Jurnal Matematika dan Pengetahuan Alam
Vol. 2, No. 1 Th. 1992 ISSN : 0853 - 0033

STUDI PENGGUNAAN ZAT PEWARNA KATIONIK UNTUK PENENTUAN Cu DALAM BENTUK DIKLHOROKUPRAT (I)

Drs. Novesar Jamarun, MS
Staf Pengajar Jurusan Kimia FMIPA Unand

ABSTRACT

Cationic dyes, i.e., methylene blue, malachite green, rhodamine B, methyl violet, have been used to extract and to determine the Cu (II), in the form of dichlorocuprate (I), spectrophotometrically.

Both malachite green and methyl violet form an ion association complex with dichlorocuprate (I). These complexes are extracted easily into chlorobenzene and benzene, respectively.

PENDAHULUAN

Penggunaan zat pewarna kationik ("Cationic dyes") untuk penentuan ion logam dimulai pada tahun 1944 oleh Kutnetsov. Semenjak itu reaksi pembentukan kompleks berwarna antara zat pewarna kationik tersebut dengan berbagai ion logam telah banyak dipelajari.

Yang dimaksud dengan zat pewarna kationik ("Cationic dyes") adalah senyawa organik berwarna dimana gugus pembawa warnanya mempunyai muatan positif. Penelitian-penelitian mengenai penggunaan zat pewarna kationik untuk penentuan ion logam dan anion telah berkembang dengan pesat.

Zat pewarna kationik dapat membentuk kompleks asosiasi ion (Ion association complex) atau pasangan ion (Ion pair) yang netral dan berwarna dengan anion kompleks. Anion ini dibentuk dari reaksi berbagai ion logam

dengan ligan-ligan pengompleks seperti ; Halogenida (X^-), Sianida (CN^-) dan Tiosianat (SCN^-). Contoh :

$$\underset{\text{ion logam}}{M^{n+}} + \underset{\text{ligan halogenida}}{(n+a)\,X^-} \longrightarrow \underset{\text{anion kompleks}}{MX^{a-}_{n+a}}$$

$$MX^{a-}_{n+a} + \underset{\substack{\text{Zat pewarna}\\ \text{kationik}}}{a\,Y^+} \longrightarrow \underset{\substack{\text{kompleks asosiasi ion}\\ \text{yang netral dan bewarna}}}{(aY^+, MX^{a-}_{n+a})}$$

Karena kompleks asosiasi ion yang mengandung ion logam tersebut secara keseluruhan adalah netral (tidak bermuatan) dan kebanyakan memiliki warna yang kuat, maka kompleks tersebut dapat digunakan untuk mengekstraksi jumlah renik berbagai ion logam yang terdapat dalam pelarut air, kedalam pelarut organik dan kemudian menetapkannya secara spektrofotometri. Metoda ini merupakan metoda yang ideal untuk memisahkan komponen dalam jumlah renik dari komponen lainnya.

Pada tahun 1953 E.G Kochneva menggunakan zat pewarna kationik ungu metil untuk penentuan jumlah renik Zn, mula-mula ion Zn dikomplekskan dengan anion tiosianat pada pH = 1 dan kemudian diasosiasikan dengan ungu metil membentuk kompleks asosiasi ion. Kochneva juga telah menggunakan zat pewarna kationik lainnya diantaranya metil jingga, indolin merah, hijau malakhit dan azo benzena.

C.E. White dan H.J Rose (1953) menggunakan zat pewarna kationik rodamin B untuk penentuan antimon (Sb), dimana Sb dikomplekskan terlebih dahulu dengan anion khlorida membentuk $SbCl_3^-$. Anion kompleks $SbCl_3^-$ tesebut diasosiasikan dengan rodamin B membentuk kompleks asosiasi ion.

Pada tahun 1986 S.Uchikawa dan S. Shigeya menggunakan zat pewarna kationik hijau malakhit untuk penentuan boron (B). Metoda ini dapat digunakan untuk penentuan boron (B) dalam batas-batas konsentrasi $1{,}25 \times 10^{-6}$ M sampai dengan $2{,}50 \times 10^{-6}$ M dan telah digunakan untuk penentuan boron dalam air laut.

