

PENENTUAN C.O.D. PADA CONTOH AIR BERKADAR KLORIDA TINGGI

Oleh :

Dr. S. Mulyono

Drs. E. Suhardono

SARI

Telah dilakukan pengamatan terhadap kegunaan metoda Frank J. Baumann untuk menentukan Chemical Oxygen Demand (C.O.D.) dalam macam-macam contoh air dengan kandungan klorida yang cukup tinggi (> 10.000 mg/l).

Dari hasil penelitian yang diperoleh dapat disimpulkan bahwa, metoda tersebut merupakan metoda yang berlaku umum yang dapat digunakan untuk menentukan harga C.O.D. dalam air yang bebas klorida maupun yang mengandung klorida sampai sekitar 20.000 mg/l seperti yang ada dalam air laut.

Kesalahan relatif penentuan dengan metoda Baumann adalah sekitar $0,2\%$ untuk contoh yang tidak mengandung klorida, dan antara $1 - 2\%$ untuk contoh yang mengandung klorida.

ABSTRACT

Observation has been made on the usage of Frank J. Baumann method for the determination of Chemical Oxygen Demand (C.O.D) in various water samples with high enough content of chloride ($> 10,000$ mg/l),

Based on experimental result, it can be concluded that the method is general in nature, that is it can be used for chloride free water samples as well as for water samples containing chloride up to $20,000$ mg/l such as that encountered in seawater.

The relative error of the determination is about 0.2% for chloride free samples, and $1 - 2\%$ for samples containing chloride.

I. PENDAHULUAN

Chemical Oxygen Demand (C.O.D.) suatu contoh air yang ditentukan menurut prosedur baku 'API Method 728-58', didefinisikan sebagai jumlah oksigen yang dibutuhkan pada kondisi uji, untuk mengoksidasi zat organik (*organic matter*) yang terkandung dalam contoh air tersebut, dan dinyatakan dalam satuan 'mg/l'. Penentuan ini dilakukan dengan cara memanaskan contoh pada suhu 200 °C bersama kalium dikromat (yang diketahui kuantitasnya) dan asam sulfat selama 2 jam. Kalium dikromat yang tersisa ditentukan dengan cara titrimetri. Dengan demikian kalium dikromat yang diperlukan untuk oksidasi dapat di-

hitung.

Dalam metoda tersebut senyawa hidrokarbon dan asam organik rantai lurus hanya sedikit dapat teroksidasi, sedang senyawa-senyawa alkohol, fenol, karbohidrat dan asam organik rantai bercabang sangat mudah teroksidasi. Oksidasi senyawa rantai lurus akan lebih efektif apabila dalam pengerjaan contoh ditambahkan perak sulfat sebagai katalisator. Klorida pada umumnya akan mengganggu penentuan, karena mudah teroksidasi menjadi klor.

Dengan menggunakan metoda API ini, kesalahan penentuan dapat dikoreksi, yaitu dengan menentukan jumlah klorida dalam contoh bersangkutan secara terpisah (dengan

metoda Mohr), kemudian mengurangi harga koreksi tersebut dari harga C.O.D. total (sebelum dikoreksi). Harga koreksi ini tidak boleh melebihi 50% dari harga C.O.D. total.

Penentuan C.O.D. dengan cara API pada contoh-contoh air berkadar klorida tinggi tidak dapat memakai katalisator perak sulfat, karena ion perak akan mengendap bersama ion klorida, sehingga perak sulfat tidak lagi dapat berfungsi sebagai katalisator dan di samping itu koreksi akan sukar dilakukan.

Untuk contoh air yang mengandung klorida sampai 5000 mg/l, gangguan klorida dapat dicegah dengan menambahkan merkuri sulfat ke dalam contoh sebanyak 10 kali berat klorida yang ada, sehingga terbentuk senyawa kompleks merkuri klorida yang sukar teroksidasi. Pembentukan kompleks ini dibatasi oleh konsentrasi klorida, yaitu pada contoh air berkadar klorida 10.000 mg/l atau lebih (air laut), penambahan merkuri sulfat sampai 20 kali kandungan klorida tidak juga mampu mencegah proses oksidasi klorida.

Untuk contoh-contoh air berkadar klorida tinggi tersebut, penentuan C.O.D. dapat dilaksanakan dengan metoda Frank J. Baumann. Pada metoda ini, di samping penambahan perak sulfat dan merkuri-sulfat, Baumann juga melakukan koreksi pada harga C.O.D. total dengan jumlah oksigen (kalium dikromat) yang dibutuhkan untuk mengoksidasi klorida menjadi klor.

