

repository.ub.ac.id

**Penentuan Bikarbonat Dalam Soda Kue Menggunakan Ekstrak
Kubis Ungu (*Brassica Oleracea* L.) Sebagai Indikator Alami
Secara *Sequential Injection-Valve Mixing* (SI-VM)**

SKRIPSI



**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS BRAWIJAYA
MALANG
2018**

UNIVERSITAS
BRAWIJAYA



repository.ub.ac.id

**Penentuan Bikarbonat Dalam Soda Kue Menggunakan Ekstrak
Kubis Ungu (*Brassica Oleracea* L.) Sebagai Indikator Alami
Secara *Sequential Injection-Valve Mixing* (SI-VM)**

SKRIPSI

Sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar
Sarjana Sains dalam bidang Kimia



Oleh :
SITI IMROATUS KIFTIYAH
145090201111039

JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS BRAWIJAYA
MALANG
2018

LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI

Penentuan Bikarbonat Dalam Soda Kue Menggunakan Ekstrak Kubis Ungu (*Brassica Oleracea L.*) Sebagai Indikator Alami Secara *Sequential Injection-Valve Mixing (SI-VM)*

Oleh :
SITI IMROATUS KIFTIYAH
145090201111039

Setelah diseminarkan di depan Majelis Penguji pada tanggal **17 JUL 2018** dan dinyatakan memenuhi syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Sains dalam bidang kimia

Pembimbing I

Akhmad Sabarudin, S.Si., M.Sc., Dr.Sc
NIP.197404181997021001

Pembimbing II

Dr. Ulfa Andayani, S.Si., M.Si
NIP.197009291994122001

Mengetahui,
Ketua Jurusan Kimia
Fakultas MIPA Universitas Brawijaya

Masruri, S.Si, M.Si, Ph.D
NIP.197310202002121001



LEMBAR PERNYATAAN

Saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Siti Imroatus Kiftiyah

NIM : 145090201111039

Jurusan : Kimia

Penulisan skripsi berjudul:

Penentuan Bikarbonat Dalam Soda Kue Menggunakan Ekstrak Kubis Ungu (*Brassica Oleracea* L.) Sebagai Indikator Alami Secara *Sequential Injection-Valve Mixing* (SI-VM)

Dengan ini menyatakan bahwa:

1. Isi dari skripsi yang saya buat adalah benar-benar karya sendiri dan tidak menjiplak karya orang lain, selain nama-nama yang termaktub di isi dan tertulis di daftar pustaka dalam skripsi ini.
2. Apabila dikemudian hari ternyata skripsi yang saya tulis terbukti hasil jiplakan, maka saya akan bersedia menanggung segala resiko yang akan saya terima.

Demikian pernyataan ini dibuat dengan segala kesadaran.

Malang, 23 Juli 2018

Yang menyatakan,



(Siti Imroatus Kiftiyah)

NIM. 145090201111039

Penentuan Bikarbonat Dalam Soda Kue Menggunakan Ekstrak Kubis Ungu Sebagai Indikator Alami Secara *Sequential Injection-Valve Mixing* (SI-VM)

ABSTRAK

Penentuan kadar bikarbonat dalam soda kue didasarkan pada reaksi asam basa antara natrium bikarbonat dan asam klorida dengan menggunakan ekstrak kubis ungu sebagai indikator alami. Larutan HCl akan bereaksi tepat sama dengan larutan natrium bikarbonat, kemudian asam yang berlebih akan bereaksi dengan reagen kubis ungu menghasilkan larutan berwarna biru muda. Indikator alami dibuat dari ekstrak kubis ungu karena dapat menghasilkan warna ungu pada ekstraknya yang disebabkan adanya kandungan senyawa antosianin. Sehingga dapat berubah warna pada suasana asam maupun basa untuk digunakan sebagai indikator alami asam-basa. Kondisi optimum penentuan bikarbonat yaitu konsentrasi HCl 0,6 M, Volume HCl 40 μL , volume indikator kubis ungu 40 μL , waktu reaksi 20 detik, laju alir 200 $\mu\text{L}/\text{detik}$. Kurva kalibrasi dibuat dengan konsentrasi natrium bikarbonat 200-1000 ppm dengan koefisien korelasi (R^2) yaitu sebesar 0,9803. Metode alternatif yang dikembangkan untuk penentuan kadar bikarbonat dalam soda kue yaitu *sequential injection analysis* (SIA) dan dilengkapi dengan *mixing-tip* pada salah satu port sebagai tempat reaksi berlangsung yang disebut *sequential injection-valve mixing* (SI-VM). Metode ini berhasil diaplikasikan untuk mengetahui kadar bikarbonat dalam soda kue dengan limit deteksi sebesar 1,53 ppm.

Kata kunci: Reaksi asam-basa, reagen kubis ungu, optimasi penentuan bikarbonat, metode SI-VM

Determination of Bicarbonate in Cake Soda Using Purple Cabbage Extract As a Natural Indicator Sequential Injection-Valve Mixing (SI-VM)

ABSTRACT

The determination of bicarbonate content in baking soda was based on the acid-base reaction between sodium bicarbonate and hydrochloric acid using purple cabbage extract as a natural indicator. The HCl solution will react exactly to the sodium bicarbonate solution, then the excess acid will react with the purple cabbage reagent resulting in a light blue solution. Natural indicator is made from purple cabbage extract because it can produce purple color in its extract caused by anthocyanin compound. It may change color in acidic or alkaline conditions to be used as a natural acid-base indicator. The optimum condition of the determination of bicarbonate is HCl concentration 0.6 M, HCl 40 μL volume, 40 μL purple cabbage indicator volume, reaction time 20 seconds, flow rate 200 $\mu\text{L} / \text{sec}$. Calibration curve made with sodium bicarbonate concentration of 200-1000 ppm with correlation coefficient (R^2) that is equal to 0.9803. An alternative method developed for the determination of bicarbonate content in baking soda is sequential injection analysis (SIA) and is complemented by mixing-tip on one port as the site of the reaction called sequential injection-valve mixing (SI-VM). This method was successfully applied to determine the level of bicarbonate in baking soda with detection limit of 1,53 ppm.

Keywords: acid-base reaction, purple cabbage reagent, optimization of bicarbonate determination, SI-VM method

KATA PENGANTAR

Skripsi merupakan salah satu syarat bagi mahasiswa untuk memperoleh gelar Sarjana Sains di Fakultas MIPA, Universitas Brawijaya sehingga untuk memenuhi syarat tersebut penulis menyusun skripsi yang berjudul ***Penentuan Bikarbonat Dalam Soda Kue Menggunakan Ekstrak Kubis Ungu Sebagai Indikator Alami Secara Sequential Injection-Valve Mixing (SI-VM)***. Segala puji bagi Allah yang telah melimpahkan rahmat, taufiq dan hidayah-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi dengan lancar dan sesuai dengan waktu yang ditentukan.

Penyusunan skripsi ini tidak lepas dari bantuan yang diberikan oleh berbagai pihak, maka penulis mengucapkan terima kasih banyak kepada :

1. Akhmad Sabarudin, S.Si., M.Sc., Dr.Sc selaku dosen pembimbing I dan Dr. Ulfa Andayani, S.Si., M.Si selaku dosen pembimbing II atas segala bimbingan dan kesabaran kepada penulis selama penyusunan skripsi ini.
2. Lukman Hakim, S.Si., M.Sc., Dr.Sc selaku dosen penasihat akademik atas bimbingan dan pengarahan selama ini.
3. Orangtua serta keluarga yang telah memberikan do'a, semangat dan dukungan terbaik hingga penulis menyelesaikan tugas akhir.
4. Segenap tim penelitian yaitu Dhian Agung Ramadhan, Ayu Alfi Jayanti. Segenap teman bidang minat kimia analitik, serta seluruh teman-teman di jurusan Kimia UB atas dukungannya.

Penulis menyadari bahwa penulisan skripsi ini masih jauh dari sempurna, sehingga penulis mengharapkan kritik dan saran yang membangun untuk perbaikan skripsi serta bermanfaat bagi pembaca.

