

APLIKASI KAEDEAH ANALISIS NITRAT DALAM AIR PERMUKAAN

Mohd Harun Abdullah, Farrah Anis Fazliatul Adnan & Nor Ashikin Ahmad

Sekolah Sains dan Teknologi, Universiti Malaysia Sabah

88999 Kota Kinabalu, Sabah, Malaysia

ABSTRAK. Kajian penentuan nitrat ini tertumpu kepada dua kaedah iaitu kaedah asid fenoldisulfonik dan kaedah kit HACH. Nilai yang diperolehi melalui kajian ke atas kaedah kit HACH dan asid fenoldisulfonik dibandingkan untuk menilai kepersisan kaedah dalam penentuan kepekatan nitrat dalam air tasik, air sungai, air muara dan air laut. Kajian mendapati kaedah HACH adalah lebih persis dalam analisis kepekatan nitrat dalam air tasik, manakala kaedah asid fenoldisulfonik pula adalah lebih persis dalam analisis nitrat dalam air laut. Selain itu, kajian ini juga menunjukkan kaedah asid fenoldisulfonik sesuai untuk analisis nitrat dalam air sungai dan air tasik.

KATA KUNCI. Nitrat, air permukaan, kaedah kit HACH, kaedah asid fenoldisulfonik

ABSTRACT. The determination of nitrate concentration in surface water was carried out using two methods namely the phenoldisulphonic acid method and HACH kit method. The results of analysis based on the two methods were compared for the preciseness of the methods used in the determination of nitrate concentration in the lake water, stream water, estuarine water and sea water. This study shows that the HACH method is comparatively precise in the analysis of nitrate concentration in the lake water, whereas the phenoldisulphonic acid method is comparatively precise in the analysis of nitrate in the sea water. It also shows that phenoldisulphonic acid method is suitable for the analysis of nitrate in river water and lake water.

KeyWords. Nitrate, surface water, HACH kit method, phenoldisulphonic acid method

PENGENALAN

Salah satu jenis nutrien yang sering dikaitkan dengan pencemaran air permukaan adalah nitrat. Penentuan kandungan nitrat di dalam air merupakan suatu kajian yang penting oleh kerana secara relatifnya, kadar kepekatan nitrat yang tinggi di dalam sesuatu badan air menunjukkan tahap pencemaran yang tinggi di dalam badan air tersebut (Burke *et al.*, 1989; Lim & Shahru, 2002). Sebagai usaha untuk mengenalpasti air yang tercemar oleh nitrat, kaedah penentuan nitrat yang sesuai hendaklah digunakan untuk jenis air permukaan tertentu.

Terdapat pelbagai kaedah piawai yang telah digunakan di dalam penentuan kandungan nitrat di dalam air permukaan. Bagaimanapun, hanya terdapat beberapa kajian sahaja yang melibatkan perbandingan kaedah di dalam penentuan kandungan bahan inorganik ini di dalam air permukaan. Di antara kajian sedemikian adalah oleh Lim dan Shahru (2002), yang dibuat menggunakan kaedah Kadmium, kaedah Hidrazinium dan kaedah Kit HACH. Berdasarkan ulasan literatur, kaedah Kadmium dan kaedah Hidrazinium merupakan kaedah yang tepat untuk mengukur nitrat walaubagaimanapun, kedua-dua kaedah ini merumitkan dan memerlukan masa yang panjang (Lim dan Shahru, 2002). Tambahan pula, kedua-dua kaedah ini memerlukan reagen yang berbahaya selain memerlukan kos yang tinggi sama ada kos pembelian atau kos penyelenggaraan.

Walaupun kaedah kit HACH dikatakan mahal, kaedah ini merupakan kaedah yang sangat mudah, ringkas serta cepat. Kaedah ini juga dikatakan tepat berikutan kadar ralat atau gangguan yang berlaku semasa penganalisaan dapat diminimakan kerana langkah-langkah metodologinya yang sangat ringkas dan sedikit. Kaedah asid fenoldisulfonik merupakan salah satu kaedah yang piawai dan diterima pakai walaupun kaedah ini sangat jarang digunakan untuk analisis nitrat (Christian, 2003).

