

Uji Selektifitas Metode Titrimetri Analisa Klorat

Oleh :
Bayu Prianto *

Abstrak

Analisa klorat sampel elektrolisis dilakukan menggunakan metode titrimetri. Reagen besi sulfat digunakan sebagai bahan pereduksi dalam analisa tersebut. Uji selektifitas dilakukan terhadap metode tersebut untuk mengetahui keakuratan hasil analisa yang dilakukan. Hasil penelitian terlihat bahwa reagen besi sulfat selain bereaksi dengan klorat dapat pula bereaksi dengan hipoklorit maupun klorit. Sehingga rumusan penentuan kadar klorat dalam sampel elektrolisis berdasarkan metode analisa tersebut perlu dikoreksi. Jika sebelumnya metode ini dianggap hanya untuk menentukan klorat saja, maka perhitungannya harus diubah menjadi penentuan campuran hipoklorit, klorit dan klorat dalam sampel elektrolisis. Sehingga hasil perhitungan berdasarkan metode tersebut dapat lebih akurat mendefinisikan kondisi sampel elektrolisis yang dianalisa.

Kata kunci : klorat, elektrolisis, titrimetri, uji selektifitas, besi sulfat

Abstract

Chlorate analysis of electrolysis sample were done using titrimetric method. The ferrous sulfate reagent used for reductor in their analysis. The selectivity test were done for their method to determined accuracy of analysis result. The results shown that the reagent ferrous sulfate not only can react with chlorate, but can also react with hypochlorite and chlorite. The formula for determination chlorate in the electrolysis sample which based on this method analysis must be corrected. If the previous method is considered only to determine chlorate, now the formulation is corrected to determine a mixture of hypochlorite, chlorite and perchlorate in the electrolysis sample. So the results of calculation based on this method can more accurately to define the condition of electrolysis samples.

Keywords : chlorate, electrolysis, titrimetric, selectivity test, ferrous sulfate

1. PENDAHULUAN

Proses elektrolisis sodium klorida menjadi sodium perklorat, merupakan reaksi oksidasi yang bertahap mulai dari klorida, hipoklorit, klorit, klorat dan terakhir terbentuknya perklorat. Kontrol proses elektrolisis dilakukan dengan memantau kadar dari klorida dan klorat selama proses berlangsung. Metode titrimetri digunakan dalam penentuan kadar klorida dan klorat dalam sampel elektrolisis. Walaupun sama-sama menggunakan metode titrimetri, tetapi prinsip reaksi yang terjadi pada proses analisa klorida maupun klorat berbeda satu sama lain. Jika pada penentuan kadar klorida menggunakan prinsip reaksi pengendapan, sedangkan pada penentuan kadar klorat menggunakan prinsip reaksi oksidasi.

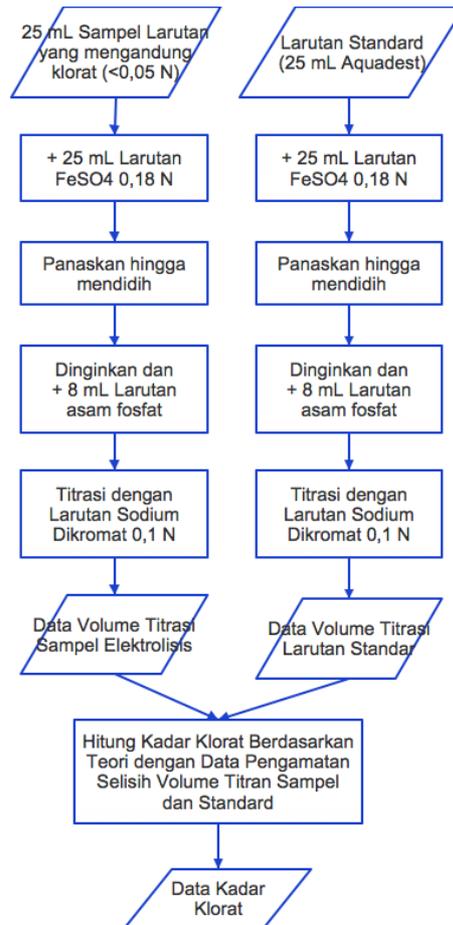
Dalam proses analisa klorat digunakan reagen besi sulfat, yang berfungsi dalam mereduksi klorat menjadi klorida. Namun, dalam sampel elektrolisis ada beberapa senyawa selain klorat yang memiliki bilangan oksidasi tinggi dan memungkinkan untuk mengalami reduksi menjadi klorida seperti halnya senyawa klorat. Senyawa tersebut diantaranya adalah hipoklorit, klorit dan perklorat. Sehingga perlu dilakukan uji apakah reagen besi sulfat yang digunakan selektif terhadap klorat.

