

KOLORIMETRIK SAMPLER PASIF UNTUK GAS NO₂ MENGUNAKAN MEDIA KERTAS SARING

Siswoyo, Bambang Piluharto, Asnawati dan Zulfikar
Laboratorium Kimia Analitik
Jurusan Kimia FMIPA Universitas Jember

ABSTRACT-Preliminary investigation to use Saltzman reagen in constructing a colorimetric passive sampler for quantitative determination of NO₂ gas has been carried out. Main components of reagen: sulfanilic acid, N-(1-Naphthyl) ethylene diamine dihydrochloride and p-toluene sulfonic acid, were immobilised onto Whatman filter paper as solid support material for taking place of the reagen with NO₂ gas.

Based on a series investigation that implemented, it was found that the passive sampler give a good response quantitatively namely measured absorbance was proportional to time exposure of NO₂ 450 ppm in interval time 1 – 8 minutes with a fairly good linearity respond R²=0.98. On the other hand a resulted specific colour was sufficient because of its stability for three days after interacts with the gas analyte. Investigation of time exposure more than 8 minutes has resulted an expected colour change.

This phenomenon was suspected due to some sequences action that was started with inequal between reagen capacity and supplied NO₂ gas continuously at constant concentration, further reaction between NO₂ with the resulted colour complex and other things that probably affects i.e. water content or reduced etilen glycol that interacted with dry NO₂. It was necessary to implement further investigation to evaluate the performance of the filter paper-based passive sampler before evaluating, its performance in a real air environment.

Keywords : passive sampler, colorimetric, nitrogen dioksida, reflektance, air pollution

1. PENDAHULUAN

Polusi udara yang diketahui telah banyak menimbulkan efek yang membahayakan lingkungan, khususnya lingkungan udara. Hal ini perlu ditanggulangi dengan segenap kemampuan yang dimiliki manusia, sebagai pihak yang paling bertanggung jawab terhadap munculnya masalah ketidak seimbangan lingkungan.

Oksida-oksida dari nitrogen (NO_x) hampir semuanya merupakan polutan udara, namun yang cukup mendapat perhatian, terutama terkait dengan aktifitas antropo-genik, adalah nitrogen oksida (NO) dan nitrogen dioksida (NO₂). Istilah NO_x, total oksida nitrogen, umumnya digunakan untuk menyatakan jumlah konsentrasi NO dan NO₂. Seperti halnya sulfur dioksida (SO₂), NO_x ini cukup kontributif terhadap terjadinya

hujan asam (USEPA, 2005a). Pada konsentrasi yang tinggi, oksida nitrogen beracun bagi kesehatan manusia dan menghambat pertumbuhan tanaman (USEPA, 2005b).

Oksida nitrogen adalah hasil samping dari berbagai proses pembakaran, utamanya pada temperatur tinggi. Hampir semua polutan oksida nitrogen diemisikan sebagai NO yang kemudian dioksidasi lebih lanjut menjadi NO₂ pada temperatur ambien. Sumber utama oksida ini adalah emisi dari alat transportasi dan pembakaran bahan bakar fosil generator listrik. Dalam ruangan konsentrasi tinggi, oksida nitrogen dapat berasal dari kompor gas dan pemanas berbahan bakar gas maupun minyak tanah (Quackenboss, et.al, 1986).

Sebelum melakukan proses penanggulangan dampak polutan tersebut, perlu adanya usaha monitoring untuk mengetahui tingkat polusinya. Apakah masih dalam batas-batas yang diizinkan atau sudah melampaui ambang batas yang mengkhawatirkan? Monitoring polutan udara dapat dilakukan secara aktif, pasif atau otomatis. Metoda monitoring aktif dan otomatis biasanya cukup mahal biaya peralatan dan operasionalnya. Untuk negara berkembang seperti Indonesia, metoda pasif mungkin lebih cocok mengingat biaya operasional yang lebih murah, peralatan yang lebih sederhana dan bisa diterapkan untuk monitoring daerah yang cukup luas. Biaya monitoring akan dapat lebih ditekan seminimal mungkin apabila bahan atau peralatan tidak sepenuhnya tergantung dari import luar negeri namun dibuat di dalam negeri. Disamping menghemat biaya juga dapat menjadi stimulan penelitian-penelitian lanjut di bidang disain sampler untuk analisis kuantitatif komponen polutan udara yang lain.

