 menit dan konsentrasi NaOH 10 % dengan ketepatan 87,31±0,98 % dan ketelitian 98,88 % serta limit deteksi sebesar 0,228 µg.

Kata kunci: Sampel padat, nitrogen, pervaporator, on-line, flow injection.

Abstract

The pervaporator-flow injection (PV-FI) method has been optimized for the determination of nitrogen in solid sample of fertilizer in order to solve the sample pretreatment problems related to solid sample analysis. The sample pretreatment usually involve destruction and distillation process which is laborious and consumes lots of time and chemicals. The method was optimized to the chemical and operational conditions involving length time of digestion in NaOH, concentration of NaOH, and length time of heating. The results showed that nitrogen recovery increased by heating from 60.54 % to 87.31% and under the obtained optimum conditions, the method gave result to the accuracy of 87.31 ± 0.98 %, precision of 98.88 % and detection limit of 0.228 µg.

Keywords : solid sample, nitrogen, pervaporator, in-line, flow injection.

1. PENDAHULUAN

Pada abad modern ini kebutuhan tentang tersedianya metode analisis yang cepat, akurat dan efisien sangatlah diperlukan. Berbagai metode analisis sudah berhasil diotomatiskan, namun hanya terbatas untuk sampel cair atau gas. Sampel padat masih harus di'*digest*' dalam waktu yang cukup lama dahulu sebelum dilakukan analisis, sehingga sangat tidak efisien dalam hal waktu analisis dan bahan kimia yang digunakan. Untuk itu kehadiran peralatan yang mampu men'*digest*' sampel padat secara in-line sangatlah diperlukan untuk mengatasi hal tersebut.

Dasar analisis sistem on-line adalah Teknik Injeksi Alir (*Flow Injection Analysis*,

FIA). Yang mulai diperkenalkan pada tahun tujuh puluhan dan telah diaplikasikan untuk analisis beranekaragam sampel, baik itu sampel pertanian, obat-obatan, maupun sampel lingkungan. Sistem FIA ini sangat fleksibel karena dapat secara mudah digabungkan dengan bermacam-macam teknik-teknik pemisahan, seperti sell difusi gas [1-3] dan pervaporator [4], dan berbagai macam detektor, seperti spektrofotometer dan detektor elektrokimia.

Pervaporator (PV) merupakan teknik gabungan antara proses penguapan dan difusi gas secara kontinyu dalam modul tunggal yang baru digunakan secara ekstensif oleh Luque de Castro di atas tahun sembilanpuluhan [4]. Bersama Luque de Castro, Sulistyarti [5] telah

mengembangkan teknik PV-FI dengan pervaporator tanpa aksesoris untuk mengatasi gangguan sulfida berdasarkan reaksi pengendapan pada analisis sampel sianida cair secara in-line. Teknik PV-FI ini bahkan sudah mulai diterapkan untuk menganalisis ammonia dalam sigaret dengan menggunakan bantuan energy ultra sonik beberapa analit meliputi asetaldehida [6], merkuri [7], dan trimetilamin [8] dan ammonia [9] pada sampel padat dengan melibatkan aksesoris pemanas, gelombang mikro dan ultrasonik pada donor.

Nitrogen merupakan unsur hara utama bagi pertumbuhan tanaman sebab merupakan penyusun bagi semua protein dan asam nukleat. Pada umumnya nitrogen diambil oleh tanaman dalam bentuk ammonium (NH_4^+) dan nitrat (NO_3^-). Nitrogen dapat diperoleh dari pupuk tunggal, seperti ZA atau urea yang hanya mengandung satu unsur saja yaitu nitrogen, atau pupuk majemuk NPK yang mengandung nitrogen, fosfor dan kalium.

Mengingat pentingnya pupuk bagi kehidupan para petani, maka banyak pabrik yang memproduksi pupuk di berbagai daerah di Indonesia, yang terkadang tidak memperhatikan kualitas dari pupuk itu sendiri. Dengan demikian tuntutan dalam pengujian kualitas pupuk sangat diperlukan untuk menghindari beredarnya pupuk palsu yang merugikan petani, sehingga pertumbuhan tanaman budidaya bisa terjamin. Metode standar untuk penentuan nitrogen sangatlah tidak efisien karena melibatkan proses destruksi dan destilasi yang memakan waktu lama dan memerlukan bahan kimia yang cukup banyak. Oleh karena itu, diperlukan metode yang efisien melalui penggabungan pervaporator ke dalam teknik injeksi alir (PV-FI) dimana destruksi dan destilasi dilakukan dalam satu tahap, karena dalam pervaporator dilengkapi aksesoris pemanas yang berfungsi sebagai pengganti proses destruksi dan destilasi.