Semakin selektif reagen yang digunakan maka semakin akurat data analisa yang diperoleh. Sehingga penelitian ini dilakukan untuk menguji selektifitas dari metode titrimetri analisa klorat dengan reagen besi sulfat yang dilakukan terhadap sampel elektrolisis yang mengandung senyawa hipoklorit, klorit, klorat dan perklorat. Penelitian ini menjadi sangat penting untuk dilakukan, karena keakuratan dalam penentuan kadar klorat secara titrimetri harus dimiliki untuk dapat memantau perubahan kondisi larutan proses elektrolisis dari waktu ke waktu. Manfaat dari penelitian ini adalah dapat memantau perubahan larutan proses elektrolisis dari waktu ke waktu dengan berdasarkan metode titrimetri yang telah diperbaharui.

*Peneliti Bidang Teknologi Propelan, Pusat Teknologi Roket - LAPAN

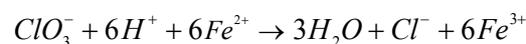
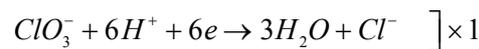
2. TINJAUAN PUSTAKA

Metode titrimetri analisa klorat didasarkan pada prinsip reaksi reduksi dan oksidasi. Suatu sampel yang mengandung senyawa klorat direaksikan dengan reagen besi sulfat. Namun, sebelumnya perlu dilakukan pengkondisian sampel agar sampel tidak terlalu pekat dan senyawa klorat dapat bereaksi sempurna dengan reagen yang dipergunakan. Kation Fe^{2+} dari besi sulfat akan mereduksi senyawa klorat menjadi klorida, dan kation tersebut mengalami oksidasi menjadi Fe^{3+} . Jumlah kation Fe^{2+} yang tersisa akan dilakukan titrasi dengan menggunakan larutan dikromat. Larutan dikromat akan mengoksidasi jumlah kation Fe^{2+} sisa setelah bereaksi dengan sampel yang mengandung klorat. Untuk lebih jelasnya dapat dilihat pada diagram alir prosedur analisa sampel yang mengandung klorat pada gambar 2.1 berikut :



Gambar 2.1. Diagram alir proses analisa sampel

Dengan berdasarkan teori yang berlaku, reaksi yang terjadi beserta rumus perhitungan penentuan kadar kloratnya dapat dituliskan seperti dibawah ini. Dengan N adalah normalitas, V adalah volum, fp adalah faktor pengenceran, n adalah mol, 1000 adalah nilai konversi dari satuan Liter menjadi satuan mLiter dan Mr adalah massa relatif.



$$\text{mol/mL } ClO_3^- = \frac{(V_{\text{TitranStandard}} - V_{\text{TitranSampel}}) \times N_{Na_2Cr_2O_7} \cdot fp}{V_{\text{sampel}}} \cdot \frac{n_{ClO_3^-}}{1000 \cdot n_{FeSO_4}}$$