Pasif atau difusif sampling diketahui sebagai metoda analisis termurah untuk keperluan monitoring kualitas air yang dapat memberikan

gambaran menyeluruh tentang level rata-rata polutan pada sebuah lokasi. Pasif sampler pada umumnya terbuat dari tabung plastik atau gelas yang transparan, terbuka atau tertutupi oleh membran pada salah satu ujungnya dan suatu media penangkap/penyerap tertentu terletak pada ujung lainnya atau mengisi penuh keseluruhan tabung.

Sampler ini menangkap polutan selama waktu tertentu yang terletak pada ujung lainnya atau mengisi penuh keseluruhan tabung. Sampler ini menangkap polutan selama waktu tertentu (hari atau minggu) dan setelah selesai di bawa ke laboratorium untuk analisis dengan metoda analisis yang standar. Sampler jenis ini telah banyak digunakan sebagai alat penilai ruang kesehatan (*occupational health assessment*) dan personal monitor (Dore and Mc Ginlay, 1997). Teori tentang pergerakan analit gas dalam difusif sampler pertama kali dikemukakan oleh Palmes *et al.* (1976).

Perkembangan selanjutnya dari pasif sampler ini adalah adanya penambahan reagen tertentu terhadap media penangkap yang mampu menghasilkan indikasi ukuran besarnya analit yang tertangkap. Indikasi yang paling banyak digunakan adalah warna yang spesifik. Pasif sampler jenis ini lebih populer dengan nama tabung detektor kolorimetrik (*colorimetric detector tube*) dengan panjang noda warna (*colorimetric stain*) merupakan merupakan indikator kuantitatif konsentrasi analit. Fenomena teoritis tabung detektor kolorimetrik yang mengikuti hukum Fick diformulasikan dalam persamaan berikut (May, 1989)

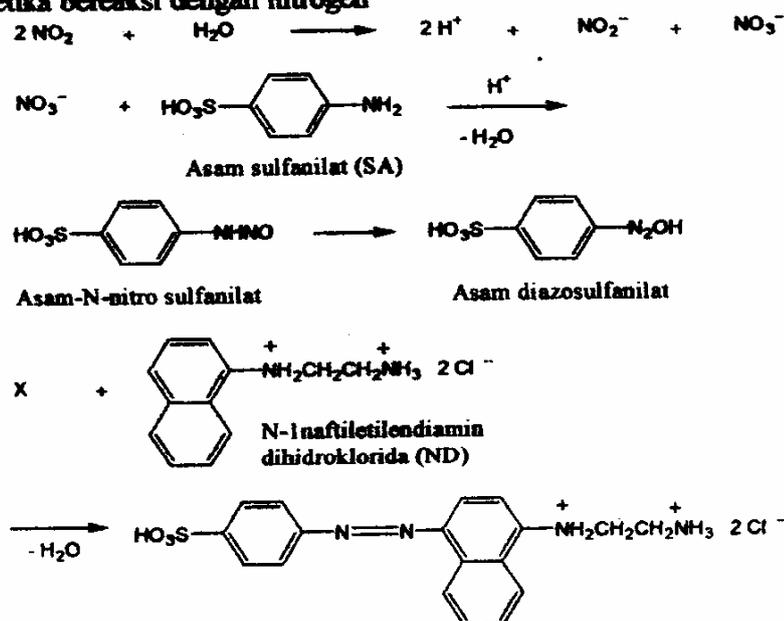
$$l = \left(\frac{2D\Delta c t}{k_i} \right)^{1/2} \dots\dots\dots(1)$$

dimana :

- l = panjang noda warna
- D = koefisien difusi
- Δc = perbedaan konsentrasi analit di ambient dan dalam tabung
- k_i = kapasitas adsorpsi media

Pengukuran gas NO₂ di udara biasanya menggunakan instrument *luminescence* atau spektrofotometer (Sigsby *et al.*, 1973). Walaupun limit deteksi dari metoda ini bisa mencapai 50 ppb dan diketahui sangat akurat (Skoog, *et al.*, 1996), namun harga instrumennya dan biaya analisis sangat mahal. Salah satu metoda spektrofotometri untuk gas NO₂ yang cukup populer adalah dengan menggunakan reaksi *diazocoupling* yang juga dikenal dengan metoda Saltzman (Saltzman, 1954) dan reagen yang digunakan dinamakan reagen Saltzman.

