

PENENTUAN SURFAKTAN ANIONIK MENGGUNAKAN EKSTRAKSI SINERGIS CAMPURAN ION ASOSIASI MALASIT HIJAU DAN METILEN BIRU SECARA SPEKTROFOTOMETRI TAMPAK

Ahmad Washil¹; Diana Candra Dewi²

Jurusan Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim
Malang
2009

ABSTRAK

Surfaktan adalah salah satu komposisi deterjen yang bermanfaat untuk mempermudah menghilangkan kotoran, namun keberadaannya yang berlebihan dapat mencemari lingkungan. Hal ini bertentangan dengan QS. al-A'raf:56 "Dan janganlah kamu membuat kerusakan di muka bumi...". Tujuan dari penelitian ini adalah mengembangkan metode penentuan surfaktan anionik dengan menggunakan campuran malasit hijau dan metilen biru secara spektrofotometri tampak. Hasil yang diperoleh dibandingkan dengan metode metilen biru dan metode malasit hijau yang telah ada.

Penelitian ini mempelajari tentang ekstraksi surfaktan anionik menggunakan campuran ion asosiasi malasit hijau dan metilen biru ke dalam pelarut kloroform kemudian dianalisis dengan spektrofotometri tampak. Tahapan penelitian ini adalah sebagai berikut: penentuan panjang gelombang maksimum, penentuan pH optimum campuran setelah diekstraksi, penentuan rasio optimum antara malasit hijau dan metilen biru, penentuan rasio optimum mol antara surfaktan dengan ion lawan dan performansi analitik (limit deteksi dan nilai ketepatan). Metode ini juga diaplikasikan pada air sungai.

Hasil dari penelitian ini adalah: panjang gelombang maksimum ion asosiasi adalah 617,5 nm, pH optimumnya adalah 7, rasio pengomplek antara malasit hijau dan metilen biru adalah 1:1, rasio mol antara surfaktan dengan ion lawan adalah 1/100. Hasil uji performansi analitik metode ekstraksi sinergis ini adalah sebagai berikut: Limit deteksi = 0,00668 ppm, nilai ketepatan = 1-3,4(%). Hasil tersebut menunjukkan bahwa metode ini lebih sensitif dibandingkan dengan metode metilen biru dan metode malasit hijau yang telah ada.

Kata kunci : malasit hijau, metilen biru, surfaktan anionik, ekstraksi sinergis.

ABSTRACT

Surfactant is one of detergent composition to eliminate dirt, but it can contaminate environment. This matter oppose against QS. al-A'raf:56 " And you don't make damage on earth". So this research intent to develop determination method of anionic surfactant using mixture of malachite green and methylene blue by spectrophotometric visible to control surfactant in environment. This research study about anionic surfactant extraction usin association ion mixture of malachite green and methylene blue into solvent of chloroform and it's analysed by spectrophotometric visible. The steps in this research are determination of maximum wavelength, optimum pH of mixture after extraction, optimum ratio between malachite green and methylene blue, optimum ratio of mole between surfactant with ion fight against and analytic performance test. This methode was applied at river water. Result of from this research are maximum wavelength of association ion by 617.5 nm, optimum pH by 7, ratio of pengomplek between malachite green and methylene blue by 1:1, mole ratio between surfactant with ion fight against by 1/100. Analitic performance test showed that this method has Limit detection by 0,00668 ppm and value of accuracy by 1-3.4%. The result indicate that this method is more sensitive than method of methylene blue and method of malachite green which have there is.

Kata kunci : Malachite green, methylene blue, surfactant anionic, extraction sinergis.

¹ Mahasiswa Jurusan Kimia Fakultas Sains dan Teknologi UIN Maliki Malang

² Dosen di Jurusan Kimia Fakultas Sains dan Teknologi UIN Maliki Malang

1. PENDAHULUAN

Deterjen umumnya terdiri dari bahan baku (surfaktan), bahan penunjang dan aditif. Bahan baku surfaktan menempati porsi 20-30% dan bahan penunjang sekitar 70-80% (Kanz, 1998 dalam Rudi dkk., 2004). Kandungan surfaktan yang terdapat dalam deterjen umumnya adalah jenis surfaktan anionik (Karsa *et al.*, 1991 dalam Rochman, 2004). Surfaktan dapat menyebabkan permukaan kulit kasar, hilangnya kelembaban alami yang ada pada permukaan kulit dan meningkatkan permeabilitas permukaan luar. Hasil pengujian memperlihatkan bahwa kulit manusia hanya mampu memiliki toleransi kontak dengan bahan kimia dengan kandungan 1 % LAS dan AOS dengan akibat iritasi sedang pada kulit. Surfaktan bersifat toksik jika tertelan. Sisa bahan surfaktan yang terdapat dalam deterjen dapat membentuk klorobenzena pada proses klorinasi pengolahan air minum PDAM. Klorobenzena merupakan senyawa kimia yang bersifat racun dan berbahaya bagi kesehatan. Kandungan deterjen yang cukup tinggi dalam air dapat menyebabkan pengurangan kadar oksigen. Surat Keputusan Gubernur Kepala Daerah Tingkat 1 Jawa Timur No. 136 tahun 1994 mengenai baku mutu limbah cair pada lampiran III Golongan II, batas maksimum yang diperbolehkan untuk deterjen adalah 1mg/L dan menurut Peraturan Menteri Kesehatan R.I. No. 416/MENKES/IX/1990 batas syarat maksimum deterjen pada air minum adalah 0,05 mg/L sedangkan untuk air bersih adalah 0,5 mg/L (Keputusan Gubernur Kepala Daerah Tingkat 1 JATIM, 1994). Oleh sebab itu, Oleh sebab itu diperlukan pengawasan yang rutin terhadap kadar surfaktan anionik di dalam air .