$$\text{massa/mL } NaClO_3 = \text{mol/mL } ClO_3^- \times Mr \text{ } NaClO_3$$

3. METODOLOGI PENELITIAN

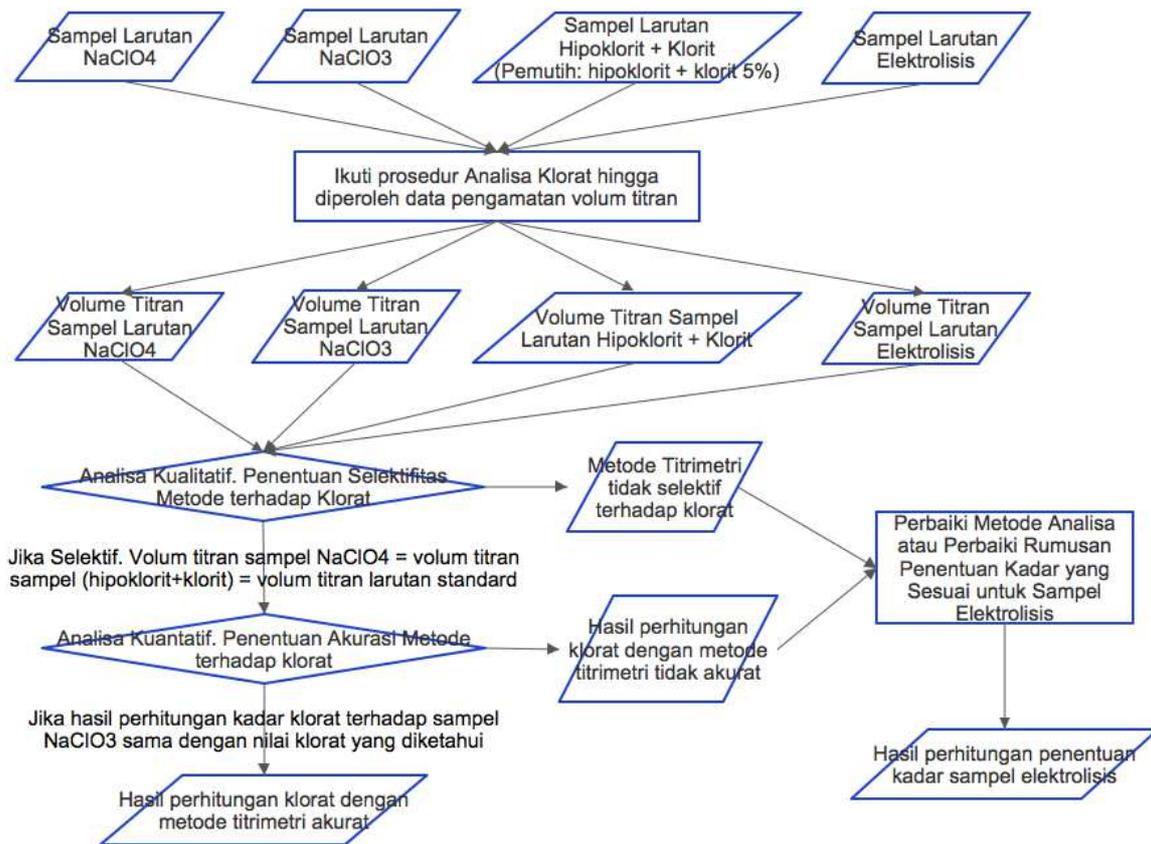
Untuk prosedur uji selektifitas, metode titrimetri analisa klorat seperti terurai pada tinjauan pustaka diujikan kepada beberapa sampel yang mengandung senyawa dengan bilangan oksidasi tinggi dan diketahui kadarnya secara pasti. Beberapa sampel yang digunakan beserta kadarnya dapat dilihat pada Tabel 3.1. Karena sulitnya dalam mendapatkan sampel larutan hipoklorit terpisah dari larutan klorit, maka dipergunakan larutan sampel campuran dari hipoklorit dan klorit. Larutan sampel campuran tersebut diambil dari produk pemutih dengan kadar (hipoklorit + klorit) diketahui sebesar 5% volum/volum. Berdasarkan literatur didapatkan bahwa massa jenis dari sodium klorit adalah sebesar 2,5 gram/mL, sedangkan massa jenis dari sodium hipoklorit adalah sebesar 1,1 gram/mL. Jadi, untuk campuran sodium hipoklorit dan sodium klorit dengan perbandingan 1:1, akan memiliki massa jenis yang merupakan rata-rata dari penjumlahan kedua massa jenis masing-masing senyawa. Sehingga untuk massa jenis campurannya adalah sebesar 1,8 gram/mL