Mekanisme reaksinya dapat digambarkan sebagaimana pada skematik pada Gambar 1 (Tanaka *et al.*, 1998). Reagen yang terdiri dari asam p-toluensulfonat, asam sulfanilat, N-1-naftil etilen diamin dihidro-klorida dan metanol. Ketika bereaksi dengan nitrogen



Gambar 1. Mekanisme reaksi dengan metoda Saltzman

Tulisan ini akan menyajikan hasil penelitian untuk mentransformasi metoda Saltzman konvensional, dimana reaksi terjadi pada larutan dalam kuvet spektrometer, menjadi metoda sampling pasif kolorimetrik dimana reaksi berlang-

dioksida akan berubah warnanya dari jernih menjadi merah, dan dapat diukur intensitasnya dengan spektrofotometer pada panjang gelombang 555 nm.

Dalam aplikasi metoda Saltzman ini, harus didahului dengan pengambilan terhadap sample NO₂ dengan media penyerap tertentu. Kemudian diikuti dengan pelepasan gas NO₂ dari sampler, baik dengan ekstraksi pelarut atau desorpsi panas. Setelah itu direaksikan dengan reagen Saltzman dan hasilnya diukur dengan spektrofotometer (Bush *et al.*, 1998).

sung pada media padat yang mengandung pereaksi Saltzman. Dalam penelitian ini yang digunakan sebagai media padat adalah kertas saring dengan alasan mudah dalam penyiapan, relatif homogen dan murah serta mudah diperoleh. Target dari

penelitian ini adalah mengetahui respons sampler kertas saring yang diperlakukan dengan reagen Saltzman, terhadap variasi waktu interaksi dengan gas NO₂, serta mengkaji perlakuan awal untuk mempersiapkan sampler pasif tersebut siap untuk digunakan serta kestabilan kompleks warna yang dihasilkan.

2. METODE PENELITIAN

2.1 Pembuatan kolorimetrik sampler pasif berbasis kertas saring

Ke dalam 30 mL akuades, dimasukkan 0,5 gram asam sulfanilat (Aldrich), 0,015 gram N-(1-Naftil) etilen diamin dihidro-klorida (Fluka), 0,088 gram asam p-toluen sulfonat (Fluka), 20 mL etilen glikol (Aldrich). Setelah larut, selanjutnya ditambahkan 45 mL metanol dan diencerkan dengan akuades sampai volume 100 mL. Kertas saring Whatman No.1 direndam ke dalam larutan di atas selama 5 menit. Akhirnya kertas diuapkan sampai kering pada temperatur ruang selama 1 jam dan disimpan dalam desikator.

2.2 Pengujian pasif sampler terhadap variasi waktu reaksi dengan gas

Kertas saring yang telah diperlakukan seperti di atas kemudian diletakkan dalam posisi tergantung di dalam labu leher tiga 250 ml yang memiliki inlet dan outlet untuk pengaliran gas. Gas NO₂ 450 ppm (*Air Product*) dialirkan ke dalam labu dengan laju alir 2.5 ml/menit dengan lama waktu mengalirkan (waktu pemaparan) adalah 1, 2, 4, 6, 8 dan 12 menit. Laju alir gas dikontrol dengan *Mass flow controller* (MKS Instrument). Dalam setiap variasi waktu alir, terdapat satu kertas saring yang berada dalam labu leher tiga dan secepatnya disimpan dalam desikator begitu waktu pemaparan sudah terpenuhi. Pengukuran kolorimetrik kemudian dilakukan menggunakan S2000 Miniature

Fiber Optic Spectrometer (*Ocean Optic*) dengan cara menentukan nilai reflektan dari kertas saring pada panjang gelombang yang sesuai.