Koh et al. (1978) menggunakan zat pewarna kationik biru metilena untuk penetapan jumlah renik Cu (II). Mula-mula ion logam Cu (II) direduksi menjadi Cu (I), kemudian dikomplekskan dengan anion sianida pada pH = 5 dan diasosiasikan dengan zat pewarna kationik biru metilena (MB^+). Reaksinya adalah sebagai berikut:

$$2Cu^{++} + 5CN^- + 3H_2O \longrightarrow 2Cu(CN)_2^- + CN^- + 3H_2O$$

ligan — an ion kompleks

$$Cu(CN)_2^- + MB^+ \longrightarrow (MB^+, Cu(CN)_2^-)$$

zat pewarna kationik — kompleks asosiasi ion yang netral dan bewarna

Metoda ini dapat digunakan untuk penetapan Cu (II) dalam batas konsentrasi 0,013 ppm sampai dengan 0,512 ppm.

G. Martin (1954) menggunakan zat pewarna kationik rodamin B, rodamin C, ungu metil dan biru metilena untuk penentuan ion logam Zn dalam batas konsentrasi 2 ug/ml sampai dengan 20 ug/ml.

K. Yamamoto dan S. Motomizu (1987) berhasil menggunakan zat pewarna kationik ungu etil (EV^+) untuk penetapan jumlah renik Cu (II), dimana ion logam Cu (II) tersebut direduksi terlebih dahulu menjadi Cu (I) kemudian dikomplekskan dengan anion khlorida pada pH = 5 membentuk anion kompleks dikhlorokuprat (I). Aniom kompleks dikhlorokuprat (I) tersebut diasosiasikan dengan zat pewarna kationik ungu etil (EV^+) membentuk kompleks (EV^+, $CuCl_2^-$). Metoda ini dapat digunakan untuk menetapkan Cu (II) dalam batas-batas konsentrasi 0,04 ppm sampai dengan 0,90 ppm.

Bertitik tolak dari hal tersebut, maka dalam penelitian ini dilakukan studi penentuan Cu (II) dalam bentuk dikhlorokuprat (I) dengan menggunakan beberapa zat pewarna kationik, sehingga akan dapat diperluas penggunaan zat pewarna kationik untuk penetapan ion logam Cu (II).

PELAKSANAAN PENELITIAN

1. Alat-alat

Untuk pengukuran dipakai Spektrofotometer sinar tampak, sinar UV merekam sendiri 'Shimadzu UV-210 A, pH meter E-603 dan alat-alat gelas yang biasa dipakai di laboratorium Kimia.

2. Bahan dan Pelarut

Zat-zat yang digunakan semuanya berkualitas pro analisis dari pabrik Merck antara lain ; $CuSO_4$, asam askorbat, KCl, asam asetat, natrium asetat, rodamin B, ungu metil, hijau malakhit, biru metilena, benzena, toluena, khloroform, khlorobenzena dan 1,2 dikhloroctana, akuades, buffer pH 5.

3. Prosedur Kerja

Penentuan λpada absorban maks (λmaks) dari zat pewarna kationik dan dari kompleksnya dengan $CuCl_2^-$ didalam air dilakukan sebagai berikut :

Pipet 5 ml larutan $CuSO_4$ 1×10^{-4} M; 1 ml asam askorbat 0,1 M; 2 ml KCL 0,6 M; 2 ml hijau malakhit $1,5 \times 10^{-3}$ M dan 3 ml buffer pH = 5 kedalam labu ukur 100 ml, encerkan sampai tepat batas. Konsentrasi akhir zat pewarna kationik hijau malakhit adalah 3×10^{-5} M. Ukur absorban (A) pada λ450 nm - 700 nm. Ulangi percobaan diatas, tetapi tanpa penambahan Cu (blanko). Hal yang sama juga dilakukan terhadap zat pewarna kationik rodamin B, biru metilena dan ungu metil.

Penentuan λpada absorban maks (λmaks) dari zat pewarna kationik dan dari kompleksnya dengan $CuCl_2^-$ setelah diekstraksi kedalam pelarut organik dilakukan sebagai berikut :

Pipet 5 ml larutan $CuSO_4$ 1×10^{-4} M, 1 ml asam askorbat 0,1 M; 2 ml KCL 0,6 M; 2 ml hijau malakhit $1,5 \times 10^{-3}$ M, 3 ml buffer pH = 5 kedalam corong pisah 100 ml, encerkan dengan akuades sampai volume total 30 ml. Ekstraksi kedalam 5 ml khlorobenzena. Ukur abrsorban (A) pada λ 450 nm-700 nm. Ulangi percobaan diatas, tetapi tanpa penambahan Cu (blanko). Lakukan