Metode analisis surfaktan yang mudah dan cepat serta dapat digunakan untuk mengawasi kadar surfaktan anionik adalah secara spektrofotometri, karena analisis dengan metode ini tidak memerlukan waktu yang cukup lama dan reagensinya sedikit. Pereaksi pengomplek yang digunakan untuk analisis surfaktan anionik secara spektrofotometri adalah metilen biru, tetapi dengan pereaksi metilen biru kurang efektif, sebab senyawa-senyawa anionik dan sulfonat lainnya seperti sianat, nitrat, thiosianat, sulfida dan klorida juga terekstrak dengan metilen biru, sehingga menghasilkan gangguan positif

(Raiser *et al.*, 1997; Richard and Daniel, 1999; Tahid, 2002 dalam Rudi dkk., 2004). Oleh sebab itu pada penelitian ini dikembangkan malasit hijau sebagai pengganti metilen biru untuk menganalisis surfaktan, karena malasit hijau merupakan senyawa organik yang *hidrofob* dan mempunyai gugus ammonium kuaterner yang memungkinkan lebih selektif dan kuantitatif untuk membentuk suatu asosiasi ion dengan anion surfaktan yang mempunyai rantai hidrokarbon yang panjang, karena makin panjang rantai hidrokarbon suatu senyawa, makin hidrofob senyawa tersebut dan makin kuatambatannya dengan ion lawan yang mempunyai hidrofobilitas yang besar (Rosset dan Hanna, 2002 dalam Rudi dkk., 2004). Dengan demikian memungkinkan surfaktan anionik akan memiliki selektifitas yang tinggi dengan menggunakan pengompleks malasit hijau membentuk suatu asosiasi ion.

Berdasarkan beberapa penelitian yang telah dilakukan sebelumnya, untuk lebih meningkatkan selektifitas penentuan surfaktan anionik, peneliti mencoba mengembangkan berdasarkan metode ekstraksi sinergis. Ekstraksi ini melibatkan dua reaktan. Reaktannya kemungkinan ligan khelat, solvasi atau pasangan ion. Adapun pada penelitian ini yang digunakan adalah perpaduan antara dua pasangan yaitu malasit hijau dan metilen biru, kedua bahan tersebut bisa digunakan untuk mengekstraksi surfaktan anionik dan keduanya membentuk pasangan ion dengan surfaktan anionik yang diekstrak. Namun apabila kita mengacu pada metode ekstraksi sinergis, maka kita akan menggunakan campuran antara keduanya sebagai pengekstrak dari surfaktan anionik dan hasil (nilai absorbansi) yang akan kita peroleh harus lebih besar dari pada bahan tersebut digunakan secara sendiri-sendiri sebagai pengekstrak, sehingga dari sini akan diperoleh metode analisis surfaktan yang lebih selektif.

2. METODE PENELITIAN

2.1. Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian meliputi: *malachite green* (malasit hijau), *methylene blue* (metilen biru), natrium dodesil sulfat ($C_{12}H_{25}OSO^3Na^+$) 97 % (LAS) atau natrium lauril sulfat, kloroform, NaH_2PO_4 0,1

M, Na_2HPO_4 0,1 M, larutan buffer pH 5, 6, 7, 8 dan 9, indikator universal, aquades, tisu.

2.2. Alat

Alat yang digunakan dalam penelitian antara lain: Spektrofotometer *Visibel Educator*, kuvet, statif + klem, corong pisah, *magnetic stirrer*, labu takar 50 ml, pipet ukur, pipet tetes, bola hisap, gelas arloji, gelas pengaduk, beaker glass, botol semprot.

2.3. Cara Kerja

2.3.1. Analisis Surfaktan Menggunakan Malasit Hijau

Diambil surfaktan 5 ppm 5 ml lalu dimasukkan ke dalam labu takar 50 ml, ditambahkan malasit hijau 100 ppm 10 ml, kemudian ditambahkan larutan buffer pH 5 sebanyak 3 ml. Setelah itu ditambahkan aquades sampai tanda batas. Selanjutnya larutan dimasukkan dalam corong pisah dan ditambahkan kloroform sebanyak 10 ml, lalu dilakukan pengocokan kemudian dibiarkan. Setelah terbentuk 2 lapisan yaitu lapisan organik dan air, lapisan airnya dibuang sedangkan lapisan organiknya dianalisis absorbansinya dengan spektroskopi *Visibel Educator* pada panjang gelombang = 621 nm.

2.3.2. Analisis Surfaktan Menggunakan Metilen Biru

Diambil surfaktan 5 ppm 5 ml lalu dimasukkan ke dalam labu takar 50 ml, ditambahkan metilen biru 100 ppm 10 ml, kemudian ditambahkan larutan buffer pH 7 sebanyak 3 ml. Setelah itu ditambahkan aquades sampai tanda batas. Selanjutnya larutan dimasukkan dalam corong pisah dan ditambahkan kloroform sebanyak 10 ml, lalu dilakukan pengocokan kemudian dibiarkan. Setelah terbentuk 2 lapisan yaitu lapisan organik dan air, lapisan airnya dibuang sedangkan lapisan organiknya dianalisis absorbansinya dengan spektroskopi *Visibel Educator* pada panjang gelombang = 652 nm.

2.3.3. Analisis Surfaktan Menggunakan Campuran Malasit Hijau dan Metilen Biru

Diambil surfaktan 5 ppm 5 ml lalu dimasukkan ke dalam labu takar 50 ml, ditambahkan campuran antara malasit hijau dan metilen biru, yaitu dengan perbandingan percampuran malasit hijau sebanyak 10 ml sedangkan metilen biru sebanyak 10 ml, kemudian ditambahkan larutan buffer dengan variasi pH 5, 6, dan 7 sebanyak 3 ml. Setelah itu ditambahkan aquades sampai tanda batas. Selanjutnya larutan dimasukkan dalam corong pisah dan ditambahkan kloroform sebanyak 10 ml, lalu dilakukan pengocokan kemudian dibiarkan. Setelah terbentuk 2 lapisan yaitu lapisan organik dan air, lapisan airnya dibuang sedangkan lapisan organiknya dianalisis absorbansinya dengan spektroskopi *Visibel Educator* pada panjang gelombang mulai dari panjang gelombang malasit hijau sampai panjang gelombang metilen biru.