2.3 Cara penge-ringan kertas saring-reagen Saltzman

Investigasi ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh dari beberapa cara pengeringan dari kertas saring yang digunakan sebagai sampler pasif setelah dicelupkan ke dalam larutan Saltzman. Lima cara pengeringan diuji yaitu (1) Pengeringan dalam lemari asap; (2) Pengeringan dalam desikator selama 4 jam; (3) Pengeringan dalam desikator selama 6 jam; (4) Penge-ringan dalam ruangan terbuka; (5) Penge-ringan dalam desikator yang dilanjutkan dengan open room.

2.4 Konversi reflektansi ke absorbansi

Hasil pengukuran nilai reflektansi dari pasif sampler setelah berinteraksi dengan gas nitrogen dioksida pada variasi waktu tertentu kemudian dianalisis untuk keperluan pengukuran kuantitatif. Nilai reflektansi dapat dinyatakan prosentasi reflektansi (%R_λ) relatif terhadap reflektansi dari senyawa standar. Pada S2000 Miniature Fiber Optic Spectrometer yang digunakan dalam penelitian ini, prosentase ini dinyatakan sebagai berikut

$$\% R_{\lambda} = \left(\frac{S_{\lambda} - D_{\lambda}}{R_{\lambda} - D_{\lambda}} \right) \times 100 \% \dots(2)$$

dimana S adalah intensitas sample pada panjang gelombang λ, D adalah "intensitas gelap" pada panjang gelombang λ, R adalah intensitas referensi pada panjang gelombang λ (Forbes, *et.al.*, 1999) Pada beberapa kasus nilai reflektansi dapat dikonversi ke nilai absorbans atau transmitans, dengan menggunakan formula berikut :

$$Absorbance = A_{\lambda} = \log[1/R] \dots\dots(3)$$

Di mana:

$R = I_s/I_R$ = reflektansi

I_R = intensitas referensi

I_S = intensitas sampel.

Nilai absorbansi pada S2000 Spectrometer, didefinisikan sebagai berikut :

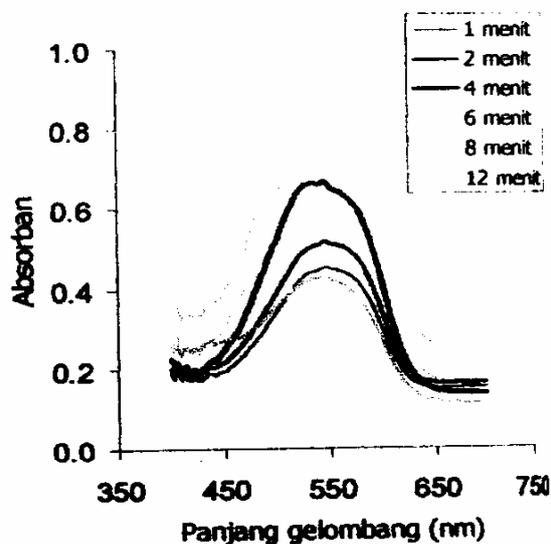
$$A_\lambda = -\log_{10} \left(\frac{S_\lambda - D_\lambda}{R_\lambda - D_\lambda} \right) \dots \dots (4)$$

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

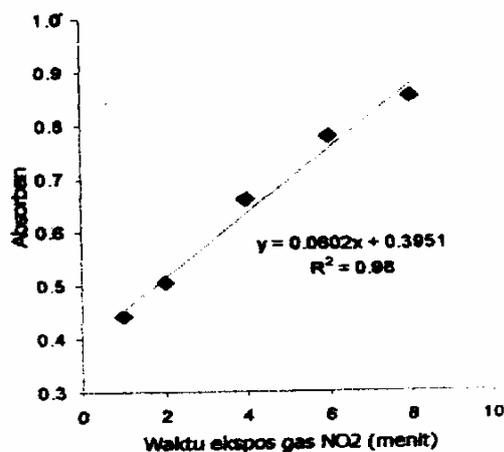
Hasil pengujian terhadap kolorimetrik sampler pasif berbasis reaksi Saltzman yang dimobilisasi pada kertas saring disajikan pada Gambar 2 dan 3. Pada Gambar 2 terlihat dengan nyata bahwa pasif sampler memberikan respon kuantitatif yang baik yaitu absorbansi yang terukur proporsional terhadap waktu paparan gas NO₂ terhadap sampler pasif. Waktu paparan disini merupakan ukuran banyaknya gas NO₂ yang tertangkap oleh sampler, dengan kondisi perlakuan sebagaimana yang dijelaskan pada bagian Bahan dan Metode.