Dalam penelitian ini telah dicoba untuk menjajagi sampai sejauh mana cara Baumann tersebut dapat diterapkan pada contoh-contoh air yang berkadar klorida tinggi, yakni lebih dari 10.000 mg/l.

II. PERCOBAAN

A. Prosedur Pemeriksaan.

10 - 25 ml contoh-air dipanaskan bersama kalium dikromat ($K_2Cr_2O_7$) dan asam sulfat (H_2SO_4) 50 % yang mengandung perak sulfat (Ag_2SO_4) pada suhu 200 °C selama 2 jam

dengan menggunakan peralatan seperti pada Gambar 1. Sebagian percobaan berlangsung tanpa penambahan merkuri sulfat ($HgSO_4$), sedangkan selebihnya dengan penambahan merkuri sulfat yang penambahannya dilakukan sebelum pemanasan dimulai.

Klor yang terbentuk ditampung dalam larutan kalium jodida (KJ) yang sedikit asam. Jod (J_2) bebas dalam larutan kalium jodida dititrasi dengan larutan baku natrium tiosulfat ($Na_2S_2O_3$). Sebagai gas pengangkut klor yang terbentuk sewaktu pemanasan contoh, dipakai gas nitrogen dengan laju-alir rendah sekitar 1 - 2 gelembung per detik.

Sisa kalium dikromat ditentukan jumlahnya secara titrimetri dengan larutan baku fero amonium sulfat ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$) dengan indikator feroin.

Untuk menentukan kemungkinan adanya pengaruh pereaksi yang dipakai pada hasil penentuan, maka larutan blanko dengan jenis dan jumlah pereaksi yang sama seperti yang dipakai pada percobaan dengan contoh, dikerjakan pula dengan prosedur yang sama.

Perhitungan hasil percobaan menggunakan rumus-rumus berikut:

$$\text{C.O.D. total} = \frac{(a - b) \cdot c \cdot 8000}{\text{ml contoh}}$$

$$\text{Koreksi klorida} = \frac{8000 \cdot d \cdot e}{\text{ml contoh}}$$

$$\text{C.O.D. terkoreksi} = \text{C.O.D. total} - \text{Koreksi klorida.}$$

C.O.D. total : harga C.O.D. sebelum dikoreksi (mg/l).

Koreksi klorida : banyaknya oksigen yang dibutuhkan untuk mengoksidasi klorida menjadi klor.

a : ml $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ yang digunakan untuk titrasi larutan blanko.

b : ml $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ yang dibutuhkan untuk titrasi larutan contoh.

c : normalitas larutan $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$.

d : ml larutan tiosulfat yang dipakai untuk titrasi jod bebas.

e : normalitas larutan tiosulfat.

B. Macam Contoh Air

Untuk memperoleh contoh air dengan harga C.O.D. yang jelas besarnya dan dengan tinggi kandungan klorida yang bervariasi, maka pada percobaan ini disiapkan contoh-contoh yang merupakan campuran antara air suling, air laut sintetis dan kalium hidrogen ftalat. Yang tersebut terakhir ini akan berfungsi sebagai zat organik yang membutuhkan oksigen kimia. Kandungan kalium hidrogen ftalat dalam masing-masing contoh dibuat sedemikian agar contoh-contoh ini mempunyai harga C.O.D. sekitar 500 mg/l. Air laut sintetis disiapkan menurut 'Oil Dispersing Chemicals' oleh Melvin Z. Poliakoff yang komposisinya ada tercantum pada Tabell.

Tabel 1 Komposisi Air Laut Sintetis

Natrium klorida	150 g
Magnesium klorida heksa hidrat	66 g
Kalsium klorida dihidrat	9 g
Natrium sulfat	24 g
Air suling	6 l

Di samping contoh-contoh 'sintetis tersebut', pemeriksaan juga dilakukan terhadap contoh-contoh air yang diambil dari beberapa lokasi perairan yang sesungguhnya, yaitu air muara (Kanal Pasar Ikan dan Waduk Pluit) dan air laut sekitar Ancol.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

Tabel 2 sampai dengan Tabel 5 memuat hasil penentuan harga C.O.D. untuk beberapa contoh dengan metoda Baumann. Hasil pada Tabel 2 sampai dengan Tabel 4 untuk contoh-contoh 'sintetis', sedangkan hasil pada Tabel 5 untuk contoh-contoh yang diambil dari lokasi perairan yang sebenarnya.