Walaupun terdapat pelbagai kaedah yang telah digunakan di dalam kajian penentuan nitrat, namun kajian tentang perbandingan tahap kepersisan kaedah nitrat adalah sedikit. Oleh yang demikian, kajian ini bertujuan untuk membandingkan kepersisan dua kaedah dalam menentukan kepekatan nitrat. Aspek yang dikaji hanyalah tertumpu kepada kandungan nitrat di dalam air permukaan sahaja dengan menggunakan kaedah kit HACH dan kaedah asid fenoldisulfonik.

Prinsip tindak balas yang berlaku di dalam kaedah kit HACH ialah logam kadmium menurunkan nitrat yang hadir kepada nitrit. Ion nitrit bertindak balas pada medium yang berasid dengan asid sulfanilik membentuk garam diazonium pengantaraan yang akan memberikan hasil yang berwarna kuning. Di dalam kaedah asid fenoldisulfonik, prinsip tindak balas yang terlibat ialah warna kuning yang terhasil melalui tindak balas nitrat dan asid fenoldisulfonik. Gangguan daripada kehadiran klorida disingkirkan dengan penambahan larutan argentum sulfat untuk membentuk argentum klorida.

Dalam kajian ini, kaedah-kaedah tersebut diguna untuk menentukan nitrat di dalam empat jenis air permukaan yang berbeza iaitu air tasik, air sungai, air muara dan air laut. Nilai-nilai kepekatan nitrat yang diperolehi daripada analisis dibandingkan mengikut kaedah-kaedah yang telah digunakan untuk menentukan kepersisan kaedah serta untuk mengenalpasti kesesuaian kaedah bagi kawasan-kawasan yang dipilih.

METODOLOGI KAJIAN

Sampel air diperolehi dari empat kawasan berlainan yang dipilih di mana setiap kawasan mewakili jenis-jenis air permukaan yang berlainan iaitu air tasik, air sungai, air muara, dan air laut. Pensampelan dijalankan sebanyak dua kali bagi setiap kawasan. Sebanyak lima replikat sampel

diambil dari setiap lokasi pensampelan bagi setiap kali pensampelan untuk tujuan analisis dan bilangan sampel yang diambil dari kesemua kawasan dalam kajian ini adalah 40 ($n=40$).

Di lapangan, botol polietilina 500 mL dicuci dengan air sampel terlebih dahulu sebelum sampel air berkenaan dimasuk dan disimpan di dalamnya untuk mendapatkan sampel yang mewakili cirri-ciri asal air di kawasan kajian. Kesemua botol sampel berkenaan ditambahkan asid sulfurik sebanyak 0.4 mL dan disimpan di dalam bekas pada suhu 4 °C untuk tujuan pengawetan sebelum sampai di makmal untuk dianalisis. Analisis nitrat dilakukan dalam tempoh masa 24 jam selepas sampel diambil untuk mengelak sebarang perubahan kimia pada sampel (APHA, 1995).

Sampel air ditapis dengan membran penapis 0.45 µm sebelum analisis dijalankan. Langkah ini adalah bagi mengelakkan kemungkinan berlakunya gangguan pada hasil analisis oleh tindak balas antara zarah dengan ion inorganik terlarut seperti nitrat di dalam sampel air adalah (Rump & Krist, 1992).

KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

Jenis Air dan Kepekatan Nitrat

Nilai saliniti dan kekonduksian (EC) sampel-sampel air berkenaan yang diperolehi dari lokasi yang berlainan adalah ditunjukkan di dalam Jadual 1. Nilai-nilai tersebut menggambarkan jumlah kandungan terlarut yang terdapat di dalam badan air berkenaan yang mungkin akan

Jadual 1. Saliniti dan kekonduksian di lokasi pensampelan ($n = 40$)

Jenis air	Saliniti (ppt)	EC (μScm^{-1})
Tasik	0.12 – 0.16	265 – 293
Sungai	0.03 – 0.06	57 – 68
Muara	15.0 – 16.0	25,722 – 27,500
Laut	27.5 – 30.5	43,124 – 46,225

Jadual 2. Nilai min ralat piawai kepekatan nitrat di dalam sampel yang diperolehi mengikut kawasan melalui kaedah kit HACH dan asid fenoldisulfonik ($n = 40$)