Malang, 10 Juli 2018

Penulis



DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PENGESAHAN	ii
HALAMAN PERNYATAAN	iii
ABSTRAK	v
ABSTRACT	vi
KATA PENGANTAR	vii
DAFTAR ISI	x
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR TABEL	xii
DAFTAR LAMPIRAN	xiii

BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang	3
1.2 Perumusan Masalah	3
1.3 Batasan Masalah	3
1.4 Tujuan Penelitian	4
1.5 Manfaat	4

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

1.1 Senyawa Bikarbonat	5
1.2 Metode Penentuan Bikarbonat	6
1.3 Kubis Ungu Sebagai Indikator Alami Asam-Basa	8
1.4 Sequential Injection Analysis (SIA)	10
1.5 Spektrofotometri UV-Visibel	10

BAB III METODE PENELITIAN

3.1 Tempat dan Waktu Penelitian	11
3.2 Alat dan Bahan Penelitian	11
3.3 Tahap Penelitian	12
3.4 Metode Kerja	
3.4.1 Preparasi larutan	
3.4.1.1 Pembuatan indikator ekstrak kubis ungu dengan cara maserasi	12
3.4.1.2 Pembuatan larutan stok natrium bikarbonat (NaHCO_3)	12
3.4.1.3 Pembuatan larutan stok asam klorida (HCl)	12
3.4.1.4 Pengukuran sampel dengan alat SIA	14



3.4.2 Optimasi parameter	
3.4.2.1 Penentuan konsentrasi optimum asam klorida (HCl)	15
3.4.2.2 Penentuan volume optimum asam klorida (HCl)	15
3.4.2.3 Penentuan volume optimum ekstrak kubis ungu	15
3.4.2.4 Penentuan waktu reaksi optimum	15
3.4.2.5 Penentuan laju alir optimum	15
3.4.3 Pembuatan kurva baku	16
3.4.4 Pengukuran kadar natrium bikarbonat dalam sampel soda kue	16
3.4.5 Analisis data	
3.4.5.1 Perhitungan persamaan regresi linier dan koefisien korelasi	16
3.4.5.2 Perhitungan rata-rata	17
3.4.5.4 Perhitungan standar deviasi	17
3.4.5.4 Kadar natrium bikarbonat	17
3.4.5.5 Perhitungan limit deteksi (LOD)	18
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	
4.1 Pembuatan Indikator Alami dari Ekstrak Kubis Ungu	
4.1.1 Metode ekstraksi kubis ungu	20
4.1.2 Uji Kestabilan	21
4.2 Optimasi Parameter	
4.2.1 Penentuan konsentrasi optimum asam klorida (HCl)	23
4.2.2 Penentuan volume optimum asam klorida (HCl)	24
4.2.3 Penentuan volume optimum indikator kubis ungu	25
4.2.4 Penentuan waktu reaksi optimum	26
4.2.5 Penentuan laju alir optimum	28
4.3 Kurva Baku	29
4.4 Aplikasi Metode SI-VM Untuk Pengukuran Kadar Bikarbonat	
Dalam Sampel Soda Kue dan <i>Baking Powder</i>	31
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	
5.1 Kesimpulan	33
5.2 Saran	33
DAFTAR PUSTAKA	36
LAMPIRAN	52



DAFTAR GAMBAR

- Gambar 2.1: Struktur antosianin pada tingkat pH yang berbeda
Gambar 2.2: Skema sequential injection analysis
Gambar 3.1: Skema sequential injection analysis
Gambar 4.1: Reaksi natrium bikarbonat dengan asam klorida
Gambar 4.2: Ekstrak kubis ungu dengan etanol 96%; Ekstrak kubis ungu dengan metode maserasi
Gambar 4.3: Pengukuran kestabilan reagen kubis ungu
Gambar 4.4: Grafik optimasi konsentrasi HCl
Gambar 4.5: Grafik optimasi volume HCl
Gambar 4.6: Grafik optimasi volume indikator kubis ungu
Gambar 4.7: Grafik optimasi waktu reaksi
Gambar 4.8: Grafik optimasi laju alir; SIA-gram pengukuran laju alir optimum
Gambar 4.9: Kurva baku natrium bikarbonat
Gambar H.1 Program penentuan bikarbonat secara SI-VM
Gambar H.2 *Syring pump*
Gambar H.3 *Selection Valve*
Gambar H.4 *Holding Coil*
Gambar H.5 Detektor RGB
Gambar H.6 Seperangkat alat SIA
Gambar H.7 Spektrofotometer Visibel

DAFTAR TABEL

- Tabel 2.1 Perkiraan panjang gelombang warna dalam daerah visibel
- Tabel 4.1 Optimasi-optimasi parameter penentuan bikarbonat
- Tabel 4.2 Hasil pengukuran kadar bikarbonat dalam sampel
- Tabel 4.3 Perbandingan konsentrasi karbonat menggunakan metode SI-VM dan metode titrasi
- Tabel E.1 Data absorbansi pada berbagai konsentrasi asam klorida
- Tabel E.2 Data absorbansi pada berbagai volume asam klorida
- Tabel E.3 Data absorbansi pada berbagai volume indikator kubis ungu
- Tabel E.4 Data absorbansi pada variasi waktu reaksi
- Tabel E.5 Data absorbansi pada variasi laju alir
- Tabel E.6 Hasil pengukuran kadar bikarbonat dalam sampel
- Tabel F.1 Tabel pengamatan titrasi pada sampel soda kue
- Tabel F.2 Tabel pengamatan titrasi pada sampel *baking powder*
- Tabel G.1 Tabel kondisi operasional SI-VM



DAFTAR LAMPIRAN

- Lampiran A. Diagram alir penelitian
- Lampiran B. Perhitungan preparasi larutan
 - B.1 Perhitungan pembuatan larutan asam klorida 0,2: 0,4: 0,6: 0,8 M
 - B.2 Perhitungan pembuatan larutan sampel natrium bikarbonat
- Lampiran C. Perhitungan persamaan regresi linier dan koefisien korelasi kurva baku natrium bikarbonat
 - C.1 Data perhitungan regresi linier dan koefisien korelasi kurva baku natrium bikarbonat
- Lampiran D. Perhitungan standar deviasi dan limit deteksi (LOD)
 - D.1 Data serapan blanko
 - D.2 Limit deteksi (LOD)
- Lampiran E. Data hasil penelitian
 - E.1 Konsentrasi optimum asam klorida
 - E.2 Volume optimum asam klorida
 - E.3 Volume optimum indikator kubis ungu
 - E.4 Waktu reaksi optimum
 - E.5 Laju alir optimum
 - E.6 Perhitungan konsentrasi kadar bikarbonat dalam sampel
- Lampiran F. Uji validasi
 - F.1 Prosedur titrasi
 - F.2 Data pengamatan
 - F.2.1 Sampel soda kue
 - F.2.2 Sampel *baking powder*
 - F.3 Perhitungan konsentrasi HCl
 - F.4 Perhitungan konsentrasi sampel
- Lampiran G. Kondisi operasional SI-VM
- Lampiran H. Alat *Sequential Injection-Valve Mixing (SI-VM)* dan Spektrofotometer Visibel

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Soda kue merupakan bahan yang digunakan untuk mengembangkan adonan kue, dan mengandung tidak kurang dari 99,0% dan tidak lebih dari 100,0 % senyawa natrium bikarbonat (NaHCO_3), dihitung terhadap zat yang telah dikeringkan [1].

Di dalam dunia medis, soda kue sering digunakan sebagai obat. Bahan aktif yang terkandung di dalamnya adalah sodium bikarbonat (natrium bikarbonat). Zat ini termasuk kategori antasida dan bersifat menetralkan asam lambung dengan cepat. Karenanya biasa dipakai untuk mengobati nyeri ulu hati, gangguan pencernaan, dan sakit perut. Selain itu penyakit asam lambung yang ditandai dengan naiknya asam lambung ke kerongkongan juga dapat diterapi dengan soda kue [2].

Pada dasarnya, tubuh manusia juga telah menghasilkan natrium bikarbonat pada pankreas untuk melindungi saluran usus. Oleh karena itu, natrium bikarbonat di soda kue bekerja persis dengan metode yang sama seperti dengan yang dihasilkan tubuh [2]. Akan tetapi, mengonsumsi kadar natrium bikarbonat yang berlebih dapat berisiko memberikan efek samping yang umum terjadi, seperti perut kembung, diare, mual dan mengandung gas. Selain itu, ada beberapa efek yang lebih serius seperti meningkatkan kadar natrium di dalam darah, memperburuk kondisi gagal jantung kongestif, meningkatkan tingkat pH tubuh, memicu kencing dan kontraksi otot, serta menyebabkan kaki dan pergelangan kaki mengalami pembengkakan [2]. Oleh karena itu, kadar natrium bikarbonat dalam soda kue sangat penting untuk diketahui dengan menggunakan metode yang efektif dan dapat memberikan data yang akurat.

Metode penentuan kadar natrium bikarbonat dalam soda kue yang telah dikembangkan yaitu secara asidimetri dengan memakai metil jingga sebagai indikator sintetik. Pembakuan dilakukan melalui titrasi dengan penambahan metil jingga [3]. Metode tersebut menggunakan reagen kimia yang bersifat toksik dan dapat mencemari lingkungan, akan tetapi reagen kimia mempunyai kestabilan yang lebih lama dibandingkan reagen alami.

Penggunaan indikator alami dipengaruhi oleh beberapa faktor berkaitan dengan karakter berupa warna, trayek pH, tingkat kecermatan dan keakuratannya jika dibandingkan dengan penggunaan indikator komersial. Penggunaan bahan pengeksrak, cara mengekstraksi dan cara penyimpanan mempengaruhi karakter indikator alami yang digunakan [4]. Maka, pada penelitian ini digunakan ekstrak kubis ungu sebagai indikator alami. Kubis ungu merupakan sejenis tanaman sayuran yang biasa digunakan untuk pelengkap salad. Meskipun harganya relatif mahal tetapi kubis ungu mempunyai warna khas yaitu berwarna ungu [5]. Adanya kandungan antosianin inilah yang menyebabkan kubis ungu dapat menghasilkan warna ungu pada ekstraknya. Penggunaan indikator alami dapat mengurangi pencemaran limbah kimia dan bersifat ramah lingkungan dibandingkan dengan penggunaan indikator sintetik.

Pada penentuan bikarbonat belum dikembangkan sebuah metode berbasis sistem alir yaitu *sequential injection Analysis* (SIA). Penggunaan metode SIA selain untuk mempercepat proses analisis juga dimaksudkan untuk mengefisienkan penggunaan reagen, dan memperkecil larutan yang dibuang sehingga hemat dalam pemakaian reagen sintetik yang umumnya mempunyai harga mahal dan berbahaya [6].