2.3.4. Penentuan Kondisi Optimum Analisis Surfaktan Anionik (Ekstraksi Sinergis)

a.) Mencari λ Maksimum

Diambil surfaktan 3 ppm 5 ml, dimasukkan ke dalam labu takar 50 ml, kemudian ditambahkan campuran pengomplek malasit hijau 100 ppm dan metilen biru 100 ppm masing-masing 10 ml, ditambahkan larutan buffer pH 7 sebanyak 3 ml. Selanjutnya ditambahkan aquades sampai tanda batas. Setelah itu larutan dimasukkan dalam corong pisah dan ditambahkan kloroform sebanyak 10 ml dan dilakukan pengocokan kemudian dibiarkan. Setelah terbentuk 2 lapisan yaitu lapisan organik dan air, lapisan airnya dibuang sedangkan lapisan organiknya dianalisis absorbansinya dengan spektroskopi *Visibel Educator* mulai dari panjang gelombang 500-700 nm untuk mendapatkan panjang gelombang maksimumnya.

b.) Pengaruh pH terhadap Ekstraksi

Diambil surfaktan 3 ppm 5 ml, dimasukkan ke dalam labu takar 50 ml, kemudian ditambahkan campuran pengomplek malasit hijau 100 ppm dan metilen biru 100 ppm

masing-masing 10 ml, ditambahkan larutan buffer dengan menggunakan variasi pH 5, 6, 7, 8, dan 9 sebanyak 3 ml. Selanjutnya ditambahkan aquades sampai tanda batas. Setelah itu larutan dimasukkan dalam corong pisah dan ditambahkan kloroform sebanyak 10 ml dan dilakukan pengocokan kemudian didiamkan. Setelah terbentuk 2 lapisan yaitu lapisan organik dan air, lapisan airnya dibuang sedangkan lapisan organiknya dianalisis absorbansinya dengan spektroskopi *Visibel Educator* pada panjang gelombang maksimum.

c.) Rasio antara Malasit Hijau dan Metilen Biru

Diambil surfaktan 3 ppm 5 ml, dimasukkan ke dalam labu takar 50 ml, kemudian ditambahkan campuran pengomplek malasit hijau 100 ppm dan metilen biru 100 ppm dengan variasi perbandingan malasit hijau : metilen biru yaitu 1:1, 1:2, 1:3, 2:1, dan 3:1 sebanyak 10 ml, ditambahkan larutan buffer pH optimum sebanyak 3 ml. Selanjutnya ditambahkan aquades sampai tanda batas. Setelah itu larutan dimasukkan dalam corong pisah dan ditambahkan kloroform sebanyak 10 ml dan dilakukan pengocokan kemudian didiamkan. Setelah terbentuk 2 lapisan yaitu lapisan organik dan air, lapisan airnya dibuang sedangkan lapisan organiknya dianalisis absorbansinya dengan spektroskopi *Visibel Educator* pada panjang gelombang maksimum.

d.) Rasio Mol antara Surfaktan dengan Ion Lawan

Diambil surfaktan 3 ppm sebanyak 5 ml, dimasukkan ke dalam labu takar 50 ml, kemudian ditambahkan campuran pengomplek malasit hijau 100 ppm dan metilen biru 100 ppm dengan variasi perbandingan malasit hijau : metilen biru yang optimum dengan variasi volume 2, 5, 10, 15 dan 20 ml, ditambahkan larutan buffer pH optimum sebanyak 3 ml. Selanjutnya ditambahkan aquades sampai tanda batas. Setelah itu larutan dimasukkan dalam corong pisah dan ditambahkan kloroform sebanyak 10 ml serta dilakukan pengocokan kemudian didiamkan.

Setelah terbentuk 2 lapisan yaitu lapisan organik dan air, lapisan airnya dibuang sedangkan lapisan organiknya dianalisis absorbansinya dengan spektroskopi *Visibel Educator* pada panjang gelombang maksimum.

e.) Penentuan Performansi Analitik (Analisis Surfaktan Anionik Campuran Ion Lawan Malasit Hijau dan Metilen Biru)

Diambil surfaktan 3 ppm 5 ml, dimasukkan ke dalam labu takar 50 ml, kemudian ditambahkan campuran pengomplek malasit hijau 100 ppm dan metilen biru 100 ppm dengan variasi perbandingan malasit hijau : metilen biru optimum dengan volume optimum, ditambahkan larutan buffer pH optimum sebanyak 3ml. Selanjutnya ditambahkan aquades sampai tanda batas. Setelah itu larutan dimasukkan dalam corong pisah dan ditambahkan kloroform sebanyak 10 ml dan dilakukan pengocokan kemudian didiamkan. Setelah terbentuk 2 lapisan yaitu lapisan organik dan air, lapisan airnya dibuang sedangkan lapisan organiknya dianalisis absorbansinya dengan spektroskopi *Visibel Educator* pada panjang gelombang maksimum. Selanjutnya metode ini diulang untuk surfaktan dengan konsentrasi 1, 2, 3, 4, 5, 7, dan 10 ppm.

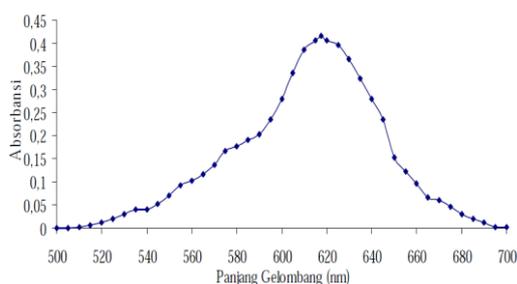
2.3.5. Analisis Surfaktan Anionik pada Sampel Air Sungai

Dimasukkan 5 ml air sungai ke dalam labu takar 50 ml, kemudian ditambahkan campuran pengomplek malasit hijau 100 ppm dan metilen biru 100 ppm dengan variasi perbandingan malasit hijau : metilen biru optimum dengan volume optimum, lalu ditambahkan larutan buffer pH optimum sebanyak 3 ml. kemudian ditambahkan aquades sampai tanda batas. Kemudian larutan dimasukkan dalam corong pisah dan ditambahkan kloroform sebanyak 10 ml, lalu dilakukan pengocokan. Setelah terbentuk 2 lapisan yaitu lapisan organik dan air, lapisan airnya dibuang sedangkan lapisan organiknya dianalisis absorbansinya dengan spektroskopi *Visibel Educator* pada lamda maksimum.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1. Panjang Gelombang Maksimum

Penentuan panjang gelombang maksimum bertujuan agar pengukuran setiap satuan konsentrasi diperoleh kepekaan analisis yang maksimal. Di bawah ini disajikan grafik hasil pengukuran panjang gelombang penggunaan campuran pengomplek metilen biru dan malasit hijau pada gambar 1 sebagai berikut:



Gambar 1. Kurva penentuan panjang gelombang maksimum campuran kompleks asosiasi ion antara malasit hijau dan metilen biru dengan surfaktan.