Tabel 3.1. Jenis sampel beserta kadarnya

Jenis Sampel	Kadar dalam larutan
Larutan Sodium Perklorat (NaClO_4)	0,005 mol/mL = 0,6516 gram/mL
Larutan Sodium Klorat (NaClO_3)	0,005 mol/mL = 0,5324 gram/mL
Larutan Hipoklorit + Klorit	0,05 mL/mL Pemutih = 0,0278 gram/mL Pemutih

Dari hasil pengamatan akan diperoleh data volum titrasi terhadap masing-masing sampel dan terhadap larutan standar. Secara kualitatif akan langsung dapat terlihat bahwa metode analisa yang dipergunakan selektif terhadap klorat saja atau tidak. Dapat dilihat jika volum titran terhadap sampel yang dihasilkan mirip atau sama dengan volum titran terhadap larutan standar, berarti sampel tersebut tidak mengalami reaksi reduksi-oksidasi dengan reagen besi sulfat. Jika hal ini terjadi pada larutan sampel selain klorat, maka dapat dipastikan bahwa metode analisa tersebut selektif terhadap klorat saja. Namun, jika tidak maka perlu dipastikan metode analisa tersebut selektif terhadap senyawa apa saja.

Secara kuantitatif, hasil data pengamatan volum titran dihitung berdasarkan rumus penentuan kadar klorat seperti pada tinjauan pustaka. Metode analisa klorat dikatakan selektif terhadap klorat jika hasil perhitungan terhadap sampel larutan sodium perklorat dan larutan (hipoklorit+klorit) bernilai nol. Dan metode analisa klorat tersebut dikatakan akurat jika hasil perhitungan terhadap sampel larutan klorat memiliki nilai yang sama dengan nilai pada Tabel 3.1. Untuk lebih jelas alur pengujian metode analisa klorat dapat dilihat pada diagram alir Gambar 3.1 berikut.



Gambar 3.1. Diagram alir proses pengujian metode analisa klorat

4. HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1. Hasil Penelitian

Hasil penggunaan metode titrimetri terhadap beberapa sampel larutan diperoleh data pengamatan seperti pada Tabel 4.1. Dan berdasarkan data pengamatan tersebut diolah kembali dengan berdasarkan rumus perhitungan penentuan kadar klorat pada tinjauan pustaka, maka didapatkan data-data seperti pada Tabel 4.2.

Tabel 4.1. Hasil titrasi beberapa larutan sampel

Jenis Larutan	Volum Titran ($K_2Cr_2O_7$)
Larutan Standar	48,1 mL
Larutan $NaClO_4$	48,1 mL
Larutan $NaClO_3$	30,30 mL
Larutan (hipoklorit + klorit)	22,20 mL
Larutan Sampel Elektrolisis	34,00 mL

Tabel 4.2. Jenis sampel beserta kadar berdasarkan perhitungan kadar klorat

Jenis Sampel	Kadar dalam larutan
Larutan Sodium Perklorat ($NaClO_4$)	0
Larutan Sodium Klorat ($NaClO_3$)	0,5340 gram/mL

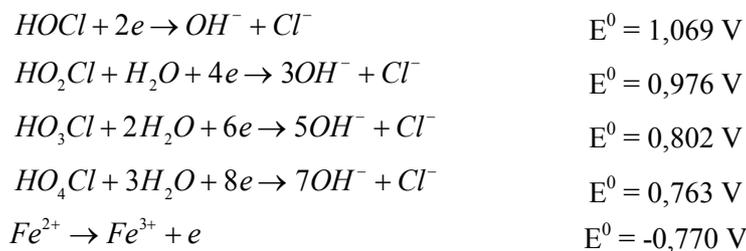
Jenis Sampel	Kadar dalam larutan
Larutan Hipoklorit + Klorit	0,0368 gram/mL
Larutan Elektrolisis	0,5001 gram/mL

