



Analisis Besi(III) dengan Tanin sebagai Agen Pengompleks Menggunakan Metode Pencitraan Digital

Pius D. Ola^{1*}, Efra R. Alinka¹, Reinner I. Lerrick¹

¹Program Studi Kimia, Fakultas Sains dan Teknik, Universitas Nusa Cendana, Kupang

*Corresponding author, email: pius_ola@staf.undana.ac.id

ABSTRACT

In this work, performance parameters of iron(III) analysis with tannins as complexing agents using digital imaging methods was evaluated, which was preceded by the determination of several optimum conditions for complex formation between tannin and Fe(III). This method was then applied to determine the concentration of Fe(III) in water real samples. Result show that the optimum pH was 3 and the stability time was in the ranges of 10 to 25 minutes. By comparing this method with the spectrophotometric method with KSCN as a complexing agent, it was found that these two methods were not significantly different in the term of accuracy but significantly different in the term of precision. When this method was applied to analyze of Fe(III) in the real sample water that was PDAM water and manganese processing waste water, the recovery was in the range of 80,98% to 90,79%.

Keywords: digital image, complexing agent, tannin, Fe(III).

ABSTRAK

Pada penelitian ini, dilakukan evaluasi parameter kinerja analisis besi(III) dengan tanin sebagai zat pengompleks menggunakan metode pencitraan digital, yang didahului dengan penentuan beberapa kondisi optimum untuk pembentukan kompleks antara tanin dan Fe(III). Metode ini kemudian diterapkan untuk menentukan konsentrasi Fe(III) dalam sampel air nyata. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pH optimum adalah pH 3 dan waktu stabilitas berada pada kisaran 10 sampai 25 menit. Dengan membandingkan metode ini dengan metode spektrofotometri dengan KSCN sebagai zat pengompleks, ditemukan bahwa kedua metode ini tidak berbeda nyata dalam hal akurasi tetapi berbeda nyata dalam hal presisi. Ketika metode ini diterapkan untuk menganalisis Fe(III) dalam sampel air nyata yaitu air PDAM dan air limbah pengolahan mangan, perolehan kembali berada pada kisaran 80,98% sampai 90,78%.

Kata kunci : digital image, pengompleks, tanin, Fe(III)

PENDAHULUAN

Dewasa ini perkembangan industri di dunia semakin pesat. Negara-negara di dunia bersaing untuk menciptakan produk baru, tidak terkecuali Indonesia. Lahirnya industri-industri ini tentunya memberikan keuntungan bagi Indonesia. Namun disatu sisi lahirnya industri dapat menyebabkan penurunan kualitas lingkungan. Salah satu bentuk penurunan kualitas lingkungan adalah meningkatnya konsentrasi bahan-bahan pencemar seperti logam berat. Logam berat bersifat toksik yang berbahaya bagi organisme meskipun dalam konsentrasi yang rendah baik ppm maupun ppb¹. Salah satu polutan yang sering dijumpai adalah besi(III). Seiring dengan berjalannya waktu cemaran logam ini dalam lingkungan semakin meningkat. Hal ini berkaitan dengan sifat logam berat yang sulit didegradasi, sehingga mudah terakumulasi di lingkungan dan keberadaannya sulit dihilangkan⁶. Berbagai metode diterapkan dalam analisis besi antara lain metode SSA, ICP dan juga Spektrofotometri UV-Vis. Akan tetapi metode-metode ini membutuhkan biaya yang mahal, *unportable*, dan dibutuhkan tenaga yang profesional dalam penggunaannya. Maka diperlukan metode analisis yang sederhana, hemat biaya, portabel, dan ramah lingkungan.

