

BAB I

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Sarjana Teknik Kimia terkadang dituntut untuk memiliki keterampilan dalam hal menganalisa kandungan logam (Ca, Ba, Sr, Cu, Zn, Cd, Bi, Al, Sc, Hg, Ni, Co, Mg), kesadahan (yang dinyatakan sebagai CaCO_3 , HCO_3) dan/atau CaO di dalam sampel berwujud cair maupun dalam sampel padat. *Ultimate analysis* terhadap logam-logam di dalam sampel, atau kondisi kesadahan air, umumnya diperlukan untuk mengetahui spesifikasi bahan yang akan diolah atau diproses lebih lanjut di unit produksi. Salah satu cara menganalisa parameter tersebut di atas adalah dengan menggunakan metode analisa kompleksometri. Banyak laboratorium di berbagai jenis industri yang menggunakan metode analisa kompleksometri untuk mengukur parameter-parameter tersebut diatas seperti industri semen, industri baja serta industri yang menggunakan *steam* (uap), industri air minum kemasan, dan lain sebagainya. Sebagai contohnya, standar analisa untuk kesadahan dapat mengacu pada Standar Nasional Indonesia (SNI) Nomor 3554:2015.

Analisa kompleksometri merupakan salah satu analisa titrasi volumetrik yang mencakup pembentukan kompleks atau ion kompleks yang larut namun sedikit sekali terdisosiasi. Larutan standar yang dapat digunakan meliputi EDTA (Etilen Diamin Tetra Asetat), DCYTA (*Diamino Cyclohexane Tetraacetic Acid*), EGTA (*Ethylene Glycol Tetraacetic Acid*), NTA (Nitrilo Triasetat), dan Trien. Analisa kompleksometri yang akan dilakukan dalam praktikum ini menggunakan larutan standar EDTA (Etilen Diamin Tetra Asetat). Untuk mengetahui titik akhir titrasi dalam analisa kompleksometri menggunakan EDTA diperlukan indikator. Salah satunya adalah EBT (*Eriochrom Black T*). Titik akhir titrasi ditandai oleh perubahan warna sampel dari warna merah anggur menjadi warna biru. Sebagai titran menggunakan garam Na_2EDTA . Jika di dalam sampel terdapat logam Ca, Mg, atau Fe, maka akan terjadi substitusi antara logam berat dengan ion Natrium dalam titran Na_2EDTA . Dari hasil substitusi atau kebutuhan EDTA akan diketahui berapa kandungan logam tersebut dalam sampel. Dalam praktikum ini, mahasiswa menggunakan

analisis kompleksometri untuk menganalisis kesadahan dari berbagai sampel air dan menganalisis kadar CaO dari sampel seperti batu kapur atau bahan lainnya.

1.2. Tujuan Praktikum

1. Menganalisa kesadahan sementara, kesadahan tetap, dan kesadahan total dalam sampel yang berwujud cair.
2. Menganalisa kandungan CaO di dalam sampel berwujud padat misalnya batu gamping (*limestone*) atau batu kapur (*lime*) atau batuan lainnya.

1.3. Manfaat Praktikum

1. Mahasiswa memahami dan mempunyai keterampilan untuk menganalisa kesadahan sementara, kesadahan tetap, dan kesadahan total dalam suatu sampel cair.
2. Mahasiswa memahami dan mempunyai keterampilan menganalisa kandungan oksida logam CaO dalam batuan.