Berdasarkan gambar 1, dapat dinyatakan bahwa energi radiasi yang diserap maksimum surfaktan anionik dengan campuran pengomplek malasit hijau dan metilen biru adalah pada panjang gelombang 617,5 nm ($A=0,416$). Panjang gelombang tersebut diperoleh ketika dilakukan pengukuran absorbansi mulai dari 500-700 nm dengan rentang 5 nm. Pada saat pengukuran tersebut mencapai panjang gelombang 615 nm dan 620 nm, kedua panjang gelombang tersebut memiliki nilai absorbansi yang sama tinggi. Kemudian dilakukan pengukuran absorbansi pada rentang kedua panjang gelombang tersebut dan diperolehlah panjang gelombang maksimumnya dengan nilai absorbansi yang paling tinggi yaitu pada panjang gelombang 617,5 nm. Warna yang dihasilkan dari reaksi surfaktan anionik 3 ppm dengan campuran pengomplek malasit hijau dan metilen biru pada saat pengukuran panjang gelombang maksimum tersebut adalah hijau kebiruan agak pekat sedangkan blankonya berwarna biru muda bening.

Apabila dibandingkan dengan beberapa metode analisis surfaktan anionik yang telah digunakan sebelumnya yaitu pengomplek yang digunakan metilen biru yang mempunyai

panjang gelombang maksimum 652 nm dan pengomplek yang digunakan malasit hijau panjang gelombang maksimum yang dipakai adalah 621 nm. Sedangkan jika kedua pengomplek tersebut digunakan secara bersama (dicampur), maka serapan yang kuat teramati pada panjang gelombang 617,5 nm dengan nilai absorbansi yang lebih besar daripada kedua metode sebelumnya berdasarkan hasil uji pendahuluan yang telah dilakukan sebelumnya. Dari perbandingan panjang gelombang maksimum ketiga metode analisis surfaktan anionik tersebut, terjadi fenomena pergeseran panjang gelombang yang merupakan pergeseran hipsokromik (pergeseran biru) yaitu pergeseran serapan ke arah panjang gelombang yang lebih pendek yang disebabkan oleh adanya substitusi molekul. Panjang gelombang maksimum dapat bergeser 5-10 nm ke arah panjang gelombang yang lebih pendek bila substituen pada kedudukan axial. Pergeseran biru diakibatkan oleh ikatan hidrogen yang menurunkan tenaga orbital $-n$. Pergeseran biru dapat digunakan sebagai ukuran dari kekuatan hidrogen. Jalur serapan $-R$ digeser ke arah panjang gelombang yang lebih pendek dengan sedikit pengaruh terhadap intensitas. Pergeseran ini diakibatkan oleh pengaruh gabungan induksi dan resonansi. Pergeseran hipsokromik (biru) juga terjadi pada transisi $n \rightarrow \pi^*$. Transisi dari jenis ini meliputi transisi elektron-elektron heteroatom tak berikatan ke orbital anti ikatan π^* (Sastrohamidjojo, 2001).

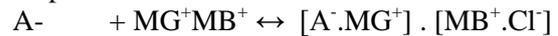
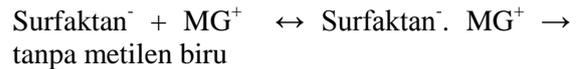
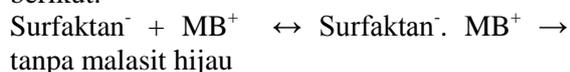
Analisis surfaktan yang digunakan dalam penelitian ini adalah ekstraksi sinergis yaitu ekstraksi yang menggabungkan dua reaktan. Dalam penelitian ini campuran dua reaktan pengomplek yang digunakan yaitu malasit hijau dan metilen biru yang keduanya bersifat membentuk asosiasi ion terhadap ion lawannya. Adapun hasil dari penggabungan dua reaktan tersebut dapat meningkatkan nilai absorbansi atau meningkatkan efektifitas daripada metode-metode analisis surfaktan anionik jika pengomplek tersebut digunakan secara sendiri sehingga metode ini akan dinamakan ekstraksi sinergis.

Proses terjadinya kompleks pasangan ion pada metode ini, ion surfaktan bereaksi dan berasosiasi dengan ion lain yang muatannya berlawanan membentuk pasangan ion. Komplek asosiasi ion antara surfaktan anionik dengan campuran pengomplek malasit hijau dan metilen biru terekstrak secara efektif ke

dalam kloroform. Hal ini dibuktikan dengan terbentuknya warna hijau kebiruan dalam kloroform. Ekstraksi bertujuan untuk pemekatan konsentrasi surfaktan dengan faktor pemekatan dapat diatur sesuai dengan perbandingan volume pelarut air dan pelarut organik sebagai ekstraktan.

Pasangan ion terjadi akibat gaya elektrostatis antara ion logam dengan *counter ion* (ion lawan). Reaksi asosiasi ion dalam proses ekstraksi pelarut berdasarkan pada interaksi elektrostatis antara komponen penyusun dan sifat hidrofobik kompleks asosiasi ion. Semakin besar gaya elektrostatis antara komponen-komponen penyusun kompleks asosiasi ion, semakin dekat jaraknya dan kompleks asosiasi ion yang terbentuk makin kuat. Kompleks asosiasi ion cukup stabil dalam pelarut kurang polar. Jika berada dalam pelarut polar seperti air, komponen penyusun dari kompleks pasangan ion berada dalam bentuk ion logam dan ion lawan dan tidak dapat dideteksi sebagai satu kesatuan. Kompleks pasangan ion akan terjadi apabila ion logam dan ion lawan berada dalam pelarut organik dengan adanya interaksi elektrostatis (Christian, 1986 dalam Dewi, 2002).

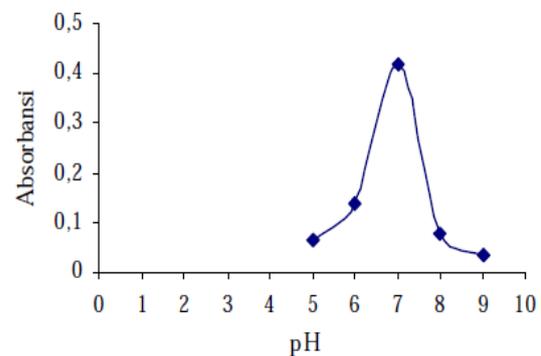
Efek sinergis yang terjadi dalam ekstraksi, dapat dikatakan disebabkan adanya penambahan penggunaan pengomplek metilen biru, karena pada penelitian sebelumnya perbandingan antara nilai absorbansi yang diperoleh antara penggunaan metilen biru dengan malasit hijau, lebih besar nilai absorbansi dari malasit hijau. Kemudian ketika kedua pengomplek tersebut dicampurkan efek sinergis terlihat. Dalam hal ini penambahan metilen biru dapat bersifat sebagai donor ikatan hidrogen yang memberikan efek sinergis yang ditimbulkan oleh ikatan antara unsur-unsur yang terdapat dalam pengomplek malasit hijau dan metilen biru yang bersifat elektropositif berikatan dengan elektronegatif, dalam pelarut kloroform, efek sinergis dari penambahan metilen biru meningkatkan perolehan ekstraksi. Terdapat perbedaan yang cukup nyata hasil ekstraksi dengan dan tanpa penambahan metilen biru. Proses mekanisme ekstraksi sinergis antara surfaktan anionik (A^-) dengan campuran pengomplek malasit hijau (MG^+) dan metilen biru (MB^+) diduga sebagai berikut:



3.2. Pengaruh pH Terhadap Ekstraksi

Kesetimbangan yang terjadi dalam larutan dipengaruhi oleh pH. Dalam hal ini pH larutan berpengaruh terhadap pembentukan kompleks maupun ekstraksi yang dilakukan. Pengaruh pH dalam kompleks asosiasi ion perlu diketahui, hal ini dimaksudkan untuk mendapatkan kondisi optimum pengukuran. pH dalam ekstraksi mempengaruhi kondisi kompleks, dimana pada pH tertentu zat warna kationik maupun kompleksnya akan mengalami perubahan, hal ini dapat disebabkan oleh karena suasana asam atau basa akan mengalami protonasi dan juga kompleks yang terbentuk akan mengalami disosiasi (Suleman, 2002).

Hasil penelitian tentang pengaruh pH awal larutan air terhadap pembentukan dan ekstraksi kompleks pasangan ion antara surfaktan anionik dengan campuran pengomplek malasit hijau dan metilen biru dalam pelarut kloroform disajikan pada gambar 2 berikut ini:



Gambar 2. Kurva pengaruh pH terhadap pembentukan kompleks asosiasi ion malasit hijau dan metilen biru dengan surfaktan

Gambar 2. menunjukkan bahwa pembentukan dan ekstraksi kompleks pasangan ion antara surfaktan anionik dengan campuran pengomplek malasit hijau dan metilen biru dalam pelarut kloroform terjadi peningkatan absorbansi dari pH larutan 5-7 dan mencapai maksimum pada pH 7. Absorbansi larutan berangsur turun kembali sampai pH 9. Fenomena naik turunnya absorbansi sebagai fungsi pH dapat

diterangkan dengan dua pendekatan yaitu: proses pembentukan kompleks pasangan ion antara surfaktan anionik dengan campuran pengomplek malasit hijau dan metilen biru serta proses ekstraksi dalam kloroform. Terjadi perbedaan jumlah kompleks pasangan ion antara surfaktan anionik dengan campuran pengomplek malasit hijau dan metilen biru terekstrak yang cukup signifikan antara rentang pH 5-9. Hal ini disebabkan karena efektivitas ekstraksi yang berbeda atau dapat dikatakan bahwa ekstraksi kompleks pasangan ion antara surfaktan anionik dengan campuran pengomplek malasit hijau dan metilen biru merupakan fungsi pH. Ekstraksi terjadi apabila campuran pengomplek malasit hijau dan metilen biru kationik membentuk pasangan ion dengan anion surfaktan anionik sehingga muatan akhir kompleks tersebut nol. Ekstraksi ke dalam kloroform tidak bisa terjadi apabila kompleks masih bermuatan.

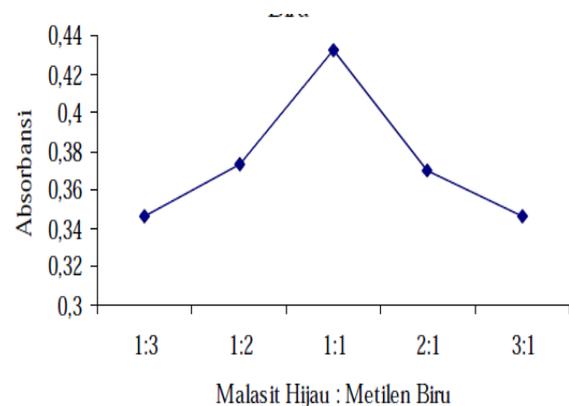
Pada pH 5 dapat dikatakan kompleks pasangan ion antara surfaktan anionik dengan campuran pengomplek malasit hijau dan metilen biru sedikit sekali yang terbentuk, karena campuran pengomplek malasit hijau dan metilen biru dapat terprotonasi dengan adanya H^+ yang sangat berlimpah. Sehingga pembentukan kompleks pasangan ion antara surfaktan anionik dengan campuran pengomplek malasit hijau dan metilen biru tidak efektif karena berkompetisi dengan ion H^+ . Namun seiring dengan kenaikan nilai pH, terjadi adanya kenaikan nilai absorbansi. Hal ini disebabkan karena ion H^+ juga semakin berkurang dan mencapai puncaknya pada kondisi pH 7.

Pada pH 7 adalah bersifat netral, dimana pada kondisi ini larutan tidak bersifat asam ataupun basa dan pada kondisi ini menunjukkan bahwapembentukan dan ekstraksi kompleks pasangan ion antara surfaktan anionik dengan campuran pengomplek malasit hijau dan metilen biru dalam pelarut kloroform adalah paling tinggi (optimum), ini berarti pada kondisi tersebut pengomplek malasit hijau dan metilen biru dapat dikatakan bereaksi sempurna dengan surfaktan anionik, karena pada kondisi tersebut hampir tidak ada gangguan ion H^+ dan OH^- sehingga muatan akhirnya adalah nol atau netral. Berkaitan dengan pH umum perairan yang umumnya berkisar 5-9, maka metode ini sangat cocok untuk digunakan analisis pada sampel perairan.

Setelah pH 7, absorbansi kompleks turun kembali sampai pH 9. Hal ini disebabkan kompleks yang terbentuk terdisosiasi kembali sehingga jumlah kompleks asosiasi antara malasit hijau dan metilen biru yang terbentuk semakin berkurang seiring bertambahnya sifat kebasaaan suatu larutan atau dapat juga terhidrolisis dan teroksidasi sebagai spesies hidroksida dengan bertambahnya jumlah ion OH^- dalam larutan seiring bertambahnya tingkat kebasaaan larutan tersebut.