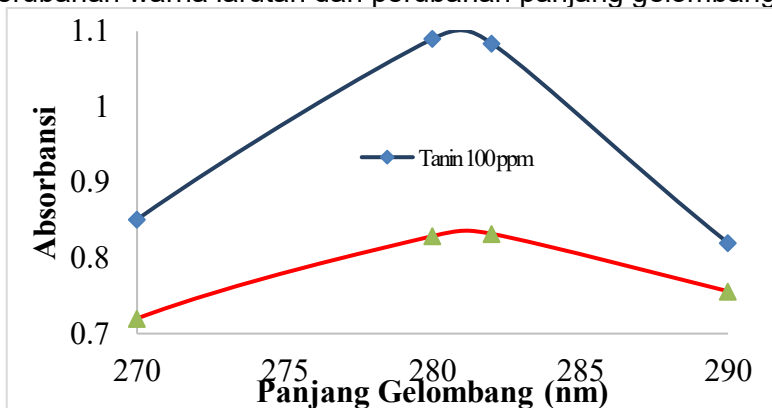
Metode analisis melalui pencitraan digital adalah sebuah metode sederhana dan hemat biaya karena dapat menggunakan *smartphone*, dan merupakan salah satu metode yang sementara ini terus dikembangkan. Metode ini pada analisisnya menggunakan data RGB (*Red, Green, Blue*) dari suatu sampel yang dianalisis. Pantulan cahaya suatu objek dibaca oleh *Charge Couple Detector* (CCD) pada kamera digital. Pantulan cahaya yang dihasilkan ini akan melewati filter *Red, Green*, dan *Blue* pada CCD¹. Penggunaan metode ini telah dilakukan oleh beberapa peneliti diantaranya Dinata *et al.* (2019) kelompok ini berhasil menganalisis ion merkuri(II) dengan indikator nanopartikel perak. Penelitian lain yang dilakukan Rusmawan *et al.* (2011) juga berhasil menggunakan citra digital untuk analisis besi(III) dalam sampel air sumur. Namun pada kedua penelitian ini memiliki kelemahan yaitu menggunakan alat *scanner* yang tentunya mahal serta tidak dapat diaplikasikan secara langsung di lapangan dan dalam penelitian ini menggunakan pengompleks KSCN yang merupakan reagen beracun. Maka dari itu dalam penelitian ini digunakan tanin sebagai pengompleks. Tanin merupakan salah satu senyawa yang berpotensi untuk membentuk kompleks dengan logam-logam berat, transisi, bahkan uranium⁴. Selain itu tanin juga mudah diperoleh dan terdapat diberbagai tumbuhan di Indonesia.

Penelitian ini bertujuan untuk menguji parameter kinerja analisis Fe(III) dengan menggunakan metode pencitraan digital dengan tanin sebagai pengompleks, serta untuk mengetahui kemampuan metode pencitraan digital dengan tanin sebagai pengompleks dalam menganalisis Fe(III) dalam sampel air dengan membandingkan metode ini dengan metode Spektrofotometri UV-Vis dengan KSCN sebagai pengompleks.

HASIL DAN PEMBAHASAN

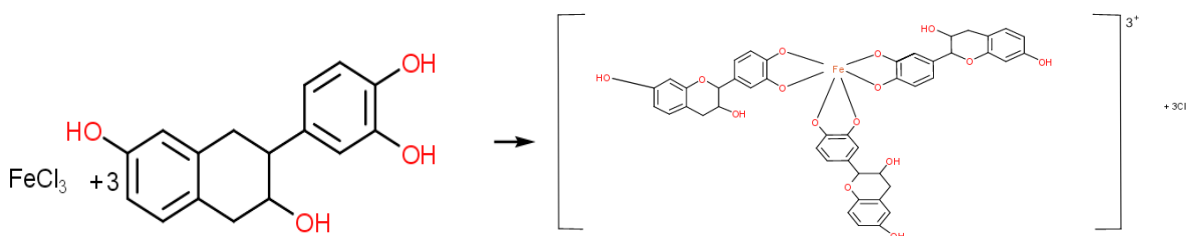
Preparasi Sampel

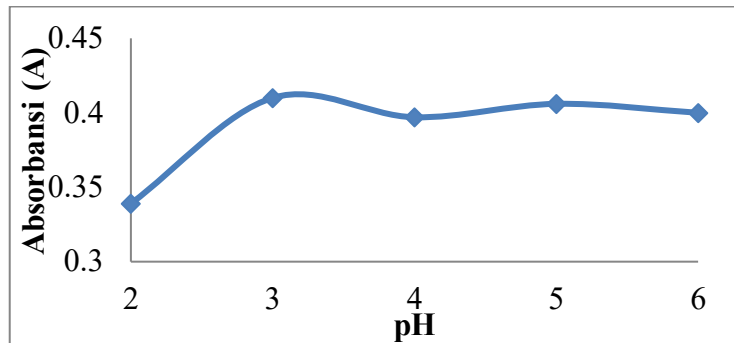
Spektra serapan digunakan untuk melihat apakah reaksi antara tanin dengan ion logam Fe(III) dapat membentuk suatu senyawa baru. Pembentukan kompleks tanin-Fe(III) dapat diamati melalui perubahan warna larutan dan perubahan panjang gelombang maksimum.