Dapat dikatakan bahwa, semakin lama waktu paparan, semakin banyak gas NO₂ yang tertangkap dan bereaksi dengan reagen Saltzman, serta semakin tinggi intensitas sinar yang terbentuk pada rentang panjang gelombang 450-600 nm. Disamping itu warna spesifik yang dihasilkan cukup memenuhi syarat karena cukup stabil yaitu intensitas dan warnanya stabil dalam waktu 3 hari setelah berinteraksi dengan gas analit, walaupun pengujian stabilitas ini tidak dilakukan secara khusus.

Analisis terhadap aspek linearitas respon sampler pasif menunjukkan bahwa pada pengujian variasi waktu paparan gas NO₂ (yang terkontrol konsentrasi dan laju alirnya), dalam rentang waktu 1 – 8 menit, dihasilkan respon sampler yang cukup linear yang ditunjukkan oleh nilai $R^2 = 0.98$. Perlu diketahui bahwa linearitas respon merupakan aspek penting yang harus dimiliki oleh suatu alat ukur yang akan digunakan dalam analisis kuantitatif (Gambar 3).



Gambar 2. Spektra absorbansi dari sampler pasif kertas saring yang berinteraksi dengan gas NO₂ pada variasi paparan 1-12 menit.



Gambar 3. Linearitas respon sampler pasif (absorbansi) terhadap waktu paparan gas NO₂ pada panjang gelombang 537 nm.

Gambar 4 merupakan hasil pengamatan terhadap berbagai proses pengeringan dan efeknya terhadap sampler pasif. Diketahui bahwa berbagai variasi cara pengeringan di atas memberikan efek yang berbeda terhadap perubahan warna kertas, meskipun tidak berinteraksi dengan gas nitrogen dioksida. Seperti yang telah diduga,

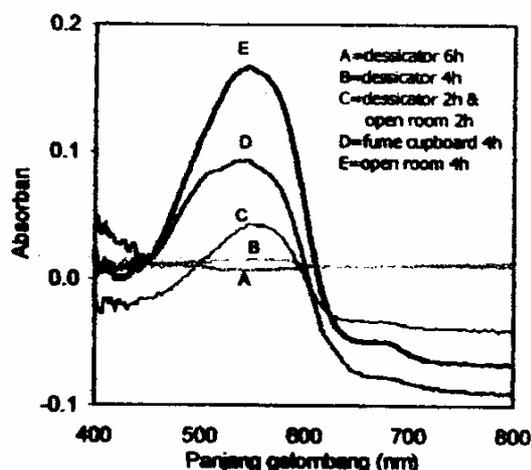
hampir dapat dipastikan bahwa tidak ada perubahan warna kertas yang terjadi untuk proses pengeringan dengan desikator.

Seperti diketahui, pengeringan dengan cara ini membuat kertas saring benar-benar terisolasi dari udara luar yang kemungkinan besar mengandung nitrogen dioksida meskipun dalam jumlah yang sangat kecil. Sebaliknya pengeringan di ruangan terbuka (dalam laboratorium) menyebabkan perubahan warna yang tertinggi diantara lima cara pengeringan di atas ketika diukur spektranya di rentang panjang gelombang 500-600 nm.

Sementara itu pengeringan di lemari asap menduduki ranking kedua dalam hal besarnya perubahan warna diikuti dengan pengeringan dalam desikator yang dilanjutkan dengan ruangan terbuka. Fenomena cara pengeringan yang berpengaruh pada perubahan warna kertas saring ini menjelaskan bahwa kombinasi reagen Saltzman dengan kertas saring sangat cocok difungsikan sebagai sampler pasif, karena cukup sensitif dan spesifik. Disamping itu, meskipun diyakini bahwa suatu tempat bebas dari gas tertentu, namun hal ini tidak bisa dijamin. Oleh karena itu jika menginginkan isolasi suatu sampler dari pengaruh gas analit dalam proses pengeringan, cara yang terbaik adalah dilaku-kan dalam ruangan yang benar-benar terisolasi seperti desikator tersebut diatas.