2. METODE PENELITIAN

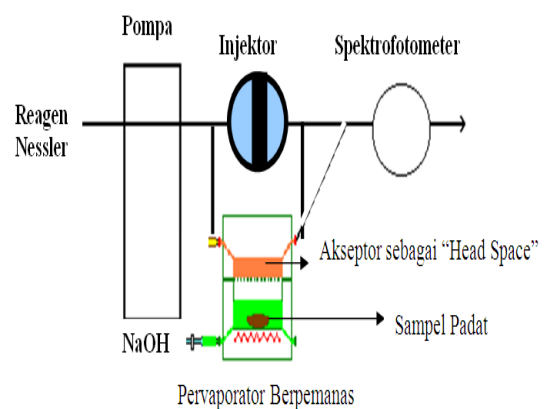
Bahan dan Alat

Sampel padat yang digunakan adalah sampel pupuk ZA yang beredar di pasaran. Bahan-bahan kimia yang digunakan dalam derajat kemurnian pro analisis yaitu: H_2SO_4 , HgI_2 , KI , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaOH dan akuades.

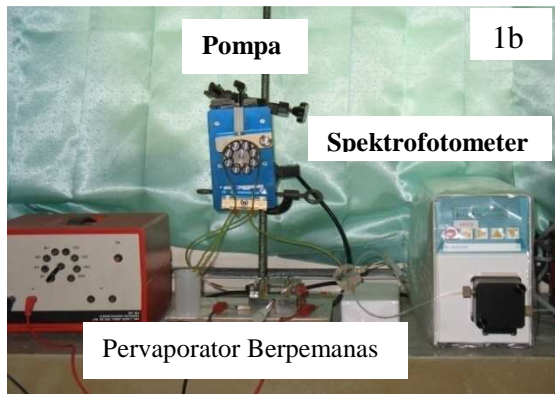
Peralatan yang diperlukan untuk sistem alir (Gambar 1a-1b): pompa peristaltik, pervaporator berpemanas hasil rancangan peneliti, pipa kapiler, pipa silikon dan aksesorisnya, detektor alir spektrofotometri UV-VIS (Knauer), neraca analitik, pH-meter, alat-alat gelas, pompa, dan injektor. Peralatan untuk uji validasi: seperangkat alat mikrodestilasi yang dilengkapi dengan pompa vakum.

Pengaruh lama perendaman tanpa pemanasan

Mengingat sampel pupuk biasanya kadar N-amonia tinggi, sedangkan metode Nessler memiliki linieritas pada konsentrasi rendah, maka sampel pupuk perlu diencerkan. Sampel pupuk ZA ditambah NaCl secukupnya digerus halus dan homogen supaya absorbansi yang diperoleh masuk dalam *range* linieritasnya. Hasil preparasi ditimbang secara kuantitatif sekitar 0,01 g dimasukkan ke dalam donor, kemudian ditutup dan ke dalamnya diinjeksikan NaOH 30 %, kemudian direndam selama 1, 5, 10, 15 dan 20 menit tanpa pemanasan, posisi *injector* "load". Gas NH_3 yang dihasilkan ditangkap oleh reagen Nessler pada aliran akseptor dan *injector* diposisikan "inject" untuk diukur absorbansinya pada detektor UV-Vis alir pada 423 nm.



Gambar 1a. Diagram Sistem PV-FI



Gambar 1b: Susunan Sistem PV-FI

Pengaruh lama perendaman dengan Pemanasan

Sampel pupuk ZA diperlakukan sama seperti pada 2.1.1, tetapi perendaman disertai dengan pemanasan, kemudian diinjeksikan dan diukur absorbansinya pada detektor UV-Vis alir pada 423 nm.