Gambar 1. Spektra Serapan Tanin dan Tanin-Fe(III)

Dari grafik pada Gambar 1 terlihat adanya pergeseran panjang gelombang yang mengindikasikan kemungkinan terikatnya Fe(III) oleh tanin. Larutan tanin dengan panjang gelombang 280 nm ketika dicampur dengan Fe(III) terjadi pergeseran panjang gelombang menjadi 282 nm. Adapun perkiraan reaksi yang terbentuk disajikan pada Gambar 2.

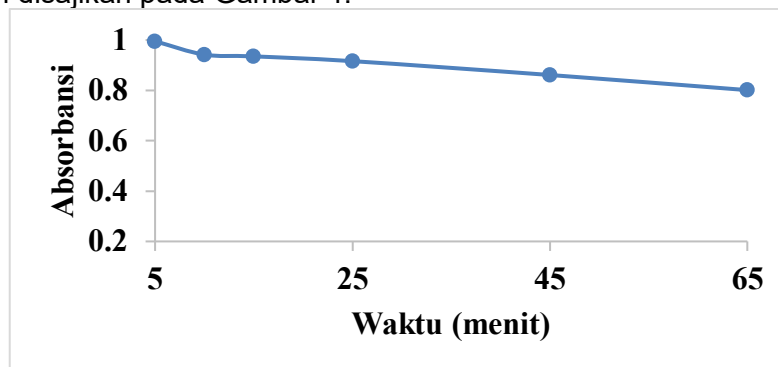


Gambar 2. Perkiraan Reaksi Tanin dengan FeCl_3 **Kondisi Optimum**

Gambar 3. Pengaruh pH terhadap Absorbansi

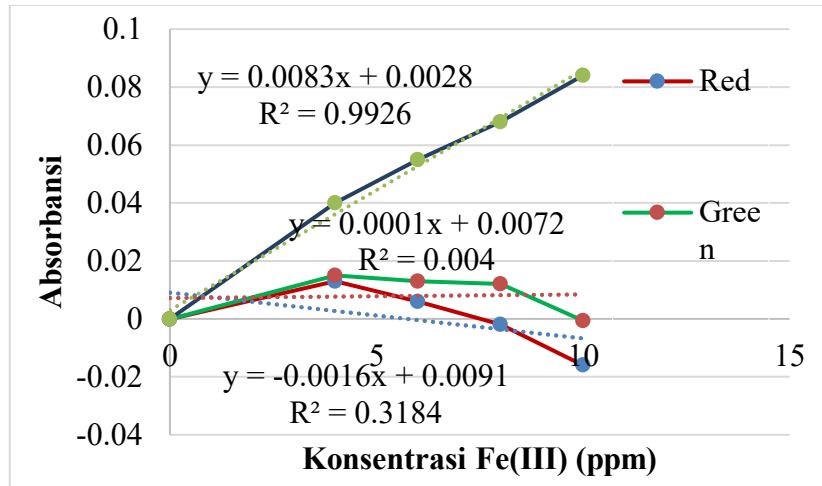
Gambar 3 menunjukkan bahwa nilai absorbansi maksimum tercapai pada pH 3 yang menunjukkan kompleks tanin- Fe(III) paling stabil pada pH ini. Data tersebut juga menunjukkan bahwa pada pH 2 nilai absorbansi lebih kecil dikarenakan pada pH yang lebih rendah jumlah H^+ lebih melimpah sehingga dapat mengganggu kompleks yang terbentuk. Sedangkan pada pH lebih besar 3 nilai absorbansi cenderung menurun. Hal ini kemungkinan disebabkan oleh kehadiran gugus $-\text{OH}$ yang dapat bereaksi dengan Fe(III) membentuk Fe(OH)_3 sehingga menurunkan konsentrasi kompleks tanin- Fe(III) .