3.3. Rasio antara Malasit hijau dan Metilen Biru

Adanya penggunaan campuran dua pengomplek malasit hijau dan metilen biru yang sama-sama larut dalam larutan pengeksrak (kloroform), maka diperlukan adanya kajian pada rasio maksimum penggunaan dari kedua pengomplek tersebut untuk mempelajari kemungkinan adanya kompetisi ekstraksi antara campuran kedua pengomplek tersebut dalam mengikat surfaktan anionik. Hasil optimasi rasio campuran pengomplek malasit hijau dan metilen biru disajikan pada gambar 3 di bawah ini:

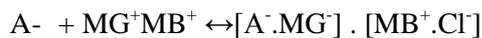


Gambar 3. Kurva antara malasit hijau dan metilen biru

Gambar di atas menyatakan bahwa 5 ml surfaktan anionik (natrium lauril sulfat) dengan konsentrasi 3 ppm memberikan serapan yang maksimum pada perbandingan volume campuran pengomplek antara malasit hijau dan metilen biru adalah 1:1 dengan total volume 10 ml berarti masing-masing pengomplek yang ditambahkan adalah volumenya 5 ml. Ini menunjukkan bahwa konsentrasi surfaktan 3 ppm 5 ml dapat bereaksi sempurna dengan campuran pengomplek malasit hijau dan metilen biru

dengan perbandingan volume 1:1. Pada penambahan campuran pengomplek dengan rasio yang seimbang menunjukkan serapannya paling besar. Sedangkan pada penambahan campuran pengomplek dengan rasio yang salah satu pengompleknya semakin besar di sana menunjukkan nilai absorbansi yang diperoleh semakin kecil.

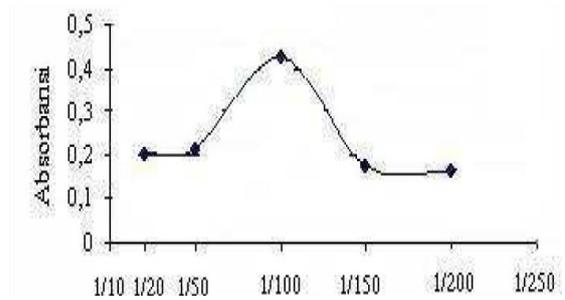
Dari penjelasan gambar 3, maka dapat dituliskan skema reaksi asosiasi antara surfaktan anionik (A^-) dengan campuran pengomplek malasit hijau (MG^+) dan metilen biru (MB^+) adalah sebagai berikut:



Penulisan gambaran skema reaksi di atas didasarkan pada rasio penggunaan campuran pengomplek yang paling optimum yaitu 1:1 yang menunjukkan bahwa kompetisi kedua pengomplek tersebut dalam mengikat molekul surfaktan untuk menghasilkan produk yang paling optimum adalah 1:1. Dalam hal ini satu molekul surfaktan anionik dapat berasosiasi secara optimum dengan satu molekul pengomplek malasit hijau dan satu molekul pengomplek metilen biru yang memberikan efek sinergis dan rasio tersebut mewakili penjelasan penulisan dari koefisien masing-masing pengomplek yang terdapat dalam skema reaksi di atas.

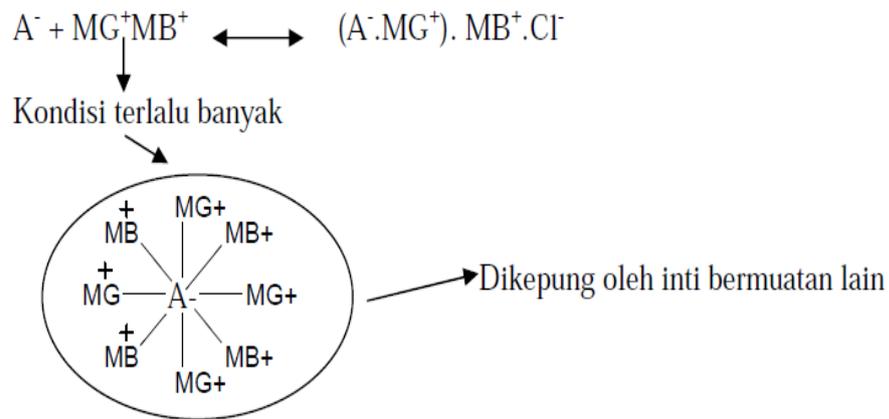
3.4. Rasio Mol antara Surfaktan dengan Ion Lawan

Setelah perbandingan campuran pengomplek yang maksimum diketahui, pada bagian ini dicari perbandingan mol antara surfaktan dengan ion lawan yaitu dengan menggunakan rasio maksimum campuran pengomplek yang telah ditemukan di atas, kemudian variabel ini dicari dengan cara volume campuran pengomplek tersebut dibuat bervariasi sedangkan kondisi yang lain dibuat konstan. Pada gambar di bawah ini disajikan hasil pengamatan absorbansi untuk tiap-tiap volume pengomplek.



Gambar 4. Kurva rasio mol antara surfaktan dengan ion lawan.

Dari gambar 4 menunjukkan bahwa pada rasio mol antara surfaktan dengan ion lawan kurang dari 1/100 terjadi peningkatan absorbansi, hal ini karena belum semua surfaktan anionik berasosiasi dengan campuran pengomplek tersebut atau produk yang dihasilkan belum maksimal. Peningkatan tersebut terjadi seiring bertambahnya volume pengomplek yang ditambahkan hingga mencapai absorbansi maksimumnya pada rasio mol 1/100. Pada penambahan campuran pengomplek dengan total rasio mol 1/100 menunjukkan nilai absorbansi yang tertinggi diantara volume lain yang ditambahkan, ini berarti ukuran penambahan campuran pengomplek tersebut dalam pembentukan pasangan kompleks asosiasi ion adalah paling optimum. Namun ketika pengomplek tersebut ditambahkan secara berlebih di atas rasio mol 1/100, terjadi penurunan nilai absorbansi seiring dengan bertambahnya volume pengomplek yang ditambahkan. Hal ini terjadi karena dengan bertambahnya volume pengomplek maka jumlah ion lawan dari surfaktan semakin bertambah banyak, dengan kondisi ion lawan yang terlalu banyak menyebabkan ion surfaktan dikepung oleh ion bermuatan lain tersebut yang menyebabkan ion surfaktan tidak dapat berasosiasi secara baik dengan ion lawannya, sehingga diduga membentuk semacam koloid. Berikut ini adalah dugaan mekanisme pengepungan ion surfaktan akibat jumlah ion lawan yang terlalu banyak :



Gambar 5. Reaksi pengepungan surfaktan anionik akibat jumlah ion lawan yang terlalu banyak.