Pengaruh konsentrasi NaOH tanpa pemanasan

Sampel pupuk ZA diperlakukan sama seperti pada 2.1.1 dengan lama perendaman optimum, tetapi konsentrasi NaOH dibuat bervariasi yaitu 1%, 10%, 20%, 30% dan 50%, kemudian diinjeksikan dan diukur absorbansinya pada detektor UV-Vis alir pada 423 nm.

Pengaruh konsentrasi NaOH dengan pemanasan

Sampel pupuk ZA sebanyak 0,0100 g diperlakukan sama seperti pada 2.1.2 dengan lama perendaman optimum, tetapi dibuat bervariasi yaitu 1%, 10%, 20%, 30% dan 50%, kemudian diinjeksikan dan diukur absorbansinya pada detektor UV-Vis alir pada 423 nm.

Pembuatan kurva standar nitrogen tanpa pemanasan

Serangkaian larutan standar mengandung nitrogen dari $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ dengan konsentrasi 1, 2, 3, 4 dan 5, masing-masing dipipet sebanyak 0, 5 mL dan dimasukkan dalam donor, kemudian ditutup dan ke dalamnya diinjeksikan NaOH optimum dan

direndam pada waktu perendaman optimum tanpa pemanasan. Gas NH_3 yang dihasilkan ditangkap oleh reagen Nessler, kemudian diinjeksikan dan dilihat absorbansinya pada detektor UV-Vis alir pada 423 nm.

Pembuatan kurva standar nitrogen dengan pemanasan

Serangkaian larutan standar mengandung nitrogen dari $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ dengan konsentrasi 1, 2, 3, 4 dan 5 ppm diperlakukan seperti 2.1.5 tetapi disertai dengan pemanasan optimum.

Uji Validitas Metode PV-FI

Uji validitas dilakukan dengan cara membandingkan hasil analisis dari metode PV-FI dengan metode standar mikrodestilasi.

Penentuan nitrogen dalam sampel pupuk menggunakan metode standar mikrodistilasi.

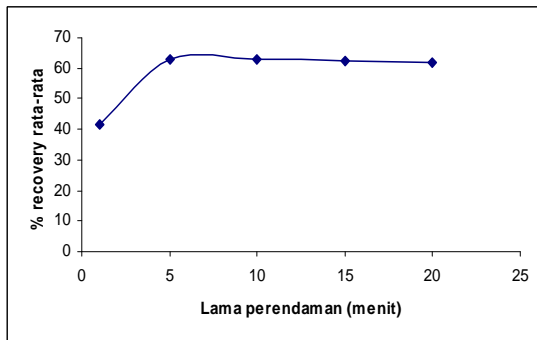
Sampel pupuk ZA ditimbang secara kuantitatif sekitar 0,01 g dimasukkan dalam labu distilasi ditambah NaOH 30 %, kemudian dipanaskan selama 30 menit. gas NH_3 yang dihasilkan ditampung oleh H_2SO_4 0, 1 M. Larutan $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ yang dihasilkan dimasukkan ke dalam labu ukur 25 mL dan ditandabatkan. Larutan hasil pengenceran diambil sebanyak 5 mL dan ditambah 5 mL pereaksi Nessler, dimasukkan ke dalam labu ukur 25 mL dan ditandabatkan, kemudian diukur absorbansinya pada panjang gelombang maksimum dengan detektor UV-Vis alir. Dilakukan triplo. Metode analisis ini perlu dilakukan blanko, pengerjaannya seperti pada sampel, tetapi sampelnya diganti akuades.

Penentuan nitrogen dalam sampel pupuk menggunakan sistem PV-FI. Dilakukan menggunakan kondisi optimum hasil percobaan 2.1.1-2.1.6. Sampel pupuk ZA yang telah dipreparasi ditimbang sebanyak 0,01 g dimasukkan ke dalam donor, kemudian ditutup dan ke dalamnya diinjeksikan NaOH 10 %, kemudian direndam selama 5 menit dengan pemanasan. Gas NH_3 yang dihasilkan ditangkap oleh reagen Nessler pada aliran akseptor, dan dilihat absorbansinya pada detektor UV-Vis alir dengan panjang gelombang 423 nm.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