BAB II

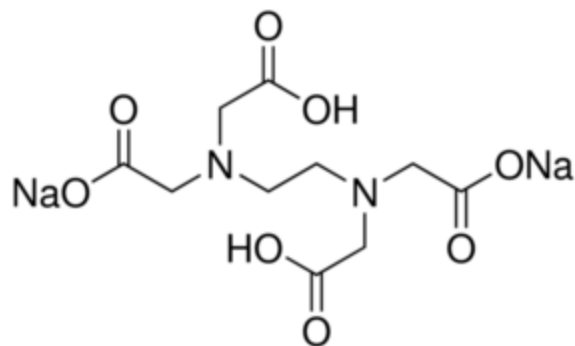
TINJAUAN PUSTAKA

1.1. Pengertian Kompleksometri

Kompleksometri adalah salah satu jenis analisa kimia kuantitatif yang melibatkan pembentukan senyawa kompleks atau ion kompleks yang larut tapi sedikit terdisosiasi (Maulizar dkk., 2022). Larutan standar yang digunakan antara lain adalah EDTA (Etilen Diamin Tetra Asetat), DCYTA (*Diamino Cyclohexane Tetraacetic Acid*), EGTA (*Ethylene Glycol Tetraacetic Acid*), NTA (Nitrilo Triasetat), Trien dan indikator yang digunakan adalah *methallochromic indicator*, berupa senyawa organik yang dapat menghasilkan warna yang intensif ketika membentuk senyawa logam kompleks. Indikator tersebut antara lain adalah EBT, *Murexide*, *Metalphthalein*, *Pyridylazo Naphthol*, *Pyrocatechol Violet*, *Xylenol Orange*, *Calcon* dan *Calgamite*. Senyawa kompleks terbentuk dari suatu reaksi ion logam suatu kation dengan suatu anion atau molekul netral. Ion logam dalam molekul kompleks disebut atom pusat sedangkan ion atau gugus terikat pada atom pusat disebut ligan. Banyaknya ikatan yang dibentuk oleh atom logam pusat disebut bilangan koordinasi logam itu. Reaksi yang membentuk kompleks ini dapat disebut sebagai reaksi asam basa Lewis, dengan ligan bertindak sebagai basa yang menyumbangkan sepasang elektronnya kepada kation yang merupakan asamnya (Day & Underwood, 1992). Indikator juga dapat bereaksi dengan H_3O^+ membentuk senyawa yang berwarna, mirip dengan senyawa kompleks metal-indikator. Dalam hal ini, maka sangat penting mengontrol pH untuk mencegah terjadinya kompetisi antara ion logam dengan H_3O^+ .

1.2. Larutan Standard EDTA (Etilen Diamin Tetra Asetat)

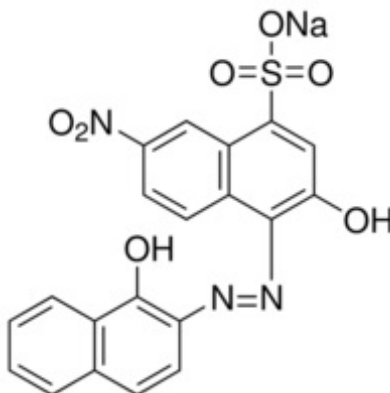
EDTA merupakan ligan seksidentat yang berpotensi dapat berkoordinasi dengan ion logam dengan pertolongan kedua nitrogen dan empat gugus asetat bebas sering disingkat H_2Y^{2-} (Migisya, 2020). EDTA merupakan larutan penetrasi pembentuk khelat yang dapat digunakan untuk analisa kimia dari berbagai logam. Titrasi ion logam dengan pembentukan khelat ini disebut titrasi khelometrik. Na_2EDTA digunakan sebagai titran dalam titrasi kompleksometri.



Gambar 2.1 Struktur Na_2EDTA

1.3. EBT (*Eriochrom Black T*)

EBT (*Eriochrom Black T*) adalah salah satu indikator ion logam yang dipakai dalam analisa kompleksometri dengan struktur molekul seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.2 dan sering dinyatakan dengan singkatan H_2In .



Gambar 2.2 Struktur *Eriochrom Black T*

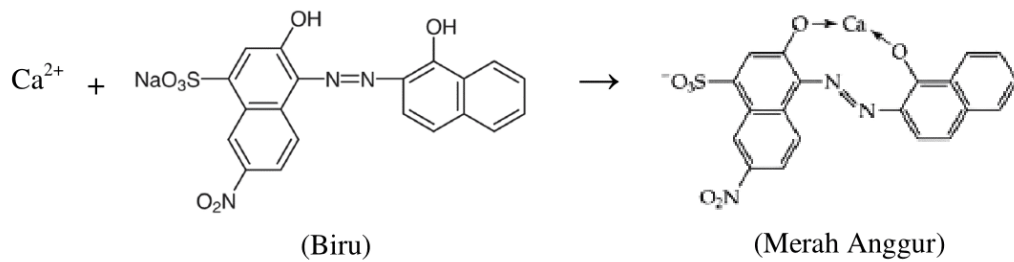
Perubahan EBT pada macam-macam pH :