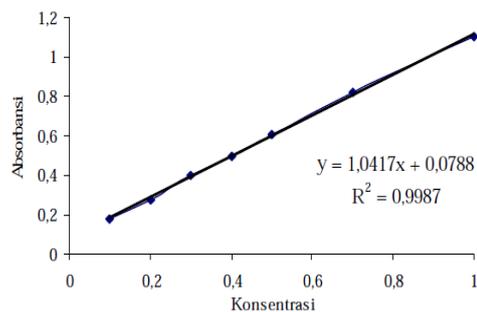
3.5. Penentuan Performansi Analitik (Analisis Surfaktan Anionik Campuran Ion Lawan Malasit Hijau dan Metilen Biru)

Salah satu tujuan dikembangkannya penentuan surfaktan anionik dengan metode ini adalah untuk meningkatkan performansi analitik seperti linieritas, sensitivitas dan selektivitas metode sehingga metode ini dapat digunakan secara tepat. Setelah semua kondisi optimum diperoleh dari penelitian sebelumnya, maka langkah selanjutnya adalah pembuatan kurva baku kompleks asosiasi ion antara campuran malasit hijau dan metilen biru dengan surfaktan anionik yang dilakukan dengan cara jumlah surfaktan dibuat bervariasi sedangkan kondisi lain dibuat konstan sehingga perubahan absorbansi hanya dipengaruhi oleh jumlah surfaktan yang ditambahkan (Dewi, 2002).

Hidayat (1987) dalam Yulianti (2005) mengatakan Penentuan sensitivitas, batas deteksi dan kisaran linieritas bertujuan agar diperoleh informasi baik kualitatif dan kuantitatif serta kondisi sesungguhnya bahan yang dianalisis dengan kecermatan (*precision*) dan ketepatan (*accuracy*) yang tinggi. Penentuan sensitivitas dan batas deteksi dilakukan dengan cara konsentrasi dari larutan surfaktan dibuat bervariasi yaitu: 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,7 dan 1 ppm kemudian dianalisis sesuai dengan metode penggunaan campuran pengomplek malasit hijau dan metilen biru secara spektrofotometer tampak. Sensitivitas penggunaan metode ini ditunjukkan pada

kurva standar seperti pada gambar 6 yang menghubungkan variasi konsentrasi surfaktan terhadap absorbansinya pada panjang gelombang 617,5 nm. Kurva tersebut digunakan sebagai acuan dalam mengkalibrasi setiap besaran absorbansi ke dalam besaran konsentrasi pada pengukuran hasil spektrofotometer educator.

Kurva penentuan sensitivitas dan batas deteksi metode analisis surfaktan anionik secara spektrofotometri menggunakan campuran pengomplek malasit hijau dan metilen biru pada panjang gelombang serapan maksimum 617,5 dengan beberapa variasi konsentrasi disajikan pada gambar 6 dibawah ini:



Gambar 6. Kurva performansi analitik pembentukan kompleks asosiasi ion antara malasit hijau dengan metilen biru dengan surfaktan.

Berdasarkan kurva pada Gambar 6, didapatkan bahwa nilai intersep (a) adalah 0,0788; nilai *slope* yang menggambarkan kepekaan analisis (b) adalah 1,0417 dan nilai koefisien regresi (R) adalah 0,9987. Kurva

tersebut dapat dikatakan mempunyai hubungan linier dan sesuai dengan hukum Lambert-Beer, karena tidak berbeda secara signifikan dari nol. Berdasarkan hasil dari perhitungan batas deteksi metode analisisnya diperoleh nilai 0,00668 mg/L.

Apabila dilihat dari harga *slope* yang cukup besar dan batas deteksi yang rendah maka kepekaan dan kecermatan dari metode spektrofotometri ini cukup bagus. Bila ditinjau nilai koefisien regresi yang mendekati satu, maka hubungan antara absorbansi dengan konsentrasi menjadi sangat linier atau mendekati garis lurus dan sesuai dengan hukum Lambert Beer ($R^2 = 1$).

Skoog dan West (1980) dalam Yulianti (2005:55) menyatakan bahwa batas deteksi

adalah konsentrasi minimum dari analit yang dapat terdeteksi dengan batas kepercayaan yang diinginkan. Batas deteksi adalah konsentrasi minimum dari analit yang dapat terdeteksi dengan batas kepercayaan yang diinginkan. Batas deteksi merupakan suatu bilangan yang menunjukkan batas konsentrasi terendah dari hasil analisis yang dapat terbaca oleh spektrofotometri sehingga seorang analis merasa yakin bahwa data analisis yang diperoleh akan berbeda secara signifikan dari data pengukuran blanko (Nur, 1989) dalam (Yulianti, 2005). Hasil penentuan parameter analitik yang diperoleh dari kurva baku disajikan dalam tabel 1.

Tabel 1. Uji validitas pengukuran antara metode metilen biru dengan malasit hijau serta metode ekstraksi sinergi

Parameter Analitik	Pengompleks		
	Metilen Biru	Malasit Hijau	Campuran
Panjang gelombang maksimum (nm)	652*	621*	617,5
Limit deteksi (ppm)	0,025*	0,015*	0,00668
Ketepatan	1,276-4,026 (%)	1,101-2,349 (%)	1-3,4 (%)

Parameter analitik pada tabel 1. menunjukkan penentuan surfaktan anionik berdasarkan pembentukan kompleks asosiasi ion $\{(A-.MG+). MB+.Cl-\}$ cukup sensitif. Suatu metode dikatakan sensitif apabila perubahan kecil konsentrasi sampel menyebabkan perubahan sinyal yang cukup besar. Limit deteksi yang cukup kecil (0,00668 ppm) memungkinkan analisis surfaktan anionik dalam kadar rendah dapat dilakukan dengan metode ini. Kurva baku linier pada range konsentrasi surfaktan anionik 0,1-1 ppm dalam sampel air dan didapatkan koefisien korelasi yang baik dengan nilai kecermatan yaitu 0% dan nilai perolehan kembali (*recovery*) adalah $0,31 \pm 0,0116$ untuk nilai konsentrasi sebenarnya 0,3 ppm. Kalau dilihat dari perbandingan nilai ketepatan di atas, maka metode ini lebih bagus karena nilai ketepatannya lebih kecil dari metode sebelumnya. Nilai ketepatan untuk masing-masing konsentrasi dapat dilihat pada tabel di bawah ini:

Tabel 2. Ketepatan

No.	$X_{\text{sebenarnya}}$ (ppm)	X_{terukur} (ppm)	Ketepatan
1	0,1	0,0972	2,8
2	0,2	0,1932	3,4
3	0,3	0,308	2,6
4	0,4	0,404	1
5	0,5	0,509	1,8
6	0,7	0,71	1,4
7	1	0,99	1

3.6. Penentuan Surfaktan Anionik pada Sampel Air Sungai

Hasil yang diperoleh pada kondisi optimum dalam penentuan surfaktan anionik sodium dodesil sulfat dengan campuran pengomplek malasit hijau dan metilen biru diaplikasikan untuk menentukan konsentrasi surfaktan anionik pada sampel lingkungan yakni air sungai belakang Ma'had Putri Sunan Ampel al-Ali UIN Malang.