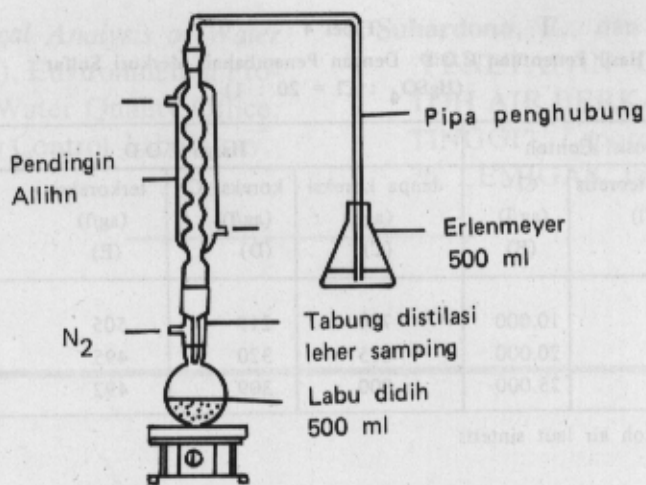
Tabel 2 menyajikan hasil penentuan tanpa menggunakan katalisator merkuri sulfat, di mana tampak bahwa sampai konsentrasi klorida 1000 mg/l koreksi Cl sama dengan nol. Akan tetapi seperti terlihat pada

Tabel 3, di mana contoh-contoh yang sama diberi merkuri sulfat dengan perbandingan HgSO_4 : Cl = 10 : 1, ternyata contoh berkadar klorida sampai 5000 mg/l masih juga menunjukkan koreksi Cl sama dengan 0. Pada konsentrasi klorida 10.000 mg/l atau lebih, koreksi Cl sudah tidak lagi sama dengan nol. Merkuri sulfat yang dapat juga dianggap sebagai pelindung klorida terhadap proses oksidasi dengan cara pembentukan senyawa kompleks, rupanya tidak berdaya lagi pada contoh air berkadar klorida tinggi.

Bahwa kemampuan merkuri sulfat untuk mencegah proses oksidasi klorida dibatasi oleh tingginya konsentrasi klorida, dapat dilihat pada Tabel 4. Untuk konsentrasi klorida 10.000 mg/l atau lebih, penambahan merkuri sulfat sebanyak 20 kali klorida, tidak menjadikan koreksi klorida sama dengan nol, meskipun tampak menjadi lebih kecil.

Besarnya koreksi Cl menunjukkan banyaknya klorida yang teroksidasi oleh pereaksi kalium dikromat, sehingga hasil penentuan C.O.D. tanpa koreksi akan lebih besar dari harga C.O.D. yang sebenarnya. Dengan memanfaatkan koreksi Cl, hasil penentuan C.O.D. akan lebih dekat dengan harga yang semestinya. Meskipun demikian, pemakaian merkuri sulfat akan memberikan keuntungan ganda. Pertama, hasil penentuan C.O.D. dengan merkuri sulfat (Tabel 2 dan 4), lebih dekat pada harga yang semestinya bila dibandingkan dengan penentuan tanpa merkuri sulfat (Tabel 2). Hal ini tampak jelas pada data 'kesalahan relatif' pada ketiga tabel tersebut. Sedangkan keuntungan kedua adalah bahwa, dengan penambahan merkuri sulfat, hasil penentuan C.O.D. untuk contoh berkadar klorida sampai 25.000 mg/l pun kesalahannya secara relatif masih cukup rendah, yakni hanya kurang dari 2% (Tabel 4).

Hasil pada Tabel 5 merupakan penerapan metoda Baumann untuk beberapa contoh yang diambil dari perairan sekitar Teluk Jakarta. Konsentrasi klorida dalam contoh-contoh ini ditentukan terlebih dulu dengan metoda Mohr, yakni titrasi dengan perak nitrat dengan indikator kalium kromat.



Gambar 1 Alat Penentuan C.O.D.

Tabel 2
Hasil Penentuan C.O.D. Tanpa Pemakaian Merkuri Sulfat

No. Contoh	Komposisi Contoh		Harga C.O.D.			Kesalahan Relatif $\frac{E - A}{A} \times 100 \%$
	C.O.D teoretis (ag/l) (A)	Cl- (ag/l) (B)	tanpa koreksi (ag/l) (C)	Koreksi Cl (ag/l) (D)	terkoreksi (ag/l) (E)	
1	504	0	505	0	505	+ 0,2 %
3	504	1.000	510	0	510	+ 1,2 %
5	501	5.000	1566	1054	512	+ 2,2 %
7	501	10.000	2525	2010	515	+ 2,8 %
10	501	20.000	2315	1802	513	+ 2,4 %
13*)	501	25.000	2421	1891	530	+ 5,8 %