hal yang sama terhadap zat pewarna kationik rodamin B, biru metilena, dan ungu metil dan terhadap pelarut khloroform, 1,2 dikhloroetana, toluena dan khlorobenzena. Seleksi zat pewarna kationik dan pelarut dilakukan dengan membandingkan nilai absorban dengan dan tanpa larutan $CuSO_4$.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Dalam penelitian ini didapat panjang gelombang pada absorban maksimum (λ maks) dari zat-zat pewarna kationik pada konsentrasi 3×10^{-5} M didalam air, untuk hijau malakhit = 618 nm, biru metilena = 664 nm, rodamin B = 552 dan ungu metil 586 nm. Sedangkan panjang gelombang pada absorban maksimum (λ maks) dari kompleks zat pewarna kationik dengan $CuCl_2^-$ didalam air diperoleh sama dengan λ maks zat pewarna kationikaya (Tabel 1.).

Nilai λ maks yang diperoleh ini tidak jauh berbeda dengan nilai λ maks yang dilaporkan M. Windolz (1976) yaitu untuk hijau malakhit = 617 nm, untuk biru metilena = 668 nm, untuk rodamin B = 554 nm dan untuk ungu metil = 554 nm - 557 nm.

Tabel 1
Panjang gelombang pada absorban maksimum (λ maks) dari beberapa zat pewarna kationik dan dari kompleknya dengan $CuCl_2^-$ didalam air.

Zat pewarna kationik	(λ maks)* (nm)	Absorban (A)	
		blanko**	($CuCl_2^-$)***
Biru metilena	664	1,41	1,41
Hijau malakhit	618	1,63	1,69
Rodamin B	552	1,53	1,53
Ungu metil	586	1,25	1,21

Konsentrasi zat pewarna kationik adalah $3x10^{-5}$ M.

* = panjang gelombang maksimum dari zat pewarna kationik dan dari kompleksnya dengan $CuCl_2^-$. ** = absorban zat pewarna kationik.

*** = absorban kompleksnya.

Tabel 1 memperlihatkan kompleks antara $CuCl_2^-$ dengan keempat zat pewarna kationik diatas, hanya kompleks hijau malakhit dengan $CuCl_2^-$ yang memberikan tingkat penyerapan (absorban) berbeda dengan zat pewarna kationiknya (1,69 vs 1,63). Adanya perbedaan absorban tersebut walaupun kecil, menunjukkan terbentuknya suatu kompleks anatara zat pewarna kationik hijau malakhit (MG^+) dengan $CuCl_2^-$, yaitu kompleks (MG^+, $CuCl_2^-$). Tetapi didalam air tetapan elektriknya besar, kompleks asosiasi ion tersebut konsentrasinya akan kecil karena kompleks tersebut tidak stabil dan sebagian besar akan mengurai.

Panjang gelombang pada absorban maksimum untuk zat pewarna kationik dan kompleksnya dengan $CuCL_2^-$ didalam pelarut organik pada konsentrasi Cu 1×10^{-4} M adalah sama (Tabel 2).

K. Yamamoto dan S. Motomizu (1987) juga melaporkan, bahwa pada umumnya λ maks zat pewarna kationik dengan λ maks kompleksnya dengan ion logam adalah sama.

Hasil pengukuran absorban pada maks, dari zat-zat pewarna kationik tersebut dan kompleksnya dengan $CuCl_2^-$ dalam beberapa pelarut organik dapat dilihat pada Tabel 2. Walaupun pada umumnya absorban pada λ maks zat pewarna kationik dengan kompelksnya adalah sama, tetapi zat pewarna kationik ungu metil didalam toluena dan hijau malakhit didalam khlorobenzena memperlihatkan adanya perbedaan absorban (Δ A) antara kompleks yang terbentuk dengan zat pewarna kationik itu sendiri. Nilai Δ A yang terbesar adalah untuk kompleks $CuCl_2^-$ dengan hijau malakhit (MG^+, $CuCl_2^-$) didalam pelarut khlorobenzena. Jadi zat pewarna kationik yang paling baik untuk penentuan Cu dalam bentuk $CuCl_2^-$ adalah hijau malakhit dan untuk mengekstraksinya digunakan khlorobenzena. Hasil ini sesuai dengan hasil penelitian yang dilakukan oleh K. Yamamoto dan S. Motomizu(1987) yang menyatakan bahwa kompelks (MG^+, $CuCl_2^-$) akan terekstraksi dengan baik kedalam pelarut khlorobenzena.