Dalam metode *sequential injection analysis* dikontrol dengan komputer yang terdiri atas *syringe pump*, *holding coil*, katup multiposisi, dan detektor. Komponen tersebut dihubungkan dengan pipa kapiler PTFE. Akan tetapi, pembentukan segmen pada *holding coil* mengurangi kesempurnaan dan keefektifan reaksi yang terjadi. Sehingga, diperlukan sebuah modifikasi dengan menambahkan *mixing trip* pada salah satu port tempat terjadinya reaksi agar dapat menyempurnakan reaksi yang berlangsung [7,8]. Pada metode SIA, proses pencampuran antara larutan sampel dengan pereaksi dilakukan secara berurutan dan dialirkan menuju detektor sehingga konsentrasinya dapat terukur [9].

Berdasarkan uraian diatas, maka pada penentuan bikarbonat dalam sampel soda kue digunakan metode *sequential injection-valve mixing* (SI-VM) dengan menggunakan ekstrak kubis ungu sebagai indikator alami. Pada penentuan bikarbonat secara SI-VM didasarkan pada reaksi asam basa dimana kadar bikarbonat yang terukur setara dengan jumlah larutan asam yang diperlukan untuk bereaksi tepat

sama dengan larutan basa. Dalam penelitian ini, asam yang berlebih akan bereaksi dengan ekstrak kubis ungu membentuk larutan berwarna biru muda. Larutan tersebut ditentukan nilai absorbansi dan serapannya dengan menggunakan spektrofotometri visibel pada panjang gelombang 519,2 nm.

1.2 Perumusan Masalah

Rumusan masalah dalam penelitian ini adalah sebagai berikut;

1. Bagaimana kestabilan ekstrak kubis ungu yang digunakan sebagai indikator alami pada penentuan bikarbonat secara SI-VM?
2. Bagaimana pengaruh konsentrasi HCl, volume HCl, volume ekstrak kubis ungu, waktu reaksi, dan laju alir pada penentuan bikarbonat secara SI-VM?
3. Bagaimana aplikasi dari metode SI-VM untuk penentuan bikarbonat dalam sampel soda kue?

1.3 Batasan Masalah

Batasan masalah dalam penelitian ini adalah sebagai berikut;

1. Larutan standar yang digunakan adalah serbuk natrium bikarbonat.
2. Reagen yang digunakan adalah larutan HCl dan ekstrak kubis ungu sebagai indikator alami.
3. Pengukuran kadar bikarbonat menggunakan detektor spektrofotometer visibel.
4. Sampel soda kue yang mengandung bikarbonat merupakan bahan pengembang kue yang mudah didapatkan di pasaran.

1.4 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah sebagai berikut;

1. Menentukan kestabilan ekstrak kubis ungu yang digunakan sebagai indikator alami pada penentuan bikarbonat secara SI-VM.
2. Menentukan pengaruh konsentrasi HCl, volume HCl, ekstrak kubis ungu dan sampel, waktu reaksi, serta laju alir pada penentuan bikarbonat secara SI-VM.

3. Mengaplikasikan metode SI-VM untuk penentuan bikarbonat dalam sampel soda kue.

1.5 Manfaat

Hasil penelitian ini dapat memberikan manfaat sebagai berikut;

1. Mengetahui kondisi optimum penentuan bikarbonat secara SI-VM
2. Mengetahui kestabilan ekstrak kubis ungu sebagai indikator alami
3. Menghasilkan metode penentuan bikarbonat yang efektif, teliti, dan akurat.



BAB II

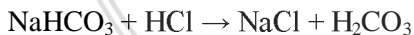
TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Senyawa Bikarbonat

Senyawa bikarbonat merupakan serbuk kristal berwarna putih yang memiliki rasa asin dan mampu menghasilkan karbondioksida. Natrium bikarbonat sering disebut juga dengan soda kue atau *baking powder*. *Baking powder* merupakan campuran antara sejumlah soda dan pati yang memisahkannya sehingga mencegah reaksi selama penyimpanan. Soda akan terlarut dalam larutan dingin dan asam secara cepat dan segera melepaskan CO₂ dari soda [10].

Senyawa natrium bikarbonat larut sempurna dalam air, tidak higroskopis, tidak mahal, banyak tersedia di pasaran dalam lima tingkat ukuran partikel (mulai dari serbuk halus sampai granula seragam yang mengalir bebas), dapat dimakan dan digunakan secara luas dalam produk makanan sebagai soda kue. Natrium bikarbonat merupakan alkali natrium yang paling lemah, mempunyai pH 8,3 dalam larutan air dalam konsentrasi 0,85%. Zat ini menghasilkan kira-kira 52% karbondioksida. Senyawa bikarbonat merupakan sumber utama penghasil karbondioksida, larut sempurna dalam air, nonhigroskopis dan harganya murah. Natrium bikarbonat sering juga digunakan sebagai soda kue atau *baking powder* [11].

Reaksi dari sodium bikarbonat dan asam klorida, akan menghasilkan garam dan asam karbonat, yang mudah terurai menjadi karbon dioksida dan air:



2.2 Metode Penentuan Bikarbonat

Metode penentuan kadar natrium bikarbonat dalam soda kue yang telah dikembangkan yaitu secara asidimetri. Dalam metode tersebut, bikarbonat (HCO₃⁻) ditentukan dalam soda kue dengan metode titrasi dan HCl sebagai titran, serta memakai metil jingga sebagai indikator sintetik. HCl merupakan larutan baku sekunder sehingga harus dibakukan terlebih dahulu menggunakan larutan baku primer NaCO₃. Pembakuan dilakukan melalui titrasi dengan penambahan metil jingga [3].

Metode titrasi asidimetri merupakan suatu metode penentuan kadar suatu zat dengan menggunakan zat lain yang sudah diketahui konsentrasinya, dapat juga menggunakan indikator Metil Orange (MO) karena rentang pH 3,1-4,4 sehingga cocok digunakan. Metil orange memiliki perubahan warna seiring dengan meningkatnya pH yaitu merah kekuningan (merah muda tetap). Sehingga bila HCl yang ditambahkan, perubahan warna akan menuju kearah merah muda tetap karena pH akan semakin menurun atau menjadi asam [3].

Penentuan natrium bikarbonat dengan reagen alami belum dikerjakan, dan metode penentuan yang belum menggunakan *sequential injection-valve mixing* (SI-VM).

2.3 Kubis Ungu Sebagai Indikator Alami Asam-Basa

Kubis ungu (*Brassica oleracea* L.) merupakan sejenis tanaman sayuran yang berwarna khas. Warna kubis ungu dapat diekstrak dan ekstraknya dapat berubah warna pada suasana asam maupun suasana basa sehingga memungkinkan untuk dapat digunakan sebagai indikator alami titrasi asam basa. Warna ekstrak pada kubis ungu terjadi karena adanya kandungan zat warna padatumbuhan berupa senyawa antosianin. Antosianin merupakan senyawa organik yang mempunyai kestabilan rendah pada suasana netral dan basa. Oleh karena itu, perlu mengkaji proses ekstraksi dan cara penyimpanan ekstrak kubis ungu, antosianin, mekanisme ekstrak kubis ungu sebagai indikator alami titrasi asam basa dan tingkat kecermatan serta keakuratan penggunaan kubis ungu sebagai indikator alami titrasi asam kuat basa kuat [4].

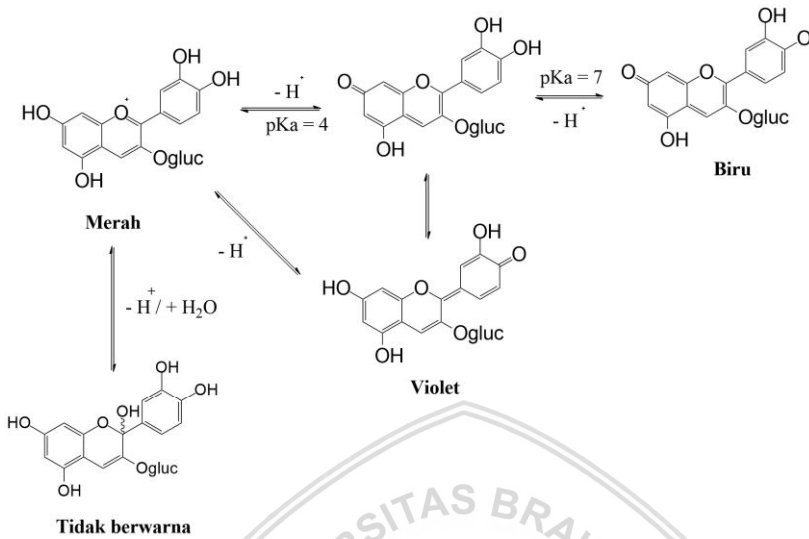
Jika kubis ungu direndam dengan air panas akan menghasilkan larutan yang berwarna biru keunguan. Warna ini merupakan warna antosianin. Warna larutan yang dihasilkan dari kubis ungu ini dapat berubah warna pada suasana asam maupun basa sehingga memungkinkan penggunaan ekstrak kubis ungu sebagai indikator alami titrasi asam basa [4].