*) Contoh air laut sintetis

Tabel 3
Hasil Penentuan C.O.D. Dengan Penambahan Merkuri Sulfat
($\text{HgSO}_4 : \text{Cl} = 10 : 1$)

No. Contoh	Komposisi Contoh		Harga C.O.D.			Kesalahan Relatif $\frac{E - A}{A} \times 100 \%$
	COD teoretis (ag/l) (A)	Cl- (ag/l) (B)	tanpa koreksi (ag/l) (C)	koreksi Cl (ag/l) (D)	terkoreksi (ag/l) (E)	
2	504	0	505	0	505	+ 0,2 %
4	504	1.000	505	0	505	+ 0,2 %
6	501	5.000	507	0	507	+ 1,2 %
8	501	10.000	812	314	498	- 0,6 %
11	501	20.000	824	332	492	- 1,8 %
14*)	501	25.000	811	302	509	+ 1,6 %

*) Contoh air laut sintetis

Tabel 4
 Hasil Penentuan C.O.D. Dengan Penambahan Merkuri Sulfat
 ($\text{HgSO}_4 : \text{Cl} = 20 : 1$)

No. Contoh	Komposisi Contoh		Harga C.O.D.			Kesalahan relatif $\frac{E - A}{A} \times 100\%$
	COD teoretis (ag/l) (A)	Cl- (ag/l) (B)	tanpa koreksi (ag/l) (C)	koreksi Cl (ag/l) (D)	terkoreksi (ag/l) (E)	
9	501	10.000	724	219	505	+ 0,8 %
12	501	20.000	815	320	495	- 1,2 %
15(*)	501	25.000	800	309	492	- 1,8 %

(*) Contoh air laut sintesis

Tabel 5
 Hasil Penentuan C.O.D. Contoh Air Dari Beberapa Lokasi
 Dengan Penambahan Merkuri Sulfat
 ($\text{HgSO}_4 : \text{Cl} = 10 : 1$)

No. Contoh	L o k a s i	Cl- (ag/l)	Harga C.O.D.		
			tanpa koreksi (ag/l)	koreksi Cl (ag/l)	terkoreksi (ag/l)
16	Pantai Ancol	15.000	805	715	90
17	Kanal Pasar Ikan	1000	130	0	130
18	Waduk Pluit	500	100	0	100

IV. KESIMPULAN.

Metoda Baumann untuk penentuan C.O.D. dalam contoh air merupakan metoda yang berlaku umum, baik untuk contoh air yang tidak mengandung klorida maupun yang mengandung klorida konsen-

trasi rendah sampai konsentrasi tinggi seperti contoh air laut.

Kesalahan relatif metoda ini adalah sekitar 0,2 % untuk contoh yang tak mengandung klorida, dan antara 1 - 2 % untuk contoh yang mengandung klorida sampai setinggi 25.000 mg/l..

DAFTAR PUSTAKA

1. API-Method 728-58.
2. Baumann, F.J., 1974, *Analytical Chemistry* 46, 9
3. Dobbs, R.A., and Williams, R.T., 1963, *Analytical Chemistry* 35, 1064.
4. Golterman, H.L., 1970. *Method for Chemical Analysis of Fresh Waters*, Blackwell Scientific Publications, Oxford and Edinburgh.
5. Mancy, K.H., and Weber, W.J., 1971, *Analysis of Industrial Waste Waters*, Wiley Interscience.

6. *Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes*, (1971), Environmental Protection Agency, Water Quality Office, Analytical Quality Control Laboratory, Cincinnati, Ohio.

7. **Suhardono, E., dan Mulyono, S., 1976, "PENETAPAN COD PADA CONTOH AIR BERKADAR KLORIDA TINGGI", Laporan Riset No. LR-255/76, LEMIGAS, Jakarta.**



Dengan tekad yang tulus dan semangat pengabdian yang besar demi kepentingan Nusa dan Bangsa kita akan mengayunkan langkah pasti, sebagaimana langkah pejuang-pejuang pembangunan.

PELITA AIR SERVICE

Jalan Abdul Muis 52.54 Jakarta Telepon ☎ 375908
Telex. 46462 Pelitaia JKT — Cable. Pelitaair Jkt



HARPER INDAH

RENTAL FOR OIL, GAS & GEOTHERMAL SERVICES

JALAN MELAWAI RAYA 189 A/B II KEBAYORAN BARU JAKARTA SELATAN.

TELP: 711601 - 711602 - 711603 TELEX: 48523 HARPIN JKT.