Jenis Sampel Air	Kaedah Asid Fenoldisulfonik		Kaedah HACH		P
	Min (mg/l)	Ralat Piawai	Min (mg/l)	Ralat Piawai	
Tasik	0.047 ± 0.044	0.014	0.123 ± 0.034	0.011	0.001
Sungai	0.627 ± 0.132	0.042	1.729 ± 0.305	0.096	0.0001
Estuari	0.564 ± 0.355	0.112	0.822 ± 0.156	0.049	0.057
Laut	0.421 ± 0.058	0.018	0.940 ± 0.348	0.110	0.001

P(*) = Nilai P untuk min di antara kaedah asid fenoldisulfonik dan kaedah kit HACH

Daripada keputusan yang diperolehi, kepekatan nitrat di dalam sampel air tasik didapati paling rendah berbanding nilai kepekatan yang diperolehi bagi sampel air yang lain bagi kedua-dua kaedah (Jadual 2). Kandungan nitrat di dalam air sungai pula didapati tinggi berbanding sampel air yang lain dengan menggunakan kedua-dua kaedah. Ini menunjukkan bahawa sampel air telah dicemari bahan nitrogen yang membawa kepada pembentukan nitrat di dalam air berikutkan lokasi beberapa kawasan penempatan penduduk, kawasan penternakan, serta beberapa buah kilang kecil di sepanjang sungai tersebut.

Kajian ini mendapati kepekatan nitrat dalam sampel air tasik, air sungai, dan air laut adalah berbeza secara signifikan ($p<0.05$) di antara satu dengan yang lain. Bagaimanapun, kepekatan nitrat dalam sampel air muara tidak berbeza secara signifikan ($p=0.998$) dengan air laut sama ada menggunakan kaedah HACH mahupun kaedah asid fenoldisulfonik. Lazimnya, kepekatan nitrat selalunya tinggi di dalam air muara dan kepekatan nitrat adalah lebih rendah di dalam air laut (Zhang *et al.*, 1997). Nilai kepekatan nitrat di dalam air laut didapati lebih tinggi berbanding air muara melalui kaedah kit HACH.

Perbandingan Antara Kaedah

Analisis menunjukkan wujud perbezaan yang signifikan ($p<0.05$) pada nilai kepekatan nitrat yang diperolehi daripada kedua-dua kaedah bagi sampel-sampel air tasik, air sungai dan air laut (Jadual 2). Kaedah asid fenoldisulfonik mengguna rawatan sampel bagi menyingkirkan klorida sebelum analisis dijalankan. Menerusi kaedah tersebut, sampel harus disejat sehingga kering terlebih dahulu berbanding sampel untuk analisis nitrat menggunakan kaedah kit HACH yang tidak memerlukan sampel yang telah tersejat. Oleh yang demikian, kecekapan kaedah HACH telah terganggu dengan kehadiran bahan-bahan organik terlarut yang banyak terutama sekali bagi sampel air masin yang mengandungi kandungan klorida yang banyak. Dengan itu, analisis dengan menggunakan kaedah kit HACH memberikan bacaan nilai kepekatan nitrat yang tinggi berbanding nilai yang diperolehi melalui kaedah asid fenoldisulfonik bagi setiap sampel.

Hasil kajian ini mendapati kepekatan nitrat di dalam sampel air tasik yang diperolehi dengan kaedah asid fenoldisulfonik adalah tidak berbeza secara signifikan ($p = 0.001$) daripada nilai kepekatan yang diperolehi dengan kaedah kit HACH bagi sampel air tersebut (Jadual 2). Ini boleh dikaitkan dengan nilai kemasinan air (Jadual 1) di mana kandungan garam atau saliniti air tasik adalah lebih rendah jika dibandingkan dengan air laut dan air muara. Didapati juga kandungan nitrat di dalam air tasik adalah terendah berbanding dengan air sungai, air muara, dan air laut.