Penggunaan indikator alami dipengaruhi oleh beberapa faktor berkaitan dengan karakter berupa warna, trayek pH, tingkat kecermatan dan keakuratannya jika dibandingkan dengan penggunaan indikator komersial. Penggunaan bahan pengeksrak, cara mengekstraksi dan cara penyimpanan mempengaruhi karakterindikator alami yang digunakan [4].

Proses ekstraksi kubis ungu sebagai indikator alami titrasi asam basa yang telah dilakukan adalah dengan cara merendam potongan kubis ungu ke dalam air panas. Hasil ekstraksi berupa larutan yang berwarna biru keunguan dan disimpan di dalam botol gelap. Proses ekstraksi ini mempengaruhi karakter ekstrak kubis ungu sebagai indikator alami titrasi asam basa. Karakter tersebut yaitu berupa trayek pH dari indikator ekstrak kubis ungu sebesar 3,4-6 [4]. Hasil penelitian Chigurupati, N., [12] trayek pH kubis ungu (*Brassica olerace L*) adalah 6,8 – 7,2. Dalam penelitian ini proses ekstraksi dilakukan dengan menggunakan campuran methanol dan HCl kemudian disimpan di dalam botol gelap dan dingin. Proses ekstraksi yang berbeda menghasilkan indikator alami dengan trayek pH yang berbeda pula.

Jika ditinjau dari perubahan warna seiring dengan perubahan pH, warna ekstrak kubis ungu adalah merah pada pH 1, warna biru kemerahan pada pH 4, warna ungu pada pH 6, warna biru pada pH 8, warna hijau pada pH 12 dan warna kuning pada pH 13. Perubahan warna ini sesuai dengan perubahan warna pada antosianin untuk setiap perubahan pH [13]. Perubahan warna untuk setiap perubahan pH berbeda-beda tergantung dari proses ekstraksinya dan kestabilan senyawa antosianin.

Karena kandungan utama zat warna pada kubis ungu berupa senyawa antosianin maka ditinjau mekanisme perubahan senyawa antosianin pada setiap perubahan pH dapat dilihat pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1 Struktur antosianin pada tingkat pH yang berbeda [14]

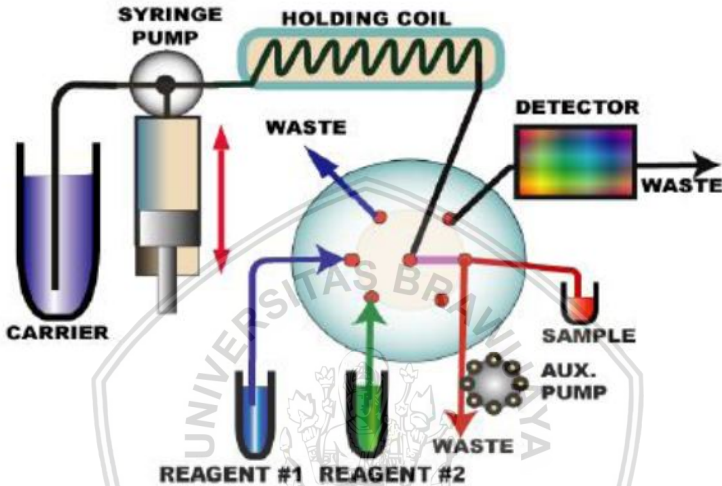
2.4 Sequential Injection Analysis (SIA)

Seperangkat alat instrumen *Sequential Injection Analysis* (SIA) atau sistem injeksi alir yang dikembangkan oleh Ruzicka dan Marshall dari metode *flow injection analysis* (FIA) merupakan suatu sistem dengan laju alir yang otomatis dan secara terus-menerus untuk melakukan suatu analisis kimia dengan jumlah injeksi yang cukup sedikit. Perbedaannya dengan FIA adalah pada SIA sistem aliran dapat dikontrol menggunakan komputer, sedangkan pada FIA reagen dialirkan secara terus-menerus. Selain itu, rangkaian alatnya SIA jauh lebih sederhana yaitu hanya terdapat satu aliran dengan pompa dua arah (*Syringe pump*) yang mempunyai ketelitian tinggi, *holding coil*, katup multiposisi, dan satu pengarah aliran yang menuju detektor [7].

Sistem ini diawali dengan pengisian seluruh saluran dengan aliran pembawa, kemudian sampel dan reagen dialirkan secara berurutan ke dalam *holding coil*. Dalam *holding coil* seluruh larutan menjadi bercampur karena terinduksi oleh perbedaan antara kecepatan aliran antar larutan yang berdekatan. Katup multiposisi kemudan diarahkan ke posisi *mixing-valve* (*mixing-tip*) tempat

terjadinya reaksi antara reagen satu dengan reagen yang lainnya. Hasil reaksi kemudian diarahkan menuju detektor, sehingga dapat memberikan informasi kadar suatu zat yang dianalisis [7].

Adapun komponen SIA terdiri dari *syringe pump*, *holding coil*, *selection valve* (katup multiposisi), dan detektor. SIA dapat dirancang seperti pada gambar 2.2 [16].



Gambar 2.2: Skema *sequential injection analysis*

Menurut Lenghor, et al [17] bahwa metode *sequential injection analysis* (SIA) bersifat lebih ekonomis dibandingkan titrasi, hal ini disebabkan karena penggunaan reagen yang lebih sedikit sehingga dapat mengurangi limbah yang dihasilkan.

Adapun faktor-faktor yang berpengaruh terhadap hasil analisis dengan menggunakan sistem injeksi alir yaitu [18] :

1. Proses injeksi sampel berhubungan dengan volume injeksi dan laju alir. Optimasi parameter-parameter pada proses injeksi perlu dilakukan agar hasil analisis dapat ditingkatkan sensitivitasnya.
2. Proses dispersi pada sistem alir sangat penting karena dengan adanya disperse akan terbentuk gradien konsentrasi sehingga proses ini akan menentukan terbentuknya produk.

3. Waktu analisis berpengaruh terhadap produk yang dihasilkan karena semakin lama waktu analisis akan terjadi dispersi yang besar.

2.5 Spektrofotometri UV-Visibel

Spektrofotometri UV-Vis adalah anggota teknik analisis spektroskopik yang memakai sumber REM (radiasi elektromagnetik) ultraviolet dekat (190-380 nm) dan sinar tampak (380-780 nm) dengan memakai instrumen spektrofotometer [19]. Berikut ini merupakan tabel perkiraan panjang gelombang warna dalam daerah visibel;

Tabel 2.1: Perkiraan panjang gelombang warna dalam daerah visibel [20];

Warna	Warna pelengkap	Panjang gelombang (nm)
Ungu	Hijau kuning	400-435
Biru	Kuning	435-480
Biru hijau	Oranye	480-490
Hijau biru	Merah	490-500
Hijau	Merah lembayung	500-560
Hijau kuning	Ungu	560-580
Kuning	Biru	580-595
Oranye	Biru hijau	595-610
Merah	Hijau biru	610-750

Cahaya yang diserap diukur sebagai absorbansi (A), sedangkan cahaya yang dihamburkan diukur sebagai transmitansi (T), dinyatakan dengan hukum Lambert-Beer. Rumus yang diturunkan dari hukum lambert-beer yaitu [20] :

$$A = a.b.c \quad \text{atau} \quad A = \epsilon.b.c$$

Dimana;

A = Absorbansi

b = tebal larutan (tebal kuvet diperhatikan juga umumnya 1 cm)

c = konsentrasi larutan yang diukur

ϵ = tetapan absorptivitas molar (jika konsentrasi larutan yang diukur dalam molar)

a = tetapan absorptivitas (jika konsentrasi larutan dalam ppm).

Dari persamaan tersebut, menunjukkan bahwa absorbansi berbanding lurus dengan konsentrasi.

BAB III

METODE PENELITIAN

3.1 Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian ini dilakukan di Laboratorium Kimia Analitik Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam (FMIPA) Universitas Brawijaya selama bulan Februari hingga bulan Mei 2018.

3.2 Alatan dan Bahan Penelitian

Alat yang digunakan pada penelitian ini antara lain neraca analitik Ohaus Adventure, labu takar (250 ml, 100 ml, dan 50 ml), pipet ukur, bola hisap, gelas arloji, gelas beker, pipet tetes, botol gelap, botol aquades, corong gelas, pengaduk gelas, seperangkat alat *Laboratory-made S1-VM* sistem yang terdiri dari *syringe pump* (SP; Hamilton, Reno, Nevada USA) dengan volume 2500 μL , depalan katup *selection valve* (SV; Hamilton, Reno, Nevada USA) dan detektor spektrofotometer (Shimadzu) yang dikontrol dengan komputer menggunakan SIA MPV LITE 2 *software* berbasis *Visual Basic Programme*, pipa kapiler (PTFE 0,75 mm i.d) dan pipa kapiler untuk *holding coil* (PTFE 1,8 mm i.d).

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain kubis ungu, aquades, etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), asam klorida (HCl), sampel berupa soda kue dan *baking powder*, natrium karbonat (Na_2CO_3), natrium bikarbonat (NaHCO_3), dan hydrobatt.