Walapun uji limit deteksi dalam penelitian ini tidak dilakukan, namun dari hasil uji pengeringan ini dapat diharapkan bahwa limit deteksi sampler ini cukup sesuai untuk monitoring lingkungan udara luar yang relatif rendah. Prinsip akumulasi analit yang bereaksi dengan reagen Saltzman juga akan sangat membantu mencapai limit deteksi yang rendah, karena seakan-akan terjadi proses prekonsentrasi sebelum diukur absorbansi yang dihasilkan oleh sampler.

Sebagaimana telah dikemukakan di muka, bahwa suatu sampler pasif



Gambar 4. Pengaruh berbagai perlakuan penyimpanan awal dari sampler

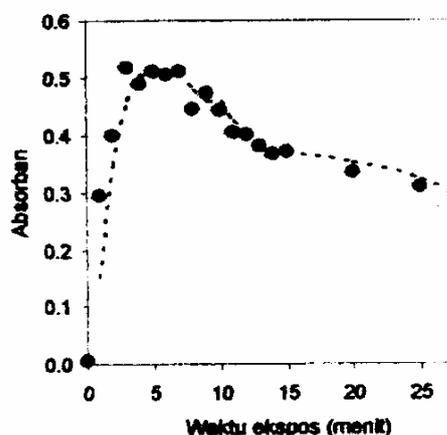
biasanya mampu digunakan dalam kurun waktu sehari-hari atau minggu di lingkungan pengamatan. Walaupun linearitas respon dari sampler pasif dalam penelitian ini cukup bagus terhadap waktu paparan NO₂ 450 ppm dalam rentang waktu 1-8 menit, namun tidak demikian halnya jika waktu paparan diperpanjang lebih lanjut. Untuk waktu pemaparan 12 menit, ternyata membuat intensitas warna pasif sampler menjadi sangat rendah dan bahkan berubah warnanya. Pengujian lebih lengkap terhadap kemampuan sampler pasif ini kemudian dilakukan dengan melakukan pemaparan sampler pasif sampai dengan 30 menit dan hasilnya sebagaimana diperlihatkan pada Gambar 5.

Nampak sangat jelas bahwa pada rentang 0 – 5 menit sampler pasif merespon gas NO₂ sebagaimana mestinya. Kemudian kira-kira pada rentang waktu 6 – 8, tidak ada lagi peningkatan respon. Sedangkan antara menit ke 9 sampai dengan 30 terjadi penurunan respon yang cukup drastis. Diduga fenomena ini terjadi akibat beberapa hal yang terjadi secara berurutan, yaitu diawali dengan ketidak

seimbangan antara kapasitas pereaksi dengan gas NO₂ yang terus menerus disuplai dengan konsentrasi yang sama (450 ppm). Ketidak seimbangan ini mulai terjadi pada menit ke 6, yang diindikasikan dengan tidak adanya kenaikan respon dari pasif sampler.

Terjadinya penurunan respon yang dimulai pada menit ke 9, berarti intensitas warna kompleks hasil reaksi antara gas NO₂, asam sulfanilat dan naftil etilen diamin dihidroklorida mengalami gangguan yang mungkin disebabkan oleh reaksi lanjutan antara gas NO₂ dengan kompleks tersebut. Dapat juga terjadi reaksi yang lain atau hal-hal lain yang mungkin berpengaruh, misalnya kadar air atau etilen glikol yang semakin berkurang akibat interaksi dengan gas NO₂ yang kering.

Degan didapatkannya fenomena ini kiranya diperlukan kajian lebih lanjut terhadap kinerja sampler pasif yang berbasis kertas saring dengan pereaksi Saltzman yang terimobilisasi didalamnya.