Berdasarkan kajian-kajian yang telah dilakukan sebelum ini, terdapat pelbagai kaedah yang telah diaplikasikan dalam menentukan kandungan nitrat dalam air permukaan seperti yang ditunjukkan di dalam Jadual 3. Didapati kebanyakan kaedah yang telah digunakan melibatkan kaedah analisis aliran terbahagi atau SFA (segmented flow analysis). Nilai kepekatan nitrat bagi air permukaan yang diperolehi melalui kajian-kajian sebelum ini dengan menggunakan kaedah yang berbeza adalah boleh dibandingkan dengan nilai kepekatan yang diperolehi di dalam kajian ini. Berdasarkan jadual tersebut, nilai kepekatan nitrat yang diperolehi di dalam kajian ini dengan menggunakan kaedah asid fenoldisulfonik adalah selari dengan nilai yang diperolehi oleh Zhang *et al.* (1997) dan Kishimoto *et al.* (2002).

Jadual 3. Perbandingan kepekatan nitrat mengikut jenis air dan kaedah yang berbeza

Jenis air	Kaedah	Julat Kepekatan Nitrat (mg/l)	Sumber
Tasik	IC, SFA, FIA	0.04-1.50	Burke <i>et al.</i> , 1989.
	SIA, FIA, ITP	0.77-14.70	Legnerova <i>et al.</i> , 2002.
Sungai	UV spektrofotometer	0.56-0.99	Kishimoto <i>et al.</i> , 2002.
Muara	SFA	0.56-0.58	Zhang <i>et al.</i> , 1997.
Laut	SFA	0.21-0.23	Zhang <i>et al.</i> , 1997.

IC : Ion Chromatograph

FIA : Flow Injection Analysis

SIA : Sequential Injection Analysis

Kepersisan Kaedah

Dalam kajian ini, kepersisan ditentukan dengan menggunakan nilai ralat piawai yang dikira daripada analisis statistik menggunakan ANOVA-2 hala terhadap nilai kepekatan nitrat bagi sampel-sampel yang diambil mengikut kawasan pensampelan dan kaedah analisis. Bagaimanapun, ciri analitikal yang lain seperti had pengesanan tidak dikaji di dalam kajian ini.

Bagi perbandingan kepersisan kaedah, kaedah kit HACH mempunyai nilai ralat piawai paling rendah berbanding dengan kaedah asid fenoldisulfonik dalam penentuan nitrat yang rendah dalam air tasik. Ini menunjukkan bahawa kaedah kit HACH lebih persis dan sesuai digunakan bagi sampel yang mengandungi kepekatan nitrat yang rendah. Hasil kajian oleh Lim dan Shahru (2002) juga mendapati kaedah kit HACH adalah persis bagi analisis kandungan nitrat yang rendah di dalam air permukaan. Bagaimanapun, kaedah ini adalah kurang persis di dalam menentukan kepekatan nitrat yang relatif lebih tinggi di dalam air sungai. Ini kerana nilai ralat piawai yang diperolehi adalah tinggi bagi sampel air sungai yang telah dianalisis dengan menggunakan kaedah HACH iaitu 0.096 berbanding kaedah asid fenoldisulfonik yang mempunyai nilai ralat piawai 0.042. Air sungai yang mengandungi bahan organic serta bahan terlarut mungkin mengakibatkan gangguan di dalam kaedah ini. Ini adalah berkait rapat dengan kadar kecekapan proses penurunan yang lemah yang disebabkan oleh masa tindak balas dan kadar penggoncangan bagi sampel yang telah dimasukkan reagen penurunan kadmium adalah tidak memadai terutama bagi sampel air yang mengandungi banyak bahan terlarut (Ormaza-Gonzalez dan Villalba-Flor, 1994).

Kaedah asid fenoldisulfonik adalah lebih persis berbanding kaedah kit HACH bagi sampel air laut dan air sungai berdasarkan nilai ralat piawai yang lebih rendah. Kepersisan kaedah asid fenoldisulfonik bagi sampel air masin iaitu bagi sampel air laut adalah disebabkan oleh penyingkiran kandungan klorida dengan menggunakan larutan argentum sulfat yang dilakukan ke atas sampel air masin di dalam kaedah ini. Bagi sampel air sungai pula, kaedah asid fenoldisulfonik menunjukkan kadar kepersisan yang lebih tinggi berbanding kaedah HACH kerana kaedah ini tidak

dipengaruhi oleh bahan-bahan pengoksidaan dan penurunan yang kuat seperti kehadiran logam contohnya logam ferik yang boleh mengganggu tindak balas penurunan seperti di dalam kaedah HACH yang bergantung kepada tindak balas penurunan nitrat kepada nitrit di mana penentuan nitrit dilakukan melalui pembentukan warna azo (Lim dan Shahru, 2002).