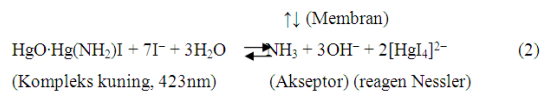
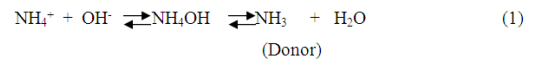
Pengaruh lama perendaman tanpa pemanasan

Pada penentuan lama perendaman optimum tanpa pemanasan ini ditujukan untuk mengetahui banyaknya gas NH₃ yang dihasilkan dari perendaman garam padat amonium dengan NaOH 30 % yang kemudian berdifusi melalui membran PTFE dari donor menuju akseptor. Lama perendaman juga akan memberikan kesempatan kepada gas NH₃ untuk bereaksi dengan reagen Nessler pada akseptor secara maksimal. Penelitian ini dilakukan dengan menggunakan 5 variasi lama perendaman. Penentuan lama perendaman optimum ini ditentukan dengan membandingkan % N recovery yang diperoleh pada tiap lama perendaman yang divariasikan.



Gambar 2: Pengaruh lama perendaman tanpa pemanasan

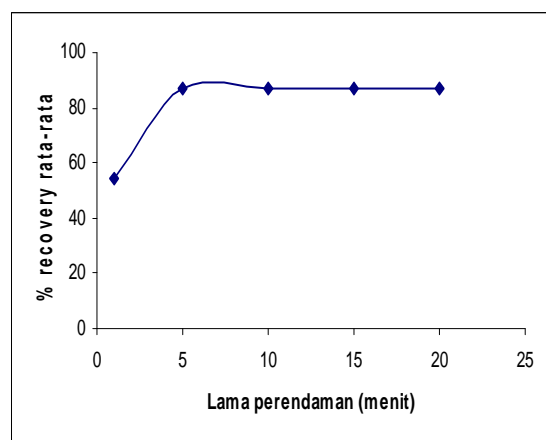
Penentuan lama perendaman optimum tanpa pemanasan terhadap % N recovery ditunjukkan pada Gambar 2. Secara teoritis, semakin lamanya waktu perendaman maka reaksi garam amonium dengan NaOH (Reaksi 1) makin sempurna dan gas NH₃ yang terbentuk pada bejana donor dan berdifusi melalui membran PTFE menuju bejana akseptor akan semakin banyak. Semakin banyak gas NH₃ bereaksi dengan reagen Nessler pada akseptor maka semakin banyak kompleks berwarna kuning dari HgO·Hg(NH₂)I (Reaksi 2), dan semakin tinggi absorbansinya yang menunjukkan % N recovery. Hal ini dibuktikan dengan hasil yang diperoleh bahwa % N recovery meningkat dengan semakin lamanya waktu perendaman hingga 5 menit, dengan % N optimum 62,53 %.



Perendaman yang lebih lama dari 5 menit tidak secara signifikan merubah % N recovery karena gas NH₃ yang berada pada donor sudah berkesetimbangan difusi melalui membran dan berkesetimbangan melalui pembentukan kompleks kuning HgO·Hg(NH₂)I. Oleh karena itu, pemakaian waktu perendaman 5 menit dipilih sebagai kondisi optimum dalam penelitian ini.

Pengaruh lama perendaman dengan pemanasan

Penentuan lama perendaman optimum dengan pemanasan ini ditujukan untuk membandingkan % N recovery yang diperoleh antara lama perendaman tanpa pemanasan dan dengan pemanasan. Penentuan lama perendaman optimum dengan pemanasan terhadap % N recovery ditunjukkan pada Gambar 3. Seperti hasil pada 3.1., semakin lamanya waktu perendaman maka gas NH₃ yang dihasilkan akan semakin banyak, selain itu, dengan pemanasan maka gas NH₃ menjadi lebih cepat menguap dan kesetimbangan akan bergeser untuk mengubah ion amonium menjadi NH₄OH, dan NH₄OH menjadi gas NH₃, sehingga gas NH₃ yang berdifusi melalui membran semakin banyak (kecepatan difusi meningkat) dan kompleks HgO·Hg(NH₂)I yang terbentuk makin banyak pula.