3.3 Tahap Penelitian

Tahap penelitian yang dilakukan yaitu

1. Preparasi Bahan
2. Preparasi Larutan
 - a. Pembuatan indikator dari ekstrak kubis ungu dengan cara maserasi menggunakan pelarut air yang dipanaskan
 - b. Pembuatan larutan stok natrium bikarbonat (NaHCO_3)
 - c. Pembuatan larutan stok asam klorida (HCl)
3. Pengukuran Sampel dengan Alat SIA
4. Optimasi parameter meliputi:
 - a. Penentuan konsentrasi optimum asam klorida (HCl)

- b. Penentuan volume optimum asam klorida (HCl)
 - c. Penentuan volume optimum larutan ekstrak kubis ungu
 - d. Penentuan waktu reaksi optimum
 - e. Penentuan laju alir optimum
5. Pembuatan kurva baku
 6. Preparasi sampel soda kue
 7. Pengukuran kadar natrium bikarbonat dalam sampel soda kue
 8. Analisis data

3.4 Metode Kerja

3.4.1 Preparasi larutan

3.4.1.1 Pembuatan indikator ekstrak kubis ungu dengan cara maserasi

Kubis ungu dipotong kecil-kecil dan ditimbang massanya sebesar 20,0 gram. Kemudian dimasukkan pada gelas kimia yang berisi air panas (70⁰C) sebanyak 100 ml. Selanjutnya didiamkan selama 30 menit sambil diaduk sampai larutan berwarna ungu pekat. Setelah itu disimpan dalam botol gelap dan dimasukkan kedalam pendingin.

3.4.1.2 Pembuatan larutan stok natrium bikarbonat (NaHCO₃)

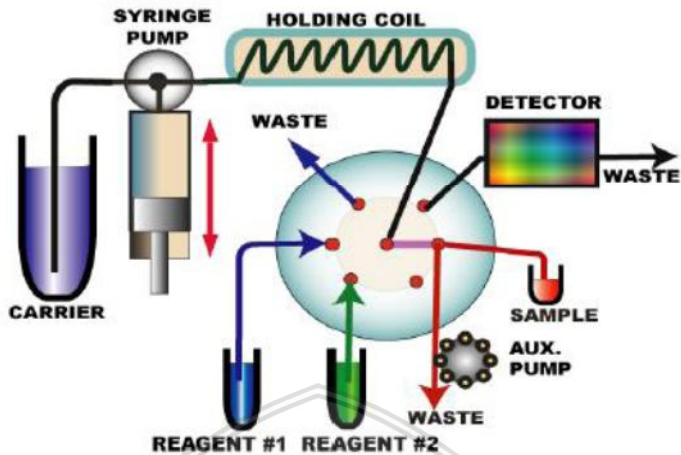
Sampel berupa serbuk natrium bikarbonat ditimbang sebanyak 0,03 gram (konsentrasi 300 ppm), kemudian dilarutkan dengan aquades dan diencerkan dalam labu takar 100 ml. Ditandabatkan dengan aquades sehingga diperoleh larutan sampel natrium bikarbonat.

3.4.1.3 Pembuatan larutan stok asam klorida (HCl)

Larutan stok asam klorida 12,08 M dipipet sebanyak 41,4 ml menggunakan pipet ukur, dan dimasukkan kedalam labu takar 500 ml. kemudian diencerkan dengan aquades hingga mencapai tanda batas, sehingga diperoleh larutan asam klorida 1 M.

3.4.1.4 Pengukuran sampel dengan alat SIA

Optimasi parameter fisik dan kimia dalam penelitian ini dilakukan secara online menggunakan *Sequential Injection System*(SIA) yang dihubungkan dengan komputer. Adapun gambar alat tersebut ditunjukkan pada gambar 3.1 [16];



Gambar 3.1: Skema *sequential injection analysis*

Tahap 1: Pencucian *line* dan detektor

Pada tahap ini dilakukan pencucian *line* dan detektor agar terbebas dari pengotor yang masih ada dalam *line* dengan cara :

Syringe valve diatur pada posisi in, kemudian *syringe pump* mengambil 2500 μL aquades dengan laju alir 300 $\mu\text{L}/\text{detik}$, kemudian *syringe valve* diatur pada posisi keluar untuk memompa aquades menuju *holding coil*. Selanjutnya aquades dialirkan menuju *port/line* yang akan digunakan yaitu *port 3*, *port 4* dan *port 5* masing-masing sebanyak 500 μL dengan laju alir 100 $\mu\text{L}/\text{detik}$ dan sisa aquades dialirkan menuju limbah pada *port 8* dengan laju alir yang sama.

Tahap 2 : Pengisian *line*

Tahap pengisian *line* ini, seluruh *line* yang akan digunakan diisi dengan larutan sampel natrium bikarbonat dan reagen berupa campuran larutan natrium bikarbonat, asam klorida, dan ekstrak kubis ungu kedalam *line*. *Line* diisi dengan cara *syringe valve* berada pada posisi keluar, kemudian *syringe pump* mengambil 500 μL asam klorida pada *port 3* dengan laju alir 100 $\mu\text{L}/\text{detik}$, selanjutnya *syringe pump* mengambil 500 μL natrium bikarbonat pada *port 4* dengan kecepatan alir 100 $\mu\text{L}/\text{detik}$ dan *syringe pump* juga mengambil 500

μL ekstrak kubis ungu pada port 5 dengan kecepatan $100 \mu\text{L}/\text{detik}$ untuk dialirkan menuju holding coil. Setelah itu, campuran larutan pada *holding coil* dialirkan menuju limbah pada port 8 dengan laju alir $100 \mu\text{L}/\text{detik}$. Selanjutnya untuk membilas *holding coil* agar tetap bersih, *syringe valve* diatur pada posisi *in*, kemudian *syringe pump* mengambil $2500 \mu\text{L}$ aquades untuk dialirkan menuju *holding coil*. Kemudian *syringe pump* diatur pada posisi *out* sehingga aquades berada di *holding coil*. Selanjutnya aquades, dibuang menuju limbah pada port 8 dengan kecepatan $100 \mu\text{L}/\text{detik}$.

Tahap 3 : Pengukuran kadar natrium bikarbonat menggunakan asam klorida dan ekstrak kubis ungu sebagai indikator

Dalam tahap ini dilakukan pengukuran kadar natrium bikarbonat dalam sampel soda kue menggunakan asam klorida dan ekstrak kubis ungu sebagai indikator. Pengukuran dilakukan dengan cara, *syringe valve* berada pada posisi *out*. Kemudian *syringe pump* mengambil $50 \mu\text{L}$ larutan asam klorida dengan kecepatan $100 \mu\text{L}/\text{detik}$ melalui port 3, kemudian *syringe pump* juga mengambil larutan bikarbonat melalui port 4 sebanyak $30 \mu\text{L}$ dengan kecepatan $100 \mu\text{L}/\text{detik}$, kemudian *syringe pump* mengambil lagi $50 \mu\text{L}$ ekstrak kubis ungu pada port 5 dengan kecepatan $100 \mu\text{L}/\text{detik}$. Ketiga larutan tersebut dialirkan dari *holding coil* menuju *valve mixing* dengan kecepatan $100 \mu\text{L}/\text{detik}$. Pada *valve mixing* larutan direaksikan dengan waktu reaksi sesuai kondisi optimum. Volume asam klorida, natrium bikarbonat, dan ekstrak kubis ungu diambil sesuai dengan kondisi optimum yang didapatkan.

Selanjutnya, larutan hasil reaksi dialirkan kembali dari *valve mixing* menuju *holding coil* dengan laju alir $100 \mu\text{L}/\text{detik}$. Selanjutnya *syringe valve* diatur pada posisi *in* dan *syringe pump* diatur untuk mengambil aquades sebanyak $2000 \mu\text{L}$ dengan kecepatan $200 \mu\text{L}/\text{detik}$. Kemudian *syringe valve* diatur pada posisi *out* untuk mengalirkan aquades menuju *holding coil*, sehingga aquades dan hasil reaksi berada di *holding coil*. Seluruh larutan yang berada pada *holding coil* dialirkan menuju detektor pada port 2 dengan laju alir $60 \mu\text{L}/\text{detik}$. Selanjutnya hasil pembacaan absorbansi oleh detektor spektrofotometer akan terbaca dalam bentuk grafik yang memberikan informasi adanya absorbansi maksimum dari senyawa tersebut.

3.4.2 Optimasi parameter

3.4.2.1 Penentuan konsentrasi optimum asam klorida (HCl)

Penentuan konsentrasi HCl optimum dilakukan dengan memvariasikan konsentrasi HCl yang digunakan yaitu 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 M. Pada tahap ini digunakan HCl sebanyak 70 μL , volume larutan natrium bikarbonat 70 μL dengan konsentrasi 300 ppm. Ekstrak kubis ungu sebanyak 50 μL . Waktu reaksi selama 20 detik dan laju alir hasil reaksi menuju detektor adalah 70 μL /detik.

3.4.2.2 Penentuan volume optimum asam klorida (HCl)

Penentuan volume optimum HCl, dilakukan dengan memvariasikan volume HCl pada pengaturan alat SIA yaitu sebesar 20, 30, 40, 50, dan 60 μL . Pada tahap ini, digunakan konsentrasi HCl optimum, volume natrium bikarbonat 70 μL dengan konsentrasi 300 ppm. Ekstrak kubis ungu sebanyak 50 μL . Waktu reaksi selama 20 detik dan laju alir hasil reaksi menuju detektor adalah 70 μL /detik.