Semasa analisis nitrat dengan menggunakan kaedah HACH di dalam sampel air laut didapati sampel bertukar menjadi keruh selepas reagen penurunan dimasukkan. Ini adalah berkemungkinan disebabkan oleh kehadiran residual kadmium-kuprum (Cd-Cu) yang merupakan asas kepada reagen penurunan larutan yang berkemungkinan menjadi penghad kepada bahan organik terlarut (Ormaza-Gonzalez dan Villalba-Flor, 1994). Pemendakan oleh organik terlarut bagi Cd juga telah dilaporkan sebelum ini di dalam sampel air muara (Sholkovitz, 1978).

KESIMPULAN

Hasil kajian mendapati kaedah kit HACH lebih persis dan lebih sesuai bagi penentuan nitrat di dalam air tasik yang tawar dan mengandungi bahan terlarut yang rendah. Sampel air masin atau sampel air yang mengandungi nilai saliniti yang tinggi adalah tidak sesuai menggunakan kaedah ini. Ini kerana kehadiran klorida yang tinggi akan memberikan nilai nitrat yang tinggi kerana kandungan klorida merupakan bahan yang boleh memberi gangguan kepada kaedah kit HACH. Kaedah asid fenoldisulfonik pula lebih persis terhadap air laut yang mempunyai kepekatan garam yang lebih tinggi. Kaedah ini lebih sesuai digunakan untuk menentukan kepekatan nitrat di dalam sampel air masin oleh kerana ralat atau gangguan oleh kandungan klorida dapat dielakkan dengan proses perawatan sampel sebelum analisis dijalankan. Selain itu kaedah ini juga didapati sesuai untuk tujuan analisis air sungai dan air tasik.

RUJUKAN

- APHA (American Public Health Association), 1995. *Standard Method for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, Washington DC.
- Burke, E. M., Suarez, F.X., Hillman, D.C., dan Heithmar, E.M, 1989. The evaluation and comparison of Ion Chromatography, Segmented Flow Analysis and Flow Injection Analysis for the Determination on Nitrate in Natural Waters. *Water Research* 5 (4), 519-521.
- Christian, G.D., 2003. *Analytical Chemistry*. Fifth edition. John Wiley and Sons, Canada.
- Kishimoto, N., Somiya, I., dan Taniyama, R., 2002. Improved Ultraviolet Spectrophotometric Method for Determination of Nitrate in Natural Waters. *Water Science and Technology* 2 (2), 213-221.

- Legnerova, Z., Solich, P., Sklenarova, H., Satinsky, D. dan Karliceck, R., 2002. Automated Simultaneous Monitoring of Nitrate and Nitrite in Surface Water by Sequential Injection Analysis. *Water Research*. **36**(11), 2777-2783.
- Lim, Y. S. dan M. Shahru Bahari, 2002. Kajian Kaedah penentuan Kandungan Nitrat dalam Sampel Air dan Sedimen. *Buletin Kimia* **17**(1), 1-7.
- Ormaza-Gonzalez, F. I. dan Villalba-Flor, A.P., 1994. The Measurement of Nitrite, Nitrate and Phosphate with Test Kits and Standard Procedures: A comparison. *Water Research* **28**(10), 2223-2228.
- Rump, H.H dan Krist, H., 1992. *Laboratory Manual for the Examination of Water, Wastewater and Soil*. Ed. ke-3. VCH Verlagsgesellschaft publisher, Weinheim.
- Sholkovitz, E. R., 1978. The Flocculation of Dissolved Organic Fe, Mn, Al, Co, and Cd during Estuarine Mixing. *Earth Planet Science Lett.* **41**, 77-86.
- Zhang, J.Z., Ortner P.B., dan Fischer C.J., 1997. Determination of Nitrate and Nitrite in Estuarine and Coastal Waters by Gas Segmented Continous Flow Colorimetric Analysis.<http://synectics.net/resources/sacindx01/public/marine/m3534.pdf>.