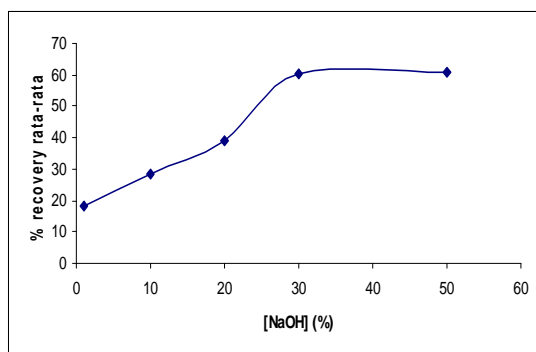


Gambar 3: Pengaruh lama perendaman dengan pemanasan

Hasil penelitian (Gambar 3) menunjukkan bahwa profil lama perendaman dengan pemanasan mirip dengan yang tanpa pemanasan (Gambar 2), yaitu menunjukkan optimum pada lama perendaman 5 menit, namun, dengan pemanasan menunjukkan % N recovery meningkat dari 62,53 % menjadi 87,38 %. Penambahan waktu yang lebih lama tidak merubah nilai % N recovery, dan pemakaian waktu perendaman selama 5 menit dipilih sebagai kondisi optimum dalam penelitian ini.

Pengaruh konsentrasi NaOH tanpa pemanasan

Pada penentuan konsentrasi NaOH optimum ini bertujuan untuk memperoleh konversi sempurna ion NH_4^{4+} menjadi molekul gas NH_3 pada donor. Penentuan konsentrasi NaOH optimum ini dilakukan dengan mengamati % N recovery yang diperoleh pada berbagai konsentrasi NaOH. Secara teoritis dengan semakin meningkatnya konsentrasi NaOH maka proses pengubahan ion NH_4^{4+} menjadi molekul gas NH_3 akan berlangsung lebih sempurna. Penentuan pengaruh konsentrasi NaOH terhadap % N recovery ditunjukkan pada Gambar 4, dimana % N recovery meningkat dengan bertambahnya konsentrasi NaOH hingga 30 %, dengan % N optimum 60,50 %.



Gambar 4: Pengaruh konsentrasi NaOH tanpa pemanasan

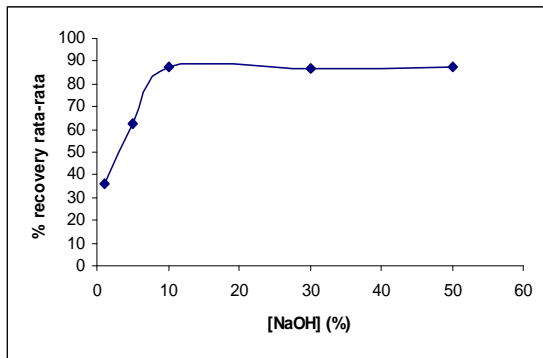
Penambahan konsentrasi NaOH yang lebih tinggi tidak mengubah % N recovery secara signifikan (60,50 %) karena jumlah NH_3 yang dihasilkan pada donor (Reaksi 1) dan bereaksi dengan pereaksi Nessler sudah mencapai kesetimbangan (Reaksi 2). Berdasarkan reaksi di atas adanya penambahan OH^- akan menyebabkan kesetimbangan bergeser ke

kanan sehingga ketika reaksi bergeser ke arah kanan (produk), hal ini ditandai dengan % N yang diperoleh semakin meningkat. Kenaikan konsentrasi NaOH akan mendorong semakin banyaknya ion NH_4^+ yang dikonversi menjadi amoniak yang berdifusi melalui membran menuju akseptor (kesetimbangan difusi), dan bereaksi dengan reagen Nessler membentuk senyawa kompleks berwarna kuning yang menyerap panjang gelombang 423 nm. Proses ini akan berlangsung terus hingga bereaksi sempurna dengan reagen Nessler yang berada pada akseptor dan jumlah kompleks yang terbentuk maksimal (pada kesetimbangan). Penambahan konsentrasi NaOH lebih lanjut tidak lagi meningkatkan jumlah amoniak yang dihasilkan secara signifikan dan konsentrasi NaOH 30 % dipilih sebagai kondisi optimum dalam penelitian ini.

Pengaruh konsentrasi NaOH dengan pemanasan

Penentuan konsentrasi NaOH optimum dengan pemanasan ini ditujukan untuk membandingkan % N recovery yang diperoleh pada tiap konsentrasi NaOH yang divariasikan dan antara konsentrasi NaOH tanpa pemanasan dan dengan pemanasan.