3.4.2.3 Penentuan volume optimum ekstrak kubis ungu

Penentuan volume optimum dilakukan sesuai prosedur pada 3.5.2.2 dan volume HCl optimum. Volume ekstrak kubis ungu divariasi sebesar 20, 30, 40, 50, dan 60 μL .

3.4.2.4 Penentuan waktu reaksi optimum

Penentuan waktu reaksi optimum, dilakukan sesuai prosedur 3.5.2.3 dan volume ekstrak kubis ungu optimum. Selanjutnya, melakukan variasi waktu reaksi yang digunakan yaitu sebesar 20, 30, 40, 50, dan 60 detik.

3.4.2.5 Penentuan laju alir optimum

Penentuan laju alir optimum produk menuju detektor, dilakukan sesuai prosedur 3.5.2.4 dan waktu reaksi optimum. Selanjutnya, dilakukan variasi laju alir yang digunakan yaitu sebesar 100, 150, 200, dan 250 μL /detik.

3.4.3 Pembuatan kurva baku

Pembuatan kurva standar larutan natrium bikarbonat dilakukan sesuai prosedur 3.5.2 pada semua kondisi optimumnya. Konsentrasi larutan natrium bikarbonat divariasi sebesar 200, 400,

600, 800, dan 1000 ppm. Hasil data yang diperoleh dibuat kurva hubungan antara konsentrasi natrium bikarbonat (pada sumbu x) dengan delta absorbansi (pada sumbu y).

3.4.4 Pengukuran kadar natrium bikarbonat dalam sampel soda kue

Penentuan kadar natrium bikarbonat dalam sampel soda kue dilakukan sesuai pada 3.5.2.1 dengan kondisi optimum. Selanjutnya konsentrasi natrium bikarbonat dalam serbuk soda kue dapat dihitung menggunakan persamaan regresi linier dan kurva baku.

3.4.5 Analisis data

3.4.5.1 Perhitungan persamaan regresi linier dan koefisien korelasi

Dalam pembuatan kurva standar antara konsentrasi sampel natrium bikarbonat terhadap absorbansi digunakan persamaan regresi linier dari persamaan (3.2).

$$y = ax + b \quad (3.2)$$

Dimana y adalah absorbansi, dan x adalah konsentrasi sampel yang terukur. Nilai a dan b dapat ditentukan dengan persamaan 3.3 dan 3.4.

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{x_i y_i}{x_i^2}}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{x_i^2}} \quad (3.3)$$

$$b = \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{n} - a \cdot \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{n} \quad (3.4)$$

Sedangkan koefisien korelasi R² dari persamaan regresi tersebut ditentukan menggunakan persamaan 3.5.

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i}{\sqrt{(\sum_{i=1}^n x_i^2)(\sum_{i=1}^n y_i^2)}} \quad (3.5)$$

Koefisien korelasi digunakan untuk menyatakan ketepatan rata-rata semua titik koordinat pada kurva standar terhadap garis linier yang diperoleh dari persamaan regresi.

3.4.5.2 Perhitungan rata-rata

Perhitungan nilai rata-rata dihitung dengan menggunakan persamaan 3.6.

$$\bar{X} = \frac{(X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_n)}{n} \quad (3.6)$$

Keterangan :

\bar{X} = nilai rata-rata

X_n = ulangan ke-n

n= banyaknya ulangan

3.4.5.3 Perhitungan standar deviasi

Perhitungan standar deviasi dan standar deviasi relatif digunakan untuk mengetahui dari rata-rata absorbansi larutan sampel yang telah diperoleh dengan persamaan 3.7 dan 3.8

$$sd = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{x=1}^n (x_i - \bar{X})^2} \quad (3.7)$$

$$RSD = \frac{sd}{\bar{x}} \times 100\% \quad (3.8)$$

Dimana :

Sd = standar deviasi

n = pengulangan yang dilakukan

X_i = nilai hasil yang diperoleh

\bar{X} = rata-rata nilai

RSD = standar deviasi relatif

3.4.5.4 Kadar natrium bikarbonat

Pada penelitian ini dilakukan pengukuran sampel soda kue yang diperoleh dipasaran dengan menimbang serbuk soda kue kemudian dilarutkan dengan aquades. Selanjutnya larutan sampel diencerkan sebanyak 5 kali, sehingga kadar natrium bikarbonat dalam sampel soda kue adalah sebagai berikut :

Kadar natrium bikarbonat sampel= kadar natrium bikarbonat terukur x fp (persamaan 3.9)

Dimana :

fp= faktor pengenceran 5 kali (3.9)

3.4.5.5 Perhitungan limit deteksi (LOD)

Limit deteksi (LOD) dapat ditentukan menggunakan persamaan 3.10.

$$(SA)_{LOD} = S_{reag} + Z\sigma_{reag} \quad (3.10)$$

Hasil $(SA)_{LOD}$ yang diperoleh kemudian diplotkan ke dalam persamaan regresi linier kurva baku antara konsentrasi sampel terhadap absorbansi sehingga didapatkan nilai LOD bikarbonat dengan menggunakan persamaan 3.11 dan 3.12.

$$Y = ax + b \quad (3.11)$$

$$(SA)_{LOD} = a * LOD + b \quad (3.12)$$

Dimana:

$(SA)_{LOD}$ = Sinyal analit saat limit deteksi

S_{reag} = absorbansi reagen blanko

Z = *factor accounting*

σ_{reag} = standar deviasi untuk reagen blanko

LOD = limit deteksi



BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini dilakukan untuk menentukan kadar bikarbonat menggunakan metode SI-VM yang didasarkan pada reaksi asam basa dimana kadar bikarbonat yang terukur setara dengan jumlah larutan asam yang diperlukan untuk bereaksi tepat sama dengan larutan basa. Reaksinya seperti pada gambar 4.1 :



Gambar 4.1: Reaksi natrium bikarbonat dengan asam klorida

Dalam penelitian ini digunakan ekstrak kubis ungu sebagai indikator alami, sehingga asam yang berlebih akan bereaksi dengan indikator menghasilkan perubahan warna larutan menjadi berwarna biru muda. Semakin meningkatnya konsentrasi HCl maka warna yang dihasilkan memiliki intensitas warna yang lebih tinggi, sehingga serapan absorbansi yang terukur dengan detektor semakin meningkat.

4.1 Pembuatan indikator Alami dari Ekstrak Kubis Ungu

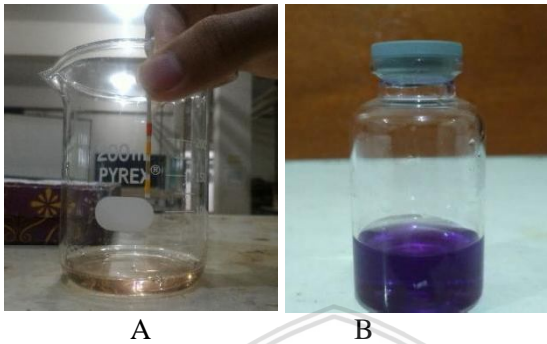
4.1.1 Metode ekstraksi kubis ungu

Proses ekstraksi kubis ungu sebagai indikator alami titrasi asam basa dilakukan dengan menggunakan metode maserasi, yaitu dengan cara merendam potongan kubis ungu ke dalam air panas 70°C. Hasil ekstraksi berupa larutan yang berwarna biru keunguan dan disimpan di dalam botol gelap serta didinginkan.

Warna ungu yang dihasilkan dari ekstrak kubis ungu merupakan warna antosianin. Warna tersebut dapat berubah pada suasana asam maupun basa sehingga memungkinkan penggunaan ekstrak kubis ungu sebagai indikator alami titrasi asam basa [4]. Sebelumnya, telah dilakukan proses ekstraksi dengan merendam potongan kubis ungu kedalam etanol 96% selama 24 jam, akan tetapi larutan menjadi bening pucat dan tidak menghasilkan warna ungu pada ekstraknya. Maka pada penelitian ini menggunakan metode Maserasi.

repository.ub.ac.id

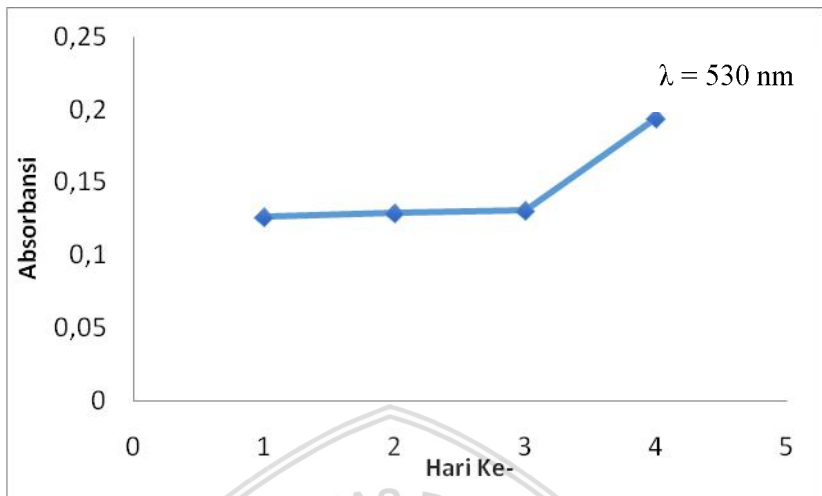
Berikut ini merupakan hasil ekstraksi kubis ungu yang ditunjukkan pada gambar 4.2.