Waktu stabil merupakan lamanya suatu kompleks berada dalam keadaan stabil. Waktu stabil dapat ditentukan berdasarkan waktu dimana absorbansi yang dihasilkan tidak mengalami perubahan secara signifikan. Pada penentuan waktu stabil ini diamati perubahan absorbansi campuran pada rentang waktu tertentu. Larutan diencerkan menggunakan buffer asetat pH 3. Hasil pengukuran disajikan pada Gambar 4.

Gambar 4. Kurva waktu kestabilan kompleks Fe(III) -Tanin

Dari data pada Gambar 4 diketahui bahwa kompleks Fe(III) -tanin dianggap stabil pada menit ke 10-25 karena mengalami penurunan absorbansi yang relatif kecil. Hal ini berarti larutan kompleks Fe(III) -tanin hanya dapat bertahan pada rentang waktu 10-25 menit. Oleh karena itu untuk eksperimen selanjutnya, pengukuran tidak boleh dilakukan pada waktu >25 menit.

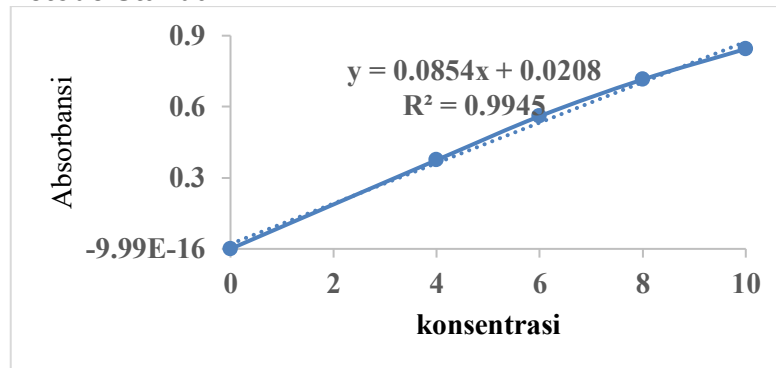
Kurva Kalibrasi Metode Pencitraan Digital



Gambar 5. Kurva Standar Absorbansi vs Konsentrasi Fe(III)

Dari kurva pada Gambar 5 diperoleh hasil yaitu dari ketiga komponen warna RGB, komponen warna *Blue* memiliki kelinearitasan paling baik dengan persamaan regresi $y = 0.0083x + 0.0028$ dengan nilai $R^2 = 0.9926$. Dengan nilai R yang mendekati 1, menunjukkan bahwa metode pencitraan digital dengan tanin sebagai pengompleks dapat digunakan untuk analisis Fe(III) dalam media air.

Kurva Kalibrasi Metode Standar



Gambar 6. Kurva Kalibrasi Metode Standar

Dari kurva pada Gambar 6 terlihat adanya hubungan yang linear antar konsentrasi dan absorbansi dengan persamaan regresi $Y = 0,00854x + 0,0208$ dengan $R^2 = 0,9945$

Parameter Kinerja Analisis

Validasi metode merupakan suatu elemen yang sangat penting dari kontrol kualitas yang membantu memberikan jaminan bahwa suatu metode pengukuran dapat diandalkan³. Terdapat dua parameter penting dalam validasi suatu metode analisis yaitu presisi dan akurasi. Dalam penelitian ini, untuk penentuan kedua parameter tersebut, digunakan larutan standar Fe(III) 8 ppm yang dianalisis baik menggunakan metode pencitraan digital maupun spektrofotometri. Hasil penelitian disajikan dalam tabel 1.

Tabel 1. Konsentrasi real larutan standar 8 ppm yang diukur dengan metode pencitraan digital dan spektrofotometri

Pengulangan	Konsentrasi terukur (ppm)	
	Metode Standar	Pencitraan Digital
1	8,117	7,975
2	8,105	7,975
3	8,105	8,337
4	8,093	8,337

5	8,081	7,975
6	8,070	7,975
Rata-rata	8,0951	8,0956
Simpangan baku	0,017	0,186

Berdasarkan kurva kalibrasi pada Gambar 5 dan 6, serta Tabel 1, maka diperoleh nilai parameter kinerja analisis seperti pada Tabel 2.