Pengaruh konsentrasi NaOH dengan pemanasan terhadap % N recovery ditunjukkan pada Gambar 5, dimana % N recovery meningkat hingga konsentrasi NaOH 10 %. Penambahan konsentrasi yang lebih tinggi tidak merubah secara signifikan nilai % N recovery (87,57) karena jumlah NH_3 yang dihasilkan dan bereaksi dengan reagen Nessler pada akseptor sudah mencapai kesetimbangan. Jika dibandingkan dengan hasil yang diperoleh pada konsentrasi NaOH optimum tanpa pemanasan, tampak bahwa dengan pemanasan maka energi yang dimiliki untuk mengkonversi molekul NH_4OH menjadi NH_3 lebih besar sehingga dengan konsentrasi NaOH 10 % sudah mampu untuk mengkonversi semua ion NH_4^+ menjadi molekul gas NH_3 .

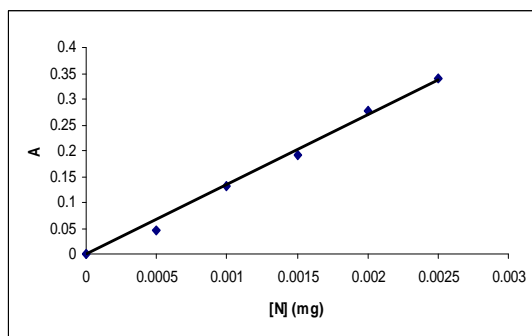


Gambar 5. Pengaruh konsentrasi NaOH dengan pemanasan

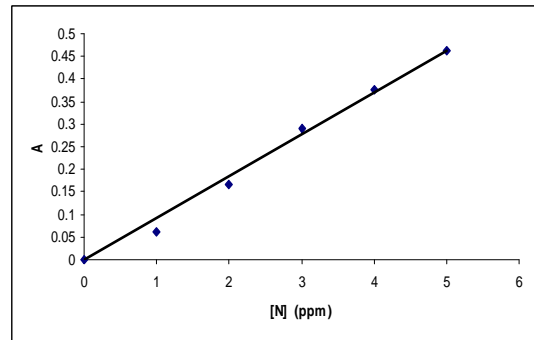
Dari uji statistik diperoleh F hitung lebih besar dari pada F tabel. Hal ini menunjukkan adanya perbedaan yang sangat nyata pada penggunaan konsentrasi NaOH 1-10 % sedangkan pada konsentrasi NaOH 10-50 % menunjukkan tidak ada perbedaan diantara hasil pengukuran. Dari uji BNT (pada $\alpha = 1\%$ memberikan nilai BNT = 3,6010). uji BNT tersebut menunjukkan adanya perbedaan yang sangat nyata dan pemakaian konsentrasi NaOH 10 % dipilih sebagai kondisi optimum pada penelitian ini.

Kurva standar nitrogen metode PV-FI

Dalam penelitian ini kurva standar dibuat dari hubungan antara konsentrasi nitrogen terhadap absorbansi $I(NH_2)Hg_2O$, dimana konsentrasi nitrogen sebagai sumbu x dan absorbansi $I(NH_2)Hg_2O$ sebagai sumbu y dengan hasil ditunjukkan pada Gambar 6 dengan persamaan $y = 134,32x$ dengan $r = 0,9931$. Sedangkan kurva baku dengan pemanasan terlihat pada Gambar 7, dimana persamaan regresi linier kurva standar nitrogen adalah $y = 171,67x$ dengan $r = 0,9903$.



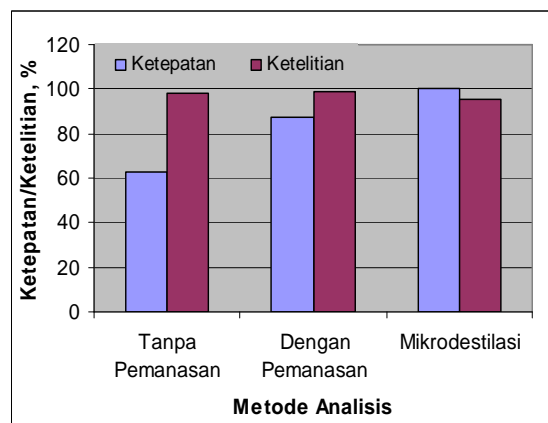
Gambar 6. Kurva standar nitrogen metode PV-FI tanpa pemanasan (Kondisi: lama perendaman 5 menit dan konsentrasi NaOH 30 %)