Gambar 4.2: Hasil Ekstraksi Kubis Ungu. Keterangan: A. Ekstrak Kubis Ungu dengan Etanol 96%, B. Ekstrak Kubis Ungu dengan Metode Maserasi.

4.1.2 Uji kestabilan

Antosianin merupakan senyawa organik yang mempunyai kestabilan rendah pada suasana netral dan basa. Oleh karena itu, perlu mengkaji tingkat kecermatan serta keakuratan penggunaan kubis ungu sebagai indikator alami titrasi asam basa [4]. Indikator alami dari ekstrak kubis ungu harus diuji kestabilannya karena tidak dapat bertahan lama jika dibandingkan dengan indikator sintetik. Uji kestabilan dilakukan dengan cara mengukur harga serapan absorbansi reagen alami menggunakan alat Spektrofotometri Visibel dengan panjang gelombang 530 nm, yaitu selama beberapa hari. Hasil pengukuran serapan absorbansi reagen dapat ditunjukkan pada gambar 4.3.



Gambar 4.3: Pengukuran Kestabilan Reagen Kubis Ungu

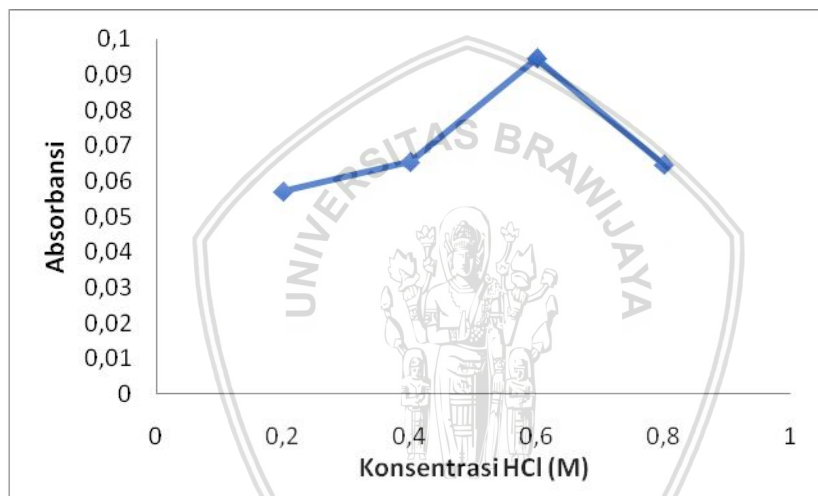
Berdasarkan gambar 4.3 menunjukkan bahwa harga serapan absorbansi pada hari ke-1 sampai hari ke-3 hampir sama atau tidak berbeda secara signifikan, kemudian di hari ke-4 menunjukkan harga absorbansi yang tinggi atau berbeda jauh dengan absorbansi sebelumnya. Hal ini kemungkinan disebabkan karena reagen di hari ke-4 sudah tidak stabil atau kandungan antosianin dalam kubis ungu yang telah mengalami kerusakan. Selain dibuktikan dengan tingginya pergeseran harga absorbansi di hari ke-4, secara fisik juga dibuktikan dengan bau yang tidak sedap dan warna yang mengalami perubahan dari ungu menjadi kemerahan (Lampiran H.8). Perubahan warna tersebut ditunjukkan pada gambar 4.4. Sehingga dapat disimpulkan bahwa kestabilan reagen alami dari ekstrak kubis ungu bertahan selama 3 hari untuk dapat digunakan sebagai indikator alami asam basa.

4.2 Optimasi Parameter

4.2.1 Penentuan konsentrasi optimum asam klorida (HCl)

Penentuan konsentrasi HCl optimum dilakukan dengan memvariasikan konsentrasi HCl yang digunakan yaitu 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 M. Pada tahap ini digunakan HCl sebanyak 70 μL , volume larutan natrium bikarbonat 70 μL dengan konsentrasi 300 ppm.

Ekstrak kubis ungu sebanyak 50 μL . Waktu reaksi selama 20 detik dan laju alir hasil reaksi menuju detektor adalah 70 $\mu\text{L}/\text{detik}$. Optimasi konsentrasi HCl dilakukan karena kadar bikarbonat yang terukur setara dengan jumlah HCl yang digunakan. Apabila jumlah HCl yang digunakan lebih sedikit dari jumlah bikarbonat, maka tidak dapat membentuk seluruh produk yang ada. Sehingga kadar bikarbonat yang terukur kurang maksimum. Namun, bila dalam suasana asam yang pekat atau jumlah HCl terlalu banyak maka akan mempengaruhi stabilitas indikator kubis ungu. Hasil yang diperoleh dari pengukuran optimasi ini ditunjukkan oleh gambar 4.4.



Gambar 4.4: Grafik Optimasi Konsentrasi HCl

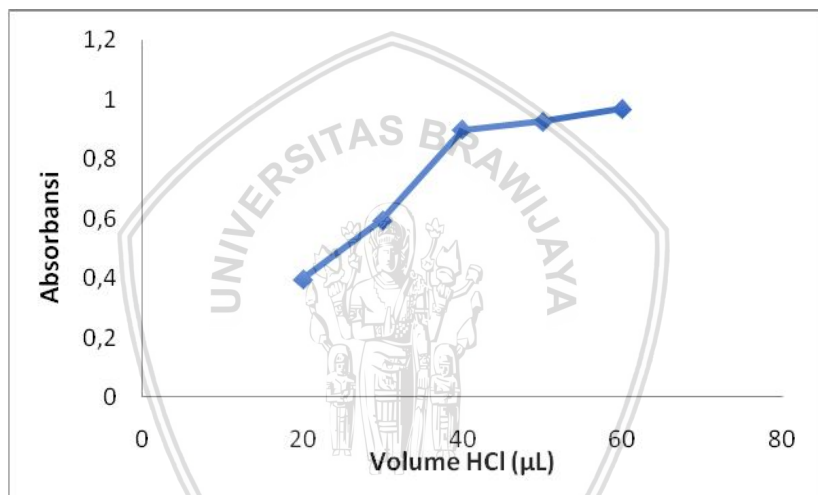
Kondisi: Volume HCl 70 μL , konsentrasi bikarbonat natrium 300 ppm, volume natrium bikarbonat 70 μL , volume indikator 50 μL , waktu reaksi 20 detik, laju alir 70 $\mu\text{L}/\text{detik}$.

Berdasarkan gambar 4.4 menunjukkan bahwa serapan absorbansi terus meningkat pada konsentrasi 0,2 sampai 0,6 M. Serapan absorbansi tertinggi yaitu pada konsentrasi HCl 0,6 M. Pada konsentrasi 0,8 M mengalami penurunan serapan absorbansi disebabkan karena pada konsentrasi asam yang berlebih akan

mempengaruhi kestabilan indikator kubis ungu. Sehingga nilai optimasi dari konsentrasi HCl adalah 0,6 M.

4.2.2 Penentuan volume optimum asam klorida (HCl)

Penentuan volume HCl optimum dilakukan dengan memvariasi volume HCl yaitu sebesar 20, 30, 40, 50, dan 60 μL dan pada kondisi konsentrasi HCl optimum 0,6 M. Penentuan volume HCl bertujuan untuk mengetahui jumlah HCl yang diperlukan untuk bereaksi tepat sama dengan bikarbonat. Hasil yang diperoleh dari pengukuran optimasi volume HCl ditunjukkan oleh gambar 4.5.



Gambar 4.5: Grafik Optimasi Volume HCl

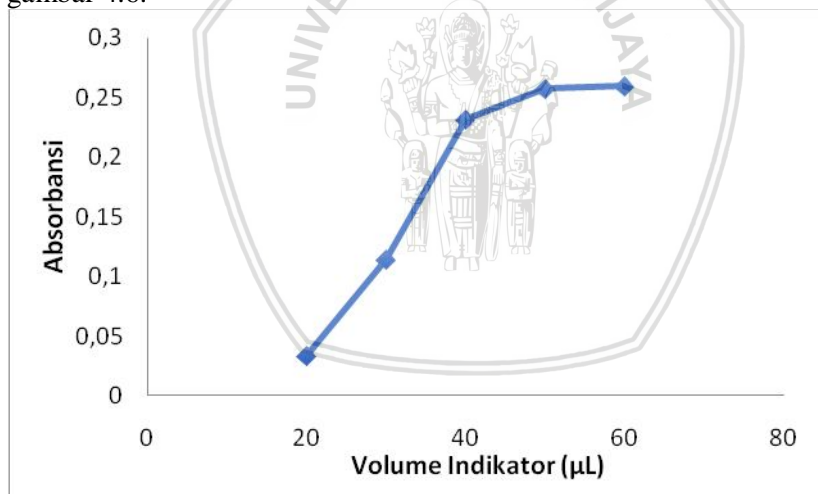
Kondisi: Volume natrium bikarbonat 70 μL , konsentrasi optimum HCl 0,6 M, volume indikator 50 μL , waktu reaksi 20 detik, laju reaksi 70 $\mu\text{L}/\text{detik}$.