H_2In^-	HIn^{2-}	In^{3-}
merah	biru	orange
pH 5,3-7,3	pH 10,5-12,5	pH > 12,5

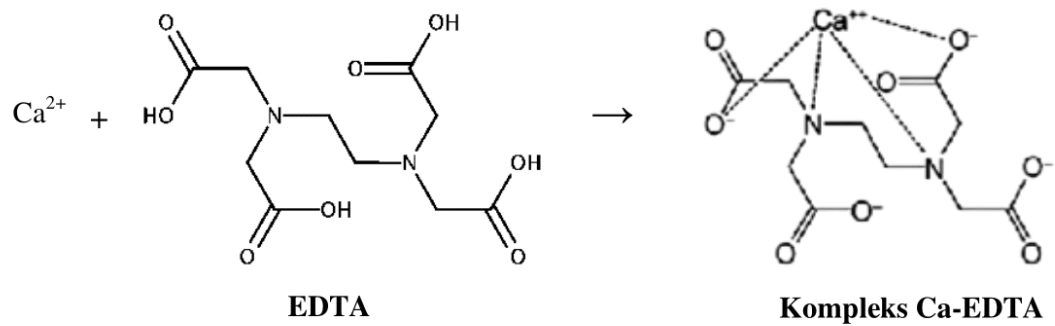
1.4. Reaksi

- $$\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{In} \longrightarrow \text{CaIn (merah)} + 2\text{H}^+$$

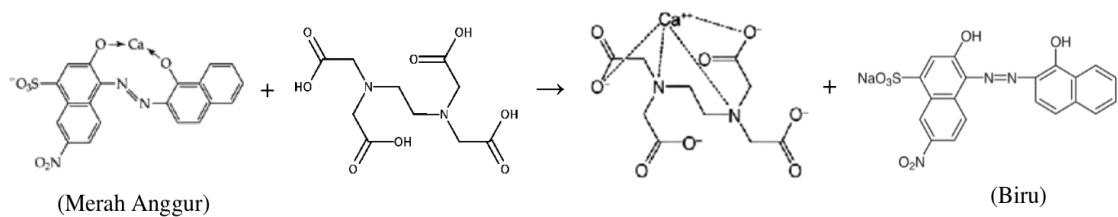
$$\text{CaIn}^- + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \longrightarrow \text{CaY}^{2-} + \text{HIn}^{2-} \text{ (biru)} + \text{H}^+$$



2. Sampel + titran



3. Sampel + indikator + titran



1.5. Larutan Buffer dan pH

Larutan buffer adalah suatu campuran asam atau basa lemah dari garamnya (Vogel, 1979). Larutan buffer dapat dibagi menjadi tiga jenis, yaitu larutan buffer asam, larutan buffer basa, dan larutan buffer netral. Ketiga jenis larutan buffer ini dapat dibuat menggunakan bahan yang berbeda-beda. Campuran dari larutan CH_3COOH dan CH_3COONa membentuk larutan buffer asam, campuran dari larutan NH_4OH dan NH_4Cl membentuk larutan buffer basa, serta campuran dari larutan NaH_2PO_4 dan Na_2HPO_4 membentuk larutan buffer netral. Larutan buffer memiliki sifat:

1. pH dianggap tidak berubah walaupun larutan diencerkan.
2. pH dianggap tidak berubah walaupun ditambah sedikit asam atau basa.

Derajat keasaman, pH minimal untuk titrasi logam dengan EDTA adalah sebagai berikut: Fe^{3+} (1,5); Hg^{2+} (2,2); Cu^{2+} dan Ni^{2+} (3,2); Pb^{2+} (3,3); Cd^{2+} (4,0); Co^{2+} dan Zn^{2+} (4,1); Fe^{2+} (5,1); Ca^{2+} (7,3); Mg^{2+} (10).

1.6. Kesadahan

Air sadah adalah air yang mengandung ion Ca^{2+} dan atau Mg^{2+} . Kesadahan dapat dinyatakan sebagai ppm CaCO_3 , ppm HCO_3 , derajat Jerman ($^{\circ}\text{D}$) maupun derajat Perancis ($^{\circ}\text{F}$).