Tabel 2. Parameter kinerja analisis

No	Parameter Analisis	Kinerja	Hasil
1	Akurasi (% E)		Spektrofotometri = 1,188% Pencitraan digital = 1,195%
2	Presisi (% RSD)		Spektrofotometri = 0,210% Pencitraan digital = 2,297%
3	Batas Deteksi (LOD)		Spektrofotometri = 0,245 ppm Pencitraan digital = 0,144 ppm
4	Batas (LOQ)	Kuantitas	Spektrofotometri = 0,819 ppm Pencitraan digital = 0,481 ppm
5	Sensitivitas		Spektrofotometri = 0,0854 ppm Pencitraan digital = 0,0083 ppm
6	t_{hitung} (0.05)	0,006	$t_{hitung} < t_{tabel}$ Tidak
7	t_{tabel}	2,228	berbeda nyata
8	F_{hitung} (0.05)	119,70	$F_{hitung} > F_{tabel}$ Berbeda
9	F_{tabel}	5,050	nyata

Dari data yang disajikan pada Tabel 2 dapat disimpulkan bahwa kedua metode tidak berbeda nyata dalam parameter akurasi dan berbeda nyata dalam parameter presisi, sehingga metode pencitraan digital dengan tanin sebagai pengompleks belum valid.

Aplikasi Metode untuk Analisis Fe(III) dalam Sampel Air

Sampel yang dianalisis berupa sampel air PDAM dan sampel air cucian mangan. Sebelum dianalisis menggunakan metode pencitraan digital terdahulu sampel dikarakterisasi untuk mengetahui pH sampel dan konsentrasi awal sampel. Hasil penelitian disajikan dalam Tabel 3.

Tabel 3. Aplikasi metode pencitraan digital dengan tanin sebagai pengompleks untuk analisis Fe(III) dalam sampel air

Sample	pH	Konsentrasi Fe(III) (ppm)			Perolehan kembali (%)
		Awal ^{c)}	ditambahkan	Terukur	
Air PDAM ^{a)}	7,01	0,002	0,00	0,0012	-
			11,17	10,114	90,79
			22,34	19,421	86,92
Air limbah cucian mangan ^{b)}	6,09	0,014	0,00	0,024	-
			11,17	9,060	80,98
			22,34	17,783	86,92

*a)

diambil dari Kelurahan Kayu Putih

*b) diambil dari air limbah cucian mangan PT. Anugrah Nusantara Sejahtera

*c) diukur dengan metode spektrofotometri UV-Vis dengan KSCN sebagai pengompleks

Dari data pada Tabel 3 diketahui bahwa nilai persen perolehan kembali yang terukur di bawah rentang nilai yang dapat diterima (97-103%). Hal ini menunjukkan bahwa matriks sampel berpengaruh terhadap nilai perolehan kembali.

KESIMPULAN

Kondisi optimum pembentukan kompleks tanin-Fe(III) yaitu pada pH 3, dan stabil selama 25 menit. Berdasarkan nilai koefisien korelasi (r), metode pencitraan digital dengan tanin sebagai pengompleks dapat digunakan untuk analisis Fe(III) dalam media air. Hasil pengujian parameter kinerja analisis Fe(III) dengan menggunakan tanin sebagai pengompleks dengan metode pencitraan digital yaitu akurasi (1,195%), presisi (2,297%), LOD (0,144 ppm), LOQ (0,481 ppm) dan sensitivitas (0,0083 ppm) Sedangkan metode standar diperoleh hasil yaitu akurasi (1,188%), presisi (0,210%), LOD (0,245 ppm), LOQ (0,819 ppm) dan sensitivitas (0,0854 ppm). Dengan membandingkan metode pencitraan digital dengan tanin sebagai pengompleks dengan metode spektrofotometer UV-Vis diperoleh bahwa kedua metode tidak berbeda nyata dalam hal akurasi namun masih berbeda nyata dalam hal presisi. Hasil penentuan konsentrasi Fe(III) dalam sampel air PDAM dan air cucian mangan tidak memenuhi syarat % *recovery*.