Gambar 7. Kurva standar nitrogen menggunakan metode PV-FI dengan pemanasan (Kondisi: lama perendaman 5 menit dan konsentrasi NaOH 10 %)

Uji validitas metode PV-FI

Validitas metode PV-FI diuji dengan membandingkan kinerjanya dengan kinerja mikrodistilasi standar terhadap hasil analisis nitrogen dalam pupuk ZA melalui harga ketepatan, ketelitian dan limit deteksinya. Hasil penentuan ketepatan dan ketelitian dari hasil optimasi dengan metode PV-FI ditunjukkan pada Gambar 8, dimana ketepatan, ketelitian dan limit deteksinya berturut-turut adalah 60,54 %, 98,38 %, dan 0,43 ppm (tanpa pemanasan) dan 87,57 %, 98,88 %, dan 0,46 ppm (dengan pemanasan). Masih rendahnya recovery dari metode ini kemungkinan disebabkan oleh kurang kedapnya pervaporator, sehingga terjadi kehilangan amonia pada saat analisis dan kehilangan panas yang mengurangi efektifitas difusi gas.



Gambar 8. Ketepatan dan Ketelitian metode PV-FI dan Mikrodestilasi.

Dari hasil perhitungan ketepatan, ketelitian dan limit deteksi untuk kedua metode, dapat diketahui bahwa metode PV-FI dapat digunakan untuk penentuan nitrogen

dalam suatu sampel berbentuk amonium seperti pada pupuk ZA.

9. Caballo-Lo'pez, A., Luque de Castro, M.D., (2006) *Anal. Chem.*, 78, 2297-2301.

4. KESIMPULAN DAN SARAN

Metode PV-FI bisa digunakan sebagai model metode on-line sampel padat yang memberikan ketelitian yang tinggi (99 %) meskipun dengan ketepatan yang masih rendah (87 %), sehingga metode PV-FI memungkinkan untuk bisa ditingkatkan menjadi metode analisis on-line untuk nitrogen dalam pupuk, terutama dengan disain pervaporator berpemanas yang kedap, sehingga kehilangan amonia pada saat analisis bisa dihindari. Kondisi optimum yang diperoleh untuk penentuan nitrogen menggunakan metode PV-FI adalah: lama perendaman 5 menit dengan pemanasan dan konsentrasi NaOH 10 %.

UCAPAN TERIMAKASIH

Terimakasih kepada DP3M Dirjen Dikti yang telah membiayai penelitian ini melalui Proyek Hibah Bersaing, PT. Knauer Germany atas peminjaman detektor spektrofotometer alir, dan La Trobe University Australia untuk hibah detektor yang serupa (Knauer).

DAFTAR PUSTAKA

1. Sulistyarti, H., Cardwell, T.J., Kolev, S.D., *Anal.Chim. Acta*, 357 (1997) 103.
2. Almeida, M.I.G.S., Estelaa, J.M., Segundob, M.A., Cerdãa, V (2011) *Talanta*, 84, 1244–1252.
3. Sulistyarti, H. Sulisty, E., Wiryawan, W., Rumhayati, B., Pratiwi, D., (2003), *Jurnal Ilmu-Ilmu Teknik (Engineering)*, 15, 1, 57-64.
4. Luque de Castro, M.D., Papaefstathiou, I., (1998), *Trends. Anal. Chem.*, 17, 41.
5. Sulistyarti, H., Cardwell, T.J., Luque de Castro, M.D., Kolev, S.D., (1999), *Anal.Chim. Acta*, 390, 133.
6. Bryce, D.w., Izquierdo, A., Luque de Castro, M.D., (1996), *Anal. Chim. Acta*, 3247, 69.
7. Papaefstathiou, I., Bilitewski, U., Luque de Castro, M.D., (1997), *Anal. Chem.*, 357, 1168.
8. Garcia-Garrido, J.A., Luque de Castro, M.D., (1997), *Analyst*, 122, 352.