Rumus konversi ppm CaCO_3 ke derajat Jerman ($^{\circ}\text{D}$):

$$1 \text{ ppm } \text{CaCO}_3 = 1/17,8 \text{ } ^{\circ}\text{D}$$

Rumus konversi ppm CaCO_3 ke derajat Perancis ($^{\circ}\text{F}$):

$$1 \text{ ppm } \text{CaCO}_3 = 1/10 \text{ } ^{\circ}\text{F}$$

Menurut Achmad dan Evana (2018) kesadahan diklasifikasi menjadi 2, yaitu:

1. Kesadahan sementara

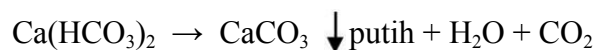
Berisi garam bikarbonat Ca dan Mg. Dapat dihilangkan dengan pemanasan.

2. Kesadahan tetap

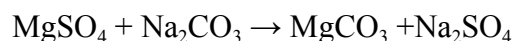
Berisi garam Ca^{2+} dan atau Mg^{2+} dalam bentuk SO_4^{2-} dan Cl^- . Dapat dihilangkan dengan menambahkan soda atau zeolit.

Cara melunakkan air sadah:

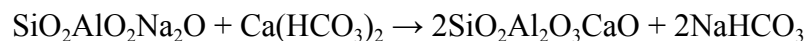
a. Kesadahan sementara dihilangkan dengan cara pendidihan



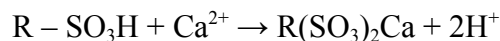
b. Kesadahan tetap dihilangkan dengan menambahkan garam Natrium CaCl_2



c. Air sadah yang mengandung garam sulfat juga dapat dihilangkan dengan cara disaring menggunakan saringan yang diberi batu zeolit sehingga anion SO_4^{2-} yang terdapat dalam air akan terjebak dalam zeolit dan akhirnya menjadi lunak.



d. Dengan resin damar sintetis



Resin ada 2 macam:

- Resin kationik untuk penukar kation
Damar yang mengandung gugus COOH / SO_3H
Rumus : RCOOH / $\text{R}(\text{SO}_3\text{H})$
- Resin amina untuk penukar anion Damar
mengandung gugus NH_2
Rumus : $\text{R}(\text{NH}_2)_2$

e. Ion exchanger

Prinsipnya sama dengan resin sintetik, diperlukan resin kation dari anion untuk mengikat logam Ca, Mg maupun ion klorida, karbonat, maupun sulfat. Air yang dihasilkan akan bebas ion-ion tersebut diatas. Air yang akan dilunakan (demineralisasi) dilewatkan melalui resin penukar ion sampai resin menjadi jenuh. Resin yang sudah jenuh diregenerasi untuk mengaktifkan kembali resinnya.

1.7. Baku Mutu Air

Baku mutu air adalah batas atau kadar makhluk hidup, zat, energi, atau komponen yang ada atau harus ada atau unsur pencemar yang ditenggang keberadaannya di dalam air. Baku mutu digunakan untuk menentukan layak atau tidaknya suatu produk sesuai ketentuannya. Sebagai parameter batas kesadahan air bersih dapat mengacu pada Peraturan Menteri Kesehatan Republik Indonesia Nomor 32 Tahun 2017 tentang Standar Baku Mutu Kesehatan Lingkungan dan Persyaratan Kesehatan Air untuk Keperluan Higiene Sanitasi, Kolam Renang, *Solus per Aqua*, dan Pemandian Umum, yang menetapkan standar baku mutu kesehatan lingkungan untuk media air untuk keperluan Higiene Sanitasi untuk kesadahan (CaCO_3) maksimum adalah 500 mg/L. Sedangkan untuk parameter batas kesadahan air minum mengacu pada Peraturan Menteri Kesehatan Republik Indonesia Nomor : 492/MENKES/PER/IV/2010 tentang Persyaratan Kualitas Air Minum yang menyatakan bahwa baku mutu kandungan CaCO_3 air minum adalah 500 mg/L.

1.8. Penggunaan Kompleksometri Dalam Industri

Analisa kompleksometri dapat digunakan dalam industri-industri. Penggunaan tersebut diantaranya:

1. Menentukan kadar CaO dalam batu gamping, gipsum, dan semen.

2. Menentukan kadar Co, Cu, Fe, Pb, Zn dalam besi baja.
3. Menentukan kadar logam Al, Ca, Mg, Zn, Pb, Cu, Co, Fe, Ni, Pb.
4. Menentukan kesadahan air *feed water boiler* (CaCO_3 , HCO_3 , °D, °F).
5. Dipakai dalam industri air minum untuk mengetahui air yang memenuhi syarat air bersih maupun minum (kandungan logam berat).