Pada kolom A juga dapat dilihat bahwa ungu metil di dalam pelarut toluena (A = 0,29) dan hijau malakhit di dalam benzena (A = 0,20) mungkin dapat digunakan pada penentuan Cu dalam bentuk $CuCl_2^-$. Hal ini disebabkan oleh karena pengaturan kondisi yang optimum akan dapat memperbesar perbedaan absorban komplek zat pewarna kationik dengan $Cu\,Cl_2^-$ tersebut.

Perbedanaan absorban tersebut disebabkan oleh terbentuknya kompleks asosiasi ion antara zat pewarna kationik ungu metil (MV^+) dengan anion kompleks $CuCl_2^-$ membentuk (MV^+, $CuCl_2^-$) dengan zat pewarna hijau malakhit (MG^+) dengan anion kompleks $CuCl_2^-$ membentuk (MG^+, $CuCl_2^-$), sehingga kompleks tersebut dapat diekstraksi kedalam pelarut organik.

Tabel2

Hasil pengukuran absorban pada λ_{maks} dari beberapa zat pewarna kationik dan dari kompleksnya dengan $CUCl_2$. Yang terekstraksi ke dalam pelarut organik

Zat pewarna kationik	pelarut	λ_{maks} (nm)	Absorban (A) Blanko	Absorban (A) CuCl2	A
Biru metilena	- Benzena	655	0,05	0,04	-
	- Toluena	655	0,02	0,03	0,01
	- Khlooform	651	1,44	1,68	0,24
	- 1,2 dikhloro etana	656	1,36	1,36	-
	- Khlorobenzena	646	0,48	0,45	-
Hijau malakhit	- Benzena	633	0,06	0,26	0,20
	- Toluena	631	0,04	0,03	-
	- Khloroform	614	2,04	2,03	-
	- 1,2 dikhloro etana	621	2,01	2,03	0,02
	- Khlorobenzena	629	0,56	1,00	0,44
Ungu metil	- Benzena	597	0,22	0,23	0,01
	- Toluena	599	0,11	0,40	0,29
	- Khloroform	614	1,29	1,92	-
	- 1,2 dikhloro etana	606	1,91	1,93	0,03
	- Khlorobenzena	600	1,63	1,83	0,19
Rodamin B	- Benzena	556	0,04	0,03	-
	- Toluena	560	0,03	0,02	-
	- Khloroform	543	1,40	1,36	-
	- 1,2 dikhloro etana	545	1,47	1,47	-
	- Khlorobenzena	558	0,19	0,17	-

Konsentrasi zat pewarna kationik = $1x10^{-4}$ M

$A = A(CuCl_2^-) - A(blanko)$. A (blanko) dan $A(CuCl_2^-)$ adalah absorban zat pewarna kationim dan kompleksnya.

DAFTAR PUSTAKA

1. Fries, J. and H. Getrost., (1977) *Organic Reagents for Traco Analysis*, E. Merck, Darmstadt.

2. Morrison, G. H. and H. Freiser., (1965) *Solvent Extraction in Analitical Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, N. Y

3. Ismono., (1978) *Cara-cara Pemisahan dan Cara-cara Elektrokimia dan Pengantar Termo Analisis*, Departemen Kimia ITB.

4. Kochneva .E.G,. (1953) Photocolorimetric Determination of Small amount of Zink with the Aid of Methyl Violet and Ammonium Thiocyanate, *C. A. 47*, 3180

5. Koh. T. Aoki and Y. Suzuki., (1978) Spectrophotometric Determination Copper (II) by Formation of Dicyanocuprat (I) and solvent Extraction with Methylene Blue, *C.A.,50*, 881-884

6. Kuznetsov,I., (1944) Color Reaction for Zn, Cd, Hg and other Elements,*C.A, 38*, 3925

7. Martin,G., (1954) Etude de la Specipite de la methode de microdosage Colorimetrique du bore par le Cromotrope 2B en Prosence d' andhydride acetique, *Bull. Soc. Chim. Biol, 36*, 719-720.

8. Uchikawa, S and S. Shigeya., (1986) Extraction Spectrophotometric Determination of Boron with Benzilic acid and Malachite green, *C.A, 104*, 581.

9. White.C.E. and H.J. Rose., (1953) Separation of Antimony by Solvent Extraction, *Anal. Chem, 25*, 351-353.

10. Yamamoto, K and S. Motmizu., (1987) Solvent Extraction of Copper as its Ion Association Complex with Ethyl violet and its Application the Spectrophotometric Determination of Copper, Analyst, *C.A., 112*, 1011-1014.