3.2. Pembahasan

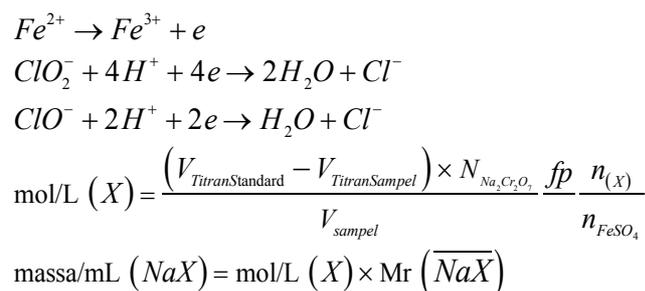
Berdasarkan data pengamatan pada Tabel 4.1, dapat terlihat bahwa sampel larutan NaClO₄ memiliki nilai volum titran yang serupa dengan nilai volum titran larutan standar. Hal ini berarti bahwa sampel larutan yang mengandung perklorat tidak terjadi reaksi reduksi-oksidasi dengan reagen besi sulfat. Sehingga senyawa perklorat dalam sampel hasil elektrolisis pun tidak akan mengganggu proses analisa kadar klorat. Namun, pada sampel larutan pemutih (mengandung hipoklorit dan klorit) terlihat memiliki nilai volum titran yang tidak sama dengan nilai volum titran larutan standar. Hal ini berarti bahwa larutan sampel larutan yang mengandung hipoklorit dan klorit mengalami reaksi reduksi-oksidasi dengan reagen besi sulfat.

Secara kualitatif berdasarkan data diatas dapat disimpulkan bahwa reagen besi sulfat yang dipergunakan dalam proses analisa kadar klorat tidaklah selektif terhadap klorat saja. Reagen besi sulfat dapat bereaksi pula terhadap senyawa hipoklorit dan klorit. Ketidakelektifan dari reagen besi sulfat ini dapat menyebabkan ketidakakuratan hasil pengukuran kadar klorat yang dilakukan terhadap sampel elektrolisis. Sehingga perlu adanya perbaikan dari rumusan penentuan kadar klorat yang sebelumnya dilakukan berdasarkan metode ini terhadap sampel elektrolisis.

Jika melihat potensial reduksi standar dari masing-masing senyawa hipoklorit, klorit, klorat dan perklorat berdasarkan penelitian sebelumnya. Dan dengan membandingkan nilai potensial reduksi standar tersebut dengan nilai potensial reduksi standar dari besi (II). Reaksi reduksi-oksidasi akan terjadi pada senyawa yang memiliki potensial reduksi standar yang apabila dijumlahkan dengan nilai potensial reduksi standar besi (II), hasilnya akan memiliki nilai yang positif. Berdasarkan prinsip tersebut, maka yang dapat bereaksi dengan senyawa besi (II) adalah hipoklorit, klorit dan klorat yang hasilnya sesuai dengan hasil uji selektifitas. Untuk lebih jelas nilai potensial reduksi standar dari masing-masing senyawa dapat dilihat pada data berikut :



Karena analisa klorat yang selama ini dilakukan ternyata tidak selektif. Maka perlu diketahui bahwa prosedur yang selama ini dilakukan adalah untuk menentukan kadar campuran hipoklorit, klorit dan klorat dalam larutan. Sehingga ada sedikit perubahan perumusan untuk menentukan berat campuran hipoklorit, klorit dan klorat tersebut. Sebagai pembanding dalam menentukan kadar campuran (hipoklorit + klorit + klorat) dalam sampel elektrolisis, dapat kita cara menentukan kadar campuran (hipoklorit + klorit) dalam sampel pemutih yang telah diketahui kadar sebenarnya. Perhatikan reaksi yang terjadi seperti berikut:

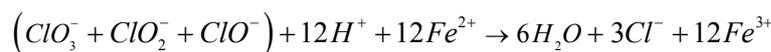
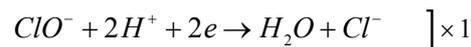
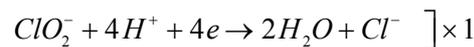
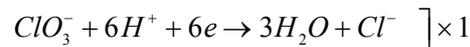