Hasil aplikasi pengukuran konsentrasi surfaktan anionik pada sampel lingkungan

yakni air sungai belakang Ma'had Putri Sunan Ampel al-Ali UIN Malang menggunakan campuran pengomplek malasit hijau dan metilen biru adalah sebagai berikut:

Tabel 3. Hasil pengukuran konsentrasi sampel air sungai

No.	Perlakuan	Absorbansi	Konsentrasi (ppm)	
			Fasa kloroform	Sampel
1	1	1,57	1,43	2,86
2	2	1,57	1,43	2,86
3	3	1,58	1,44	2,88
Rerata			1,43	2,86

Dari tabel di atas, menunjukkan bahwa selain metode ini dapat diaplikasikan karena pH optimumnya adalah pada pH umumnya perairan yaitu 7. Hal ini juga memberikan informasi pada kita bahwa tingkat kandungan surfaktan anionik yang terdapat dalam sungai yang dianalisis tersebut sangat tinggi sesuai dengan data yang tercantum dalam tabel di atas adalah 2,86 ppm. Masalah inilah yang kemudian sangat membutuhkan perhatian, karena kadarnya melebihi ambang yang ditentukan dalam Surat Keputusan Gubernur Kepala Daerah Tingkat 1 Jawa Timur No. 136 tahun 1994 mengenai baku mutu limbah cair pada lampiran III Golongan II batas maksimum yang diperbolehkan untuk deterjen: 1 mg/L dan menurut Peraturan Menteri Kesehatan R.I. No. 416/MENKES/IX/1990 batas syarat maksimum deterjen pada air minum: 0,05 mg/L sedangkan untuk air bersih: 0,5 mg/L (Keputusan Gubernur Kepala Daerah Tingkat 1 JATIM, 1994) dan surfaktan adalah merupakan salah satu jajaran penyebab pencemaran karena bahan ini dapat membahayakan lingkungan dan makhluk hidup yang ada di sekitarnya.

4. KESIMPULAN

Dari penelitian ini diperoleh beberapa kesimpulan:

1. Kondisi optimum untuk penentuan surfaktan anionik dengan campuran ion asosiasi malasit hijau dan metilen biru (ekstraksi sinergis) antara lain: panjang gelombang = 617,5; pH = 7, rasio antara malasit hijau dan metilen biru = 1:1, rasio mol antara surfaktan dengan ion lawan yaitu: 1/100.

2. Metode analisis surfaktan anionik ini cukup efisien, karena mempunyai limit deteksi yang cukup kecil (0,00668 ppm)
3. Metode ini bisa diaplikasikan dalam sampel perairan dengan mudah karena kondisi pHnya sesuai dengan kondisi pH umumnya perairan. Hasil analisis kadar surfaktan pada sampel air sungai belakang Ma'had Putri Sunan Ampel al-Ali UIN Malang adalah 2,86 ppm.

5. DAFTAR PUSTAKA

- APHA, 1999, Standart Methods For The Examination Of Water and Wastewater, Washington: 17th ed.
- Dewi, Diana, C., 2002, Metode Ekstraksi-Sepektrofotometri Untuk Penentuan Basi Dalam Konsentrasi Rendah Sebagai Kompleks Asosiasi Ion Tris (5-Fenil-1,10-Fenatrolin)-Besi(II)-pikrat, Tesis. Program Pascasarjana Jurusan Ilmu-Ilmu Matematika dan Pengetahuan Alam, Jogjakarta: Universitas Gadjah Mada.
- Fessenden, R.J. dan Fessenden, J.J., 1997, Dasar-Dasar Kimia Organik, Bandung: Bina Reka Aksara.
- Fessenden, R.J. dan Fessenden, J.S., 1986, Kimia Organik, Jakarta: Penerbit Erlangga.
- Keputusan Gubernur Kepala Daerah Tingkat 1 JATIM Nomor: 136 tahun 1994, Baku Mutu Limbah Cair Bagi Kegiatan Rumah Sakit Di Propinsi Daerah Tingkat I Jawa Timur, Surabaya.
- Miller, J.C and Miller, J.N., 1991, Statistik untuk Kimia Analitik, Edisi Kedua, England: Dorset Press.
- Miller, J.C and Miller, J.N., 2000, Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry, Pearson Education Limited, England: Dorset Press.
- Rochman, F., 2004, Ancaman Limbah Deterjen Pada Prokasih Dan Upaya penanggulangannya, Jurnal Kimia Lingkungan, Vol. 6 No. 1, Surabaya: Universitas Airlangga.
- Rudi, La, Suratno, W., dan Paundanan, J., 2004, Perbandingan Penentuan Surfaktan Anionik Dengan Spektrofotometer UV-ST Menggunakan Pengompleks Malasit hijau Dan Metilen biru, Jurnal Kimia

- Lingkungan, Vol. 6 No. 1, Surabaya: Universitas Airlangga.
- Sastrohamidjojo, Hardjono, 2001, Spektroskopi, Yogyakarta: Liberty.
- Suleman, A., 2002, Kimia Analitik, Bandung: Penerbit Departement Kimia ITB.
- Yulianti, Eny, 2005, Adsorpsi Metil 1-[(Butil Amino) Karbonil]-1H-densimidazol-Z-Karbamat-2 (Benomil) Pada Humin Sebagai Fraksi Tak Larut Tanah Gambut Pontianak Kalimantan Barat, Tesis, Program Pasca Sarjana, Yogyakarta: Universitas Gadjah Mada.
- Yulianti, Eny, 2007, Studi Interaksi Antara Biji Kelor Terhadap Pestisida Paraquat (1,1 dimetil 4,4-bipiridilium) dan Fosfat Dalam Medium Air, Laporan Penelitian, Malang: Universitas Islam Negeri Malang.
- Sax, N.I. and Lewis R.J., 1987, Hawley's Condensed Chemical Dictionary, New York: Van Nostran Reinhold Company Inc.