1.9. Fungsi Reagen

1. HCl = melarutkan kapur agar kotoran juga larut
2. KOH = membuat larutan basa (pH=10) agar indikator berfungsi dengan baik
3. KCN = membuat kompleks dengan bahan pengganggu sebab kation dapat bereaksi dengan EDTA
4. EDTA = larutan standard titrasi
5. Buffer = mempertahankan pH
6. EBT = indikator untuk menunjukkan perubahan TAT pada titrasi
7. MgEDTA = mencegah TAT timbul lebih awal dalam campuran Mg dan Ca sehingga meningkatkan selektivitas terhadap pembentukan kompleks CaEDTA

1.10. Sifat Fisis dan Kimia Bahan

1. HCl

Fisis :

- BM = 36,47 gram/mol
- Titik Didih = -85,5°C
- Titik Lebur = -111°C
- Massa Jenis = 1,268 gram/ml
- Tidak berwarna
- Kelarutan dalam 100 bagian air (air panas = 82,3 bagian, air dingin = 56,1 bagian)

Kimia :

- Dalam keadaan pekat dan dipanasi dapat mereduksi kromat dihasilkan ion krom, reaksi :



- Dalam keadaan encer mengendapkan merkuri sebagai Kalomel

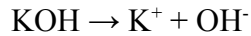
2. KOH

Fisis :

- BM = 50,1 gram/mol
- Titik Didih = 1520°C
- Titik Lebur = 380°C
- Warna putih
- Kelarutan dalam 100 bagian air (panas = 126, dingin = 97 bagian)

Kimia :

- Merupakan basa kuat yang dalam air terionisasi sebagai berikut :



- Membirukan lakmus merah
- Menyerap CO₂ dengan reaksi :



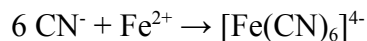
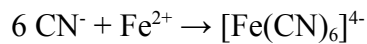
3. KCN

Fisis :

- BM = -65,11 gram/mol
- Massa Jenis = 1,529 gram/ml
- Titik Leleh = 6,345°C
- Warna jernih
- Kelarutan dalam 100 bagian air panas = 122,2 bagian
- Bentuk kristal kalsite

Kimia :

- Merupakan garam
- Dapat membentuk senyawa kompleks dengan logam yang dari golongan transisi



BAB III

METODE PRAKTIKUM

3.1. Alat dan Bahan yang Digunakan

3.1.1. Bahan

1. $\text{HCl}_{(p)}$
2. KOH
3. EDTA
4. Indikator EBT
5. Larutan Buffer
6. Na_2EDTA 0,01 N
7. MgEDTA 0,01 N

3.1.2. Alat

- | | |
|------------------------|--------------------|
| 1. Statif | 7. Pipet tetes |
| 2. Klem | 8. Corong |
| 3. Buret | 9. Pipet volume |
| 4. <i>Beaker glass</i> | 10. Pengaduk |
| 5. Erlenmeyer | 11. Cawan porselin |
| 6. Gelas ukur | 12. Labu takar |

3.2. Prosedur Praktikum

3.2.1. Penetapan Kesadahan Total

1. Ambil 10 ml sampel berwujud cair, atur pH sampai 10 dengan KOH (jika pH mencapai 12 menyebabkan Mg mengendap sehingga EDTA hanya menetapkan Ca).
2. Tambah 1 ml buffer, 1 ml KCN, dan sedikit indikator EBT.
3. Titrasi dengan Na_2EDTA sampai warna merah anggur menjadi biru terang.
4. Catat volume titran yang diperlukan.

$$\text{Kesadahan Total} = \frac{(\text{V.N})\text{EDTA} \cdot \text{BE CaCO}_3 \cdot 1000}{\text{V titrasi}}, \text{ ppm CaCO}_3$$

Keterangan:

V = Volume (mL)

N = Normalitas (N)

BM = Berat molekul (g/mol)

ppm = Part per million (mg/L)