DAFTAR PUSTAKA

1. Dinata, A.A, M. Lutfi Firdaus dan Rina Elvia, 2019. Penerapan Kemometrik Pada Metode Citra Digital Untuk Analisis Ion Merkuri (II) dengan Indikator Nanopartikel Perak. *ALOTROP, Jurnal Pendidikan Dan Ilmu Kimia*, 3 (1):105-113
2. Lestari, F. A., R. Supriyanto, N. L. G. R. Juliasih, dan A. A.Kiswandono, 2019. Studi Analisis Ion Logam Hg(II) dengan Asam Tanat Secara Spektrofotometri Ultra ungu-Tampak. *Analit: Analytical and Environmental Chemistry*, 4 (2)
3. Riyanto, 2014. *Validasi dan Verifikasi Metode Uji: Sesuai dengan ISO/IEC 17025 Laboratorium Pengujian dan Kalibrasi*. Yogyakarta: Deepublish
4. Rochmat, A., Putra, B. P., Nuryani, E., Pramudita, M. 2016. Karakterisasi Material Campuran SiO₂ Dan Getah Flamboyan (*Delonix Regia*) Sebagai Material Coating Pencegah Korosi Pada Baja. *Jurnal Teknologi Kimia Unimal*, 5(2): 27-36
5. Rusmawan, C.A, Djulia Onggo, dan Irma Mulyani, 2011. Analisis Kolorimetri Kadar Besi (III) dalam Sampel Air Sumur Dengan Metode Pencitraan Digital. Prosiding Simposium Nasional Inovasi Pembelajaran dan Sains
6. Supriyanti, E. Dan Hadi Endrawati, 2015. Kandungan logam Berat Besi (Fe) pada Air, Sedimen, Dan Kerang Hijau (*Perna viridis*) di Perairan Tanjung Emas Semarang. *Jurnal Kelautan Tropis*, 18 (1) : 38-45

METODOLOGI PENELITIAN

Alat dan Bahan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah seperangkat alat gelas, neraca analitik, pH meter S1 Analytcs, pipet tetes, kertas saring, corong, kamera *smartphone* Vivo V20S (13 mega pixel), laptope yang dilengkapi aplikasi RGB *viewer*, box foto, SSA, lampu, *glass vial* dan spektrofotometer UV-Vis Cecil 2021.

Bahan-bahan yang digunakan yaitu Tanin gambir 27.52%, KSCN 2 M, Aquades, FeCl₃.6H₂O, buffer asetat, metanol 50%, HCl, HNO₃ 2,5 M, sampel air keran dan sampel air cucian Mangan.

Prosedur

Penentuan Spektra Serapan

Penentuan Spektra Serapan Tanin

Diambil 0.01 gr tanin dilarutkan dengan methanol 50% dalam labu 100 mL, kemudian larutan tersebut diencerkan kembali dengan metanol sehingga diperoleh larutan tanin berkonsentrasi 100 ppm. Kemudian diukur absorbansinya menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 250-300 nm.

Penentuan Spektra Serapan Tanin-Fe

Dibuat larutan standar Fe(III) dengan melarutkan 0,0483 gram $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kedalam labu ukur 100 mL, sehingga diperoleh larutan 100 ppm. Diambil 5 mL kedalam 1 mL tanin (dalam 50% metanol) dalam labu 25 mL, kemudian diencerkan sampai tanda batas dan dihomogenkan. Lalu diukur absorbansi dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 240-290 nm.

Penentuan Kondisi Optimum

pH Optimum

Sebanyak 2,5 mL tanin (dalam 50% metanol) ditambahkan bufer asetat pH 2 sebanyak 20 mL, ditambahkan 2,5 mL larutan Fe(III) 1 mM dan diukur absorbansinya pada panjang gelombang maksimum. Hal yang sama juga dilakukan pada pH 3, 4, 5, dan 6. Dibuat kurva hubungan antara absorbansi versus pH dan ditentukan pH optimum.

Waktu Stabil

Sebanyak 2,5 mL tanin (dalam 50% metanol) ditambah buffer asetat dengan pH optimum, ditambahkan 10 mL ion Fe(III) 1 mM dan diukur absorbansinya pada berbagai selang waktu. Dibuat kurva absorbansi versus waktu dan ditentukan waktu stabil kompleks tanin-Fe(III).