Dengan berdasarkan hasil data pengamatan yang sama, akan kita coba buktikan dengan memasukkan nilainya pada persamaan diatas dan membandingkannya dengan kadar sebenarnya dari campuran (hipoklorit + klorit) dalam sampel pemutih. Nilai X akan divariasikan menjadi X1, X2 dan X3. Dengan X1 adalah asumsi yang digunakan bahwa yang mengalami reaksi hanya hipoklorit saja, sehingga secara reaksi perbandingan $n(X1) / n(FeSO_4) = 1/2$. Sedangkan X2 adalah asumsi yang digunakan bahwa yang mengalami reaksi hanya klorit saja, sehingga secara reaksi perbandingan $n(X2) / n(FeSO_4) = 1/4$. Dan terakhir X3 adalah asumsi yang digunakan bahwa yang mengalami reaksi adalah hipoklorit dan klorit (asumsi campuran hipoklorit dan klorit = 1:1), sehingga secara reaksi perbandingan $n(X3) / n(FeSO_4) = 1/6$, dengan nilai Mr yang digunakan adalah nilai rata-rata dari penjumlahan masing-masing Mr. Data perhitungan yang dihasilkan dapat dilihat pada Tabel 4.3 berikut:

Tabel 4.3. Hasil perhitungan sampel pemutih dengan berbagai asumsi

Sampel Pemutih	Kadar
X1, Asumsi reaksi redoks hanya terjadi pada hipoklorit saja	0,0772 gram/mL
X2, Asumsi reaksi redoks hanya terjadi pada klorit saja	0,4688 gram/mL
X3, Asumsi reaksi redoks terjadi pada campuran hipoklorit dan klorit	0,0285 gram/mL

Berdasarkan hasil perhitungan diatas dan dengan membandingkan dengan nilai kadar sebenarnya dari sampel pemutih pada Tabel 3.1 yaitu sebesar 0,0278 gram/mL. Didapatkan bahwa perhitungan rumus penentuan kadar campuran dengan asumsi X3 lebih mendekati nilai sebenarnya. Sehingga perbaikan dari rumus penentuan kadar dari metode ini dapat diterapkan untuk menentukan kadar dari sampel elektrolisis. Karena reagen besi sulfat dapat bereaksi dengan hipoklorit, klorit dan klorat, maka secara keseluruhan reaksi yang terjadi beserta rumus perhitungan penentuan kadar campuran (hipoklorit+klorit+klorat) adalah seperti berikut :



$$\text{mol/L} (ClO_3^- + ClO_2^- + ClO^-) = \frac{(V_{\text{titranStandard}} - V_{\text{titransampel}}) \times N_{Na_2Cr_2O_7} \cdot f_p \cdot n_{(ClO_3^- + ClO_2^- + ClO^-)}}{V_{\text{sampel}} \cdot n_{FeSO_4}}$$

$$\text{massa/mL} (NaClO_3 + NaClO_2 + NaClO) = \text{mol/L} (ClO_3^- + ClO_2^- + ClO^-) \times \text{Mr} (NaClO_3 + NaClO_2 + NaClO)$$

Sehingga jika data pengamatan volum titran untuk sampel elektrolisis pada Tabel 4.1 dimasukkan pada persamaan terdahulu (dianggap hanya klorat yang bereaksi) dan pada persamaan baru (dianggap hipoklorit+klorit+klorat bereaksi) akan terlihat perbedaan yang signifikan. Kadar klorat berdasarkan rumus perhitungan terdahulu didapatkan nilai massa sodium klorat sebesar 0,5001 gram/mL (Tabel 4.2), sedangkan kadar campuran berdasarkan rumus perhitungan baru hasil revisi diperoleh nilai massa campuran (hipoklorit+klorit+klorat) adalah sebesar 0,2127 gram/mL. Perlu diketahui bahwa pada revisi rumus perhitungan baru tersebut menggunakan asumsi bahwa campuran hipoklorit, klorit dan klorat memiliki perbandingan yang tetap yaitu 1:1:1. Asumsi ini diambil berdasarkan bahwa senyawa hipoklorit, klorit dan klorat merupakan senyawa antara dari proses elektrolisis yang akan memiliki kecenderungan memiliki nilai perbandingan yang tetap. Perbedaan perbandingan komposisi hipoklorit, klorit dan klorat akan terjadi pada awal proses elektrolisis dan akhir proses elektrolisis saja. Sehingga revisi rumus perhitungan ini dapat dikatakan cukup baik dalam

mendeskripsikan sampel elektrolisis dibandingkan rumus perhitungan terdahulu yang sangat tidak akurat.