3.2.2. Penetapan Kesadahan Tetap

1. Ambil 100 ml sampel berwujud cair, masukkan dalam *beaker glass*, didihkan selama 20-30 menit.
2. Sampel didinginkan, saring dengan kertas saring Whatmann diameter pori < 0,5 μm .
3. Encerkan filtrat sampai 100 ml dalam labu takar.
4. Ambil 10 ml filtrat yang diencerkan, atur pH sampai 10 dengan KOH.
5. Tambah 1 ml buffer, 1 ml KCN, dan sedikit indikator EBT.
6. Titrasi dengan Na_2EDTA sampai warna merah anggur menjadi biru terang.
7. Catat volume titran yang diperlukan

$$\text{Kesadahan Tetap} = \frac{(V.N)\text{EDTA} \cdot \text{BE CaCO}_3 \cdot 1000}{V \text{ titrasi}}, \text{ ppm CaCO}_3$$

$$\text{Kesadahan Sementara} = \text{Kesadahan Total} - \text{Kesadahan Tetap (ppm CaCO}_3\text{)}$$

Keterangan:

V = Volume (mL)

N = Normalitas (N)

BM = Berat molekul (g/mol)

ppm = Part per million (mg/L)

3.2.3. Penetapan Kadar CaO dalam Batu Kapur

1. Masukkan berat sampel batuan (basis kering oven) dalam *beaker glass pyrex* 250 ml, larutkan dengan 10 ml $\text{HCl}_{(p)}$.
2. Uapkan sampai kering dengan kompor listrik.
3. Larutkan residu tersebut diatas dengan HCl pekat secukupnya maks 25 ml.
4. Encerkan dengan air suling 100 ml, panaskan sampai 15 menit, encerkan lagi dengan air suling sampai 100 ml.

5. Pindahkan 5 ml larutan tersebut ke labu takar 250 ml. Encerkan dengan air suling sampai tanda batas.
6. Ambil 5 ml dan masukkan dalam labu takar 100 ml. Encerkan dengan air suling sampai tanda batas.
7. Ambil 10 ml larutan yang telah diencerkan tadi, atur pH sampai 10 dengan larutan KOH.
8. Tambah 1 ml buffer, 1 ml KCN, 2-3 tetes MgEDTA, dan sedikit indikator EBT.
9. Titrasi dengan Na₂EDTA sampai warna merah anggur menjadi biru terang.
10. Catat volume titran yang diperlukan

$$\text{Kadar CaO, \%} = \frac{(\text{V.N})\text{EDTA} \cdot \text{BE CaO} \cdot 100}{\text{berat sampel (mg)}} \times \text{fp, \%}$$

DAFTAR PUSTAKA

- Achmad, D.V.N., dan Evana. 2018. Tingkat Kesadahan Air Sumur di Dusun Gelaran 01 Desa Bejiharjo Karangmojo Gunungkidul Yogyakarta. *Fullerene Journal of Chemistry*, 3(2), 75-79.
- Badan Standarisasi Nasional. 2015. *SNI 3554-2015 Tentang Cara Uji Air dalam Kemasan* : Jakarta.
- Day, R.A., dan Underwood, A.L. 1992. *Analisis Kimia Kuantitatif*. Diterjemahkan oleh A.H. Pudjaatmaka. Penerbit Erlangga: Jakarta.
- Maulizar, I., Adriani, A., dan Safrida, Y.D. 2022. Penetapan Kadar Kalsium Pada Ikan Tongkol Segar Dan Asap Secara Kompleksometri. *Jurnal Sains & Kesehatan Darussalam*, 2(1), 35-41.
- Menteri Kesehatan Republik Indonesia. 2010. *Persyaratan Kualitas Air Minum* : Jakarta.
- Menteri Kesehatan Republik Indonesia. 2017. *Standar Baku Mutu Kesehatan Lingkungan dan Persyaratan Kesehatan Air Untuk Keperluan Higiene Sanitasi, Kolam Renang, Solus Per Aqua, dan Pemandian Umum* : Jakarta.
- Migisy, N.F. 2020. Validasi Metode Kesadahan Total Pada Air Formasi Secara Titrimetri di PT Pertamina EP Asset 3 Jatibarang Field. *Laporan Tugas Akhir*. FMIPA Universitas Islam Indonesia Yogyakarta.
- Vogel, A.T. 1979. *Buku Teks Anorganik Kualitatif Makro dan Semi Mikro*. Diterjemahkan oleh A.H. Pudjaatmaka & Setiono. Penerbit P.T. Kalman Media Pustaka: Jakarta.