Pembuatan Kurva Kalibrasi dengan Metode Pencitraan Digital

Larutan Fe(III) 100 ppm sebanyak 0, 1, 1.5, 2 dan 2.5 mL, masing-masing dimasukkan dalam labu takar 25 ml kemudian ditambahkan 1,25 ml tanin 3,580 ppm (dalam 50% metanol) dan larutan buffer optimum ditambahkan kedalam setiap labu takar sampai tanda batas dan dihomogenkan. Setelah homogen larutan standar Fe(III) tersebut dimasukkan kedalam *glass vial* dan diberi label sesuai urutan konsentrasi, selanjutnya diukur intensitas warna menggunakan kamera *smartphone* dalam box foto. Dengan cara larutan standar dan sampel ditempatkan dalam box yang sudah dilengkapi dengan lampu. Selanjutnya dipotret dengan kamera *smartphone* (13 mega pixel), hasil potret tersebut berupa gambar digital. Lalu gambar digital tersebut dipindahkan ke komputer. Nilai RGB rata – rata diolah dengan aplikasi RGB *viewer*. Hasil pengolahan selanjutnya dianalisis dengan microsoft Exel untuk regresi linier sederhana (SLR).

Pembuatan kurva kalibrasi Metode Standar

Larutan Fe(III) 100 ppm sebanyak 0, 1, 1.5, 2 dan 2.5 mL masing-masing dimasukkan dalam labu takar 25 mL dan kemudian ditambahkan 1,25 mL KSCN 2 M dan 1 mL HNO_3 2,5 M, kemudian diencerkan dengan aquades sampai tanda batas dan dihomogenkan. Selanjutnya diukur absorbansinya menggunakan spektrometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum (Tuda, 2020). Penentuan panjang gelombang maksimum dilakukan dengan mengukur absorbansi dari salah satu konsentrasi larutan standar.

Penentuan Presisi dan Akurasi

Larutan Fe(III) 100 ppm sebanyak 2 mL dimasukkan dalam labu takar 25 mL lalu ditambahkan 1,25 mL tanin (dalam 50% metanol) dan larutan buffer optimum sampai tanda batas. Larutan kemudian dimasukkan dalam *glass vial* dan dianalisis menggunakan metode pencitraan digital. Dilakukan pengulangan sebanyak 6 kali. Selanjutnya dihitung nilai akurasi dan presisi. Untuk LOD, LOQ dan sensitivitas dapat dievaluasi dari kurva standar. Cara yang sama juga diterapkan dalam pengukuran dengan spektrofotometer UV-Vis dengan KSCN sebagai pengompleks.

Aplikasi Metode untuk Analisis Fe(III) dalam Sampel

Sampel yang akan dianalisis berupa air cucian mangan, dan air keran terlebih dahulu diukur pHnya dan diukur kadar Fe(III) dalam sampel dengan metode standar. Selanjutnya Diambil sampel sebanyak 10 mL dimasukkan ke dalam labu takar 25 mL. Kedalam larutan ditambahkan 1,25 mL tanin (dalam 50% metanol) juga ditambahkan Fe(III) (dengan konsentrasi 0,2 mM dan 0,4 mM) dan larutan buffer pH 3. Kemudian diukur intensitas warna larutan sampel menggunakan metode pencitraan digital.

Analisis Data

Untuk mengetahui ada tidaknya perbedaan analisis menggunakan metode pencitraan digital dan metode spektrofotometer UV-Vis, maka dilakukan uji t dengan menggunakan rumus :

$$t_{hitung} = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{S \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$$

$$S^2 = \frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{(n_1 + n_2 - 2)}$$

$$F_{hitung} = \frac{S_1^2}{S_2^2}$$

Dimana; $\bar{X}_1$ adalah rata-rata perolehan kembali yang diukur menggunakan metode standar; $\bar{X}_2$ adalah rata-rata perolehan kembali yang diukur menggunakan metode pencitraan digital; S merupakan simpangan baku; S_1 adalah simpangan baku metode spektrofotometer UV-Vis dan S_2 adalah simpangan baku metode pencitraan digital.