Gambar 5. Respon sampler pasif dengan variasi paparan gas NO₂ 450 ppm 0 - 30 menit

4. KESIMPULAN

Penelitian awal terhadap kemungkinan aplikasi pereaksi Saltzman sebagai komponen aktif sampler pasif berbasis

kertas saring telah menghasilkan hal-hal sebagai berikut :

- Pada konsentrasi NO₂ 450 ppm sampler pasif memberikan respon /korelasi linear yang baik dan sangat berarti secara kuantitatif sampai pada menit ke 8. Mengingat kadar gas NO₂ di lingkungan udara tidak sebesar itu dapat dijamin bahwa ketahanan sampler pasif tersebut bisa lebih lama.
- Proses "pengerinan" sampler yang baru tercelup dalam pereaksi perlu diperhatikan agar tidak berpengaruh pada kualitas sampler pasif tersebut. Di samping itu, perlu proses "pengerinan" yang benar-benar bersih dari adanya gas NO₂ yang sangat rendah sekalipun.
- Pada pemaparan yang cukup lama, terjadi penurunan respon (intensitas warna) dari sampler pasif. Penurunan respon pada pengeksposan sampler pasif secara terus menerus pada gas NO₂ kemungkinan besar akibat dari reaksi lain yang terjadi dan mengganggu kestabilan kompleks berwarna antara NO₂ dengan pereaksi Saltzman. Kemungkinan lainnya adalah kurangnya kadar air atau kelembaban yang menjamin reaksi Saltzman berlangsung sebagaimana mestinya.
- Penelitian lebih lanjut perlu dilakukan untuk mengkaji obyek penelitian ini lebih lanjut dan menyelesaikan permasalahan yang ditemukan khususnya kestabilan respon sampler pasif dalam pemaparan di udara terbuka yang relatif lama.

5. UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Prof. Krishna Persaud dari The University of Manchester atas bimbingan dan fasilitas penelitian kepada salah satu penulis. Terima kasih juga kepada Universitas Jember atas hibah penelitian yang telah diberikan sehingga

penelitian ini dapat berlangsung dengan baik dan lancar.

6. DAFTAR PUSTAKA

- Bush, T., D. Mooney, A. Loader. 1998. *UK Diffusion Tube Network Instruction Manual*, London : AEA Technology.
- Dore, CJ & McGinlay, J. 1997. Developments in Air Pollution Measurement Techniques, - In. Davison, G. & Hewitt, CN (Ed.). *Air Pollution in the United Kingdom*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 95-125
- Forbes, R.A., B.M. McGarvey, and D.R. Smith. 1999. Measurement of Residual Isopropyl Alcohol in Loracarbef by Near-Infrared Reflectance Spectroscopy. *Anal. Chem.*, **71**, 1232-1239.
- May, W.J. 1989. Principles of Colorimetric Detector Tube. *Ann. Occup. Hyg.*, **33**, 69-78
- Palmes, E.D., A.F. Gunnison, J. DiMattion, and C. Tomezk, 1976. Personal Sampler for Nitrogen Dioxide. *Am. Ind. Hyg. Ass. J.*, **37**, 570-577.
- Quackenboss J, Spengler J, Kanarek M, Letz R, and Duffy C 1986 Personal exposure to nitrogen dioxide: relationship to indoor/outdoor air quality and activity patterns, *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 775-779
- Saltzman, B.E., 1954. Colorimetric Micro-determination of Nitrogen Dioxide in the Atmosphere. *Anal. Chem.* **26**, 1949-1955.
- Sigsby, J.E., F.M. Black, T.A Beller, D.L. Klosterman, 1973. Chemiluminescent method for analysis of nitrogen compounds in mobile source emissions nitric oxide, nitrogen dioxide, and ammonia. *Environ. Sci. Technol.*, **7**, 51-57.
- Skoog, D.A., D.M. West, and F.J. Holler. 1996. *Fundamental of Analytical Chemistry 7th Ed.* London : Saunders College Publishing.
- Tanaka T., T. Ohyama, Y.Y. Maruo, and T. Hayashi. 1998. Coloration Reactions between NO₂ and Organic Compound in Porous Glass for Cumulative Gas Sensor. *Sensors and Actuators B* **47**, 65-69.
- USEPA, 2005a. *Acid Rain*, <http://www.epa.gov/airmarkets/acidrain/index.html>
- USEPA, 2005b. *Indoor Air Pollution*, <http://www.epa.gov/ehtpages/airindoorairpollution.html>