5. KESIMPULAN

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan dan uraian pembahasan, dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut :

- Reagen besi sulfat yang dipergunakan dalam metode penentuan kadar klorat dalam sampel elektrolisis tidak selektif terhadap klorat. Tetapi dapat terpengaruhi oleh kehadiran hipoklorit dan klorit.
- Penggunaan metode ini terhadap sampel elektrolisis perlu dilakukan perbaikan rumusan. Jika sebelumnya metode ini dipergunakan untuk menentukan kadar klorat dalam sampel elektrolisis, maka sekarang metode ini dipergunakan untuk menentukan kadar campuran hipoklorit, klorit dan klorat.

Saran untuk penelitian selanjutnya perlu dilakukan pencarian reagen yang selektif hanya terhadap klorat, tanpa terpengaruh hipoklorit dan klorit. Sehingga didapatkan suatu metode titrimetri analisa klorat yang selektif dan akurat untuk pengukuran larutan elektrolisis yang masih mengandung hipoklorit, klorit dan klorat.

DAFTAR PUSTAKA

1. Svehla, G. "**VOGEL'S: TEXTBOOK OF MACRO AND SEMIMICRO QUALITATIVE INORGANIC ANALYSIS**". Fifth Edition. Longman Inc., New York. 1979.
2. Jeffery, G.H, et al. "**VOGEL'S: TEXTBOOK OF QUANTITATIVE CHEMICAL ANALYSIS**". Fifth Edition. John Wiley & Sons Inc., New York. 1989.
3. Fified, F.W, and D. Kealey. "**Principles and Practice of Analytical Chemistry**". Fifth Edition. Blackwell Science Ltd. Germany. 2000.
4. Czarnetzki, L.R., "**Aspects of Electrochemical: Production of Hypochlorite and Chlorate**". Proefschrift. 1989.
5. Prianto, Bayu. "**Penentuan Potensial Reduksi Hipoklorit, Klorit, Klorat dan Perklorat Berdasarkan Perhitungan Kimia Teoritis dan Komputasi**". Prosiding Siptekgan XII. 2008.
6. Prianto, Bayu. "**Kajian Awal Mekanisme Reaksi Elektrolisis NaCl Menjadi NaClO₄, Untuk Menentukan Tahapan Reaksi yang Efektif dari Proses Elektrolisis NaCl**". Jurnal Teknologi Dirgantara. 2007.
7. Dotson, R.L. "**A Novel Electrochemical Process for the Production of Ammonium Perchlorate**". Journal of Applied Electrochemistry. 1993.

DAFTAR RIWAYAT HIDUP PENULIS

DATA UMUM

Nama Lengkap : Bayu Prianto
Tempat & Tgl. Lahir : Jakarta, 28 Oktober 1983
Jenis Kelamin : Laki-laki
Instansi Pekerjaan : LAPAN
NIP. / NIM. : 19831028 200604 1 003
Pangkat / Gol. Ruang : Penata / IIIc
Jabatan Dalam Pekerjaan : Peneliti
Agama : Islam
Status Perkawinan : Menikah, 1 Anak

DATA PENDIDIKAN

SLTA : SMU N 2 Tangsel Tahun: 1998-2001

STRATA 1 (S.1) : Kimia ITB Tahun: 2001-2005
STRATA 2 (S.2) : Sains Komputasi ITB Tahun: 2010-2012

ALAMAT

Alamat Rumah : GSA Kav. Anggrek Q.7 RT7/5 ds. Suradita Kec. Cisauk-
Tangerang
HP. : 081586370611
Alamat Kantor / Instansi : Jl Raya LAPAN Rumpin - Bogor
Telp. : 021 70952065
Email: bayuprianto@alumni.itb.ac.id

HASIL DISKUSI DALAM PELAKSANAAN SEMINAR

Pertanyaan :

1. Mohon dijelaskan satuannya. Maludin Sitanggung (LAPAN)

Jawaban :

1. Gram untuk berat dan ml untuk volume