Berdasarkan gambar 4.5 menunjukkan bahwa serapan absorbansi terus mengalami peningkatan dari volume HCl 20-60 μL . Pada volume HCl 20-40 μL , terjadi peningkatan serapan absorbansi yang signifikan. Sedangkan serapan absorbansi pada volume HCl 40 μL tidak berbeda signifikan dengan volume HCl 50 dan 60 μL . Pada penentuan volume HCl optimum, penggunaan larutan HCl yang

terlalu sedikit menyebabkan kurang optimalnya kadar bikarbonat yang terukur sehingga tidak semua produk yang ada dapat terbentuk karena sedikitnya HCl yang dapat bereaksi dengan bikarbonat. Sedangkan penggunaan volume HCl yang lebih banyak dapat menghasilkan limbah yang semakin besar dan penggunaan bahan yang tidak efisien. Sehingga, volume HCl yang digunakan sebagai keadaan optimum adalah 40 μL .

4.2.3 Penentuan volume optimum indikator kubis ungu

Penentuan volume indikator kubis ungu optimum dilakukan dengan memvariasi volume sebesar 20, 30, 40, 50, 60 μL dan pada kondisi konsentrasi HCl optimum 0,6 M, volume HCl optimum 40 μL . Optimasi volume indikator kubis ungu bertujuan untuk mengetahui jumlah indikator yang diperlukan untuk bereaksi dengan HCl sehingga menghasilkan serapan absorbansi yang optimum. Hasil yang diperoleh dari pengukuran optimasi ini ditunjukkan oleh gambar 4.6.



Gambar 4.6: Grafik Optimasi Volume Indikator Kubis Ungu

Kondisi: Konsentrasi HCl optimum 0,6 M, volume HCl optimum 40 μL , waktu reaksi 20 detik, laju reaksi 70 $\mu\text{L}/\text{detik}$.

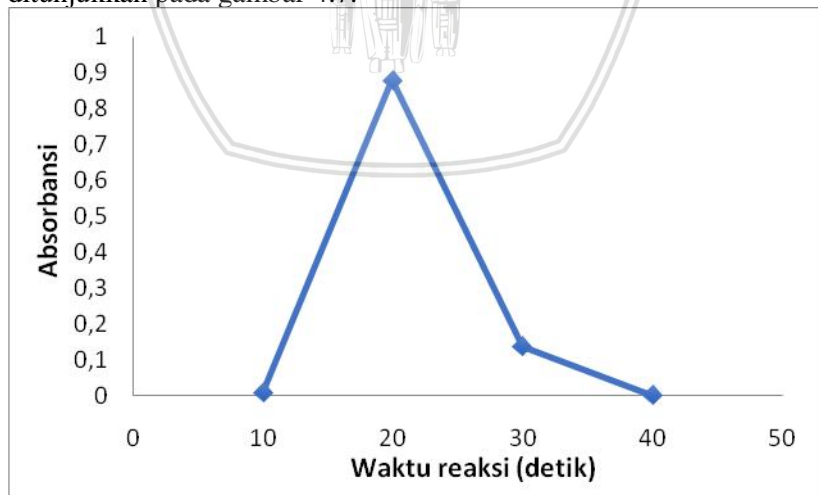
Dari gambar 4.6 menunjukkan bahwa semakin bertambah volume indikator kubis ungu yang digunakan maka akan semakin

meningkatkan nilai serapan absorbansinya. Hal ini menunjukkan warna yang terbentuk memiliki intensitas yang semakin tinggi bila volume indikator kubis ungu terus ditambahkan sehingga mengakibatkan nilai serapan absorbansi terus meningkat. Dari data yang diperoleh, volume indikator kubis ungu optimum yang dipilih yaitu 40 μL karena ditinjau dari efisiensi penggunaan reagen yaitu dengan penggunaan reagen dalam jumlah sedikit dapat memberikan hasil yang maksimum. Selain itu, penggunaan reagen dalam jumlah sedikit dapat mengurangi limbah yang dihasilkan.

4.2.4 Penentuan waktu reaksi optimum

Penentuan waktu reaksi optimum dilakukan dengan memvariasi waktu reaksi sebesar 10, 20, 30, 40 detik dan pada kondisi konsentrasi HCl optimum 0,6 M, volume HCl optimum 40 μL , volume indikator kubis ungu optimum 40 μL . Pada metode SI-VM yang dimaksud waktu reaksi yaitu waktu yang diperlukan reagen satu dengan reagen lainnya untuk bereaksi di *valve mixing* (VM). Optimasi waktu reaksi bertujuan untuk mengetahui lamanya reaksi antara reagen satu dengan reagen lainnya sehingga menghasilkan nilai serapan absorbansi yang optimum untuk pengukuran kadar bikarbonat.

Berdasarkan hasil penelitian, didapatkan data yang ditunjukkan pada gambar 4.7.



Gambar 4.7: Grafik Optimasi Waktu Reaksi

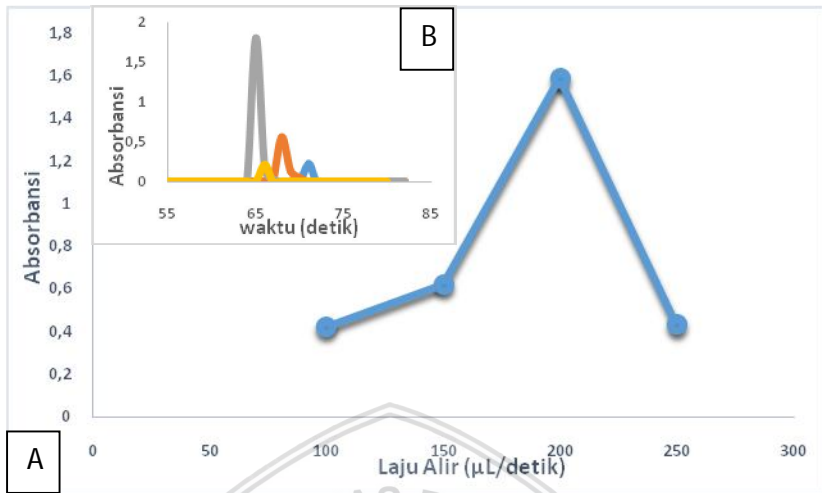
Kondisi: Konsentrasi HCl optimum 0,6 M, volume HCl optimum 40 μL , volume optimum indikator 40 μL , laju reaksi 70 $\mu\text{L}/\text{detik}$.

Dari gambar 4.7 menunjukkan bahwa waktu reaksi optimum terjadi pada 20 detik dengan serapan absorbansi tertinggi. Waktu reaksi optimum yaitu waktu reaksi yang diperlukan antar reagen satu dengan reagen lainya dapat bereaksi sempurna sehingga menghasilkan nilai serapan absorbansi yang maksimum. Semakin lama waktu reaksi nilai serapan absorbansinya semakin kecil hal ini dikarenakan produk yang dihasilkan terdispersi oleh pembawa berupa aquades. Sedangkan dibawah waktu reaksi 20 detik mengakibatkan reaksi yang terjadi antara larutan bikarbonat, larutan HCl dan reagen kubis ungu menjadi kurang sempurna.

4.2.5 Penentuan laju alir optimum

Penentuan laju alir optimum dilakukan dengan memvariasikan laju alir menuju detektor yaitu 100, 150, 200, 250 $\mu\text{L}/\text{detik}$, agar diperoleh nilai absorbansi yang berbeda pada berbagai tingkat laju alir. Pengukuran laju alir optimum dilakukan pada kondisi konsentrasi HCl optimum 0,6 M, volume HCl optimum 40 μL , volume indikator kubis ungu optimum 40 μL , dan waktu reaksi optimum 20 detik. Optimasi laju alir dilakukan untuk mengetahui kemampuan detektor mendeteksi serapan produk. Besarnya laju alir menuju detektor akan mempengaruhi nilai serapan absorbansi yang terukur, bila laju alir terlalu cepat maka absorbansi produk yang terbentuk tidak semua dapat dideteksi oleh detektor sedangkan bila laju alir lambat maka produk akan terdispersi lebih lama dalam *carrier* (akuades).

Berdasarkan hasil penelitian, diperoleh data yang ditunjukkan pada gambar 4.8.



Gambar 4.8: A. Grafik Optimasi Laju Alir, B. SIA-gram Pengukuran Laju Alir Optimum

Kondisi: Konsentrasi HCl optimum 0,6 M, volume HCl optimum 40 μL , volume optimum indikator 40 μL , waktu reaksi 20detik.

Berdasarkan gambar 4.8 menunjukkan bahwa nilai serapan absorbansi yang terukur semakin meningkat dari laju alir 100 $\mu\text{L/detik}$ hingga 200 $\mu\text{L/detik}$. Kemudian nilai serapan absorbansi menurun dengan semakin bertambahnya kecepatan laju alir, seperti yang terjadi pada laju alir 250 $\mu\text{L/detik}$. Laju alir yang lambat akan menyebabkan serapan absorbansi produk semakin banyak yang terdeteksi oleh detektor sehingga dapat mengakibatkan terjadinya dispersi produk oleh pembawa berupa aquades. Namun, penggunaan laju alir yang terlalu cepat dapat mengakibatkan terjadinya penurunan serapan absorbansi, hal ini disebabkan reaksi pembentukan produk yang terjadi belum sempurna karena tidak semua absorbansi produk yang terbentuk dapat dideteksi oleh detektor. Penurunan nilai serapan absorbansi terjadi setelah tercapainya keadaan optimum. Oleh karena itu, kondisi laju alir optimum yang dipilih dalam penelitian ini yaitu 200 $\mu\text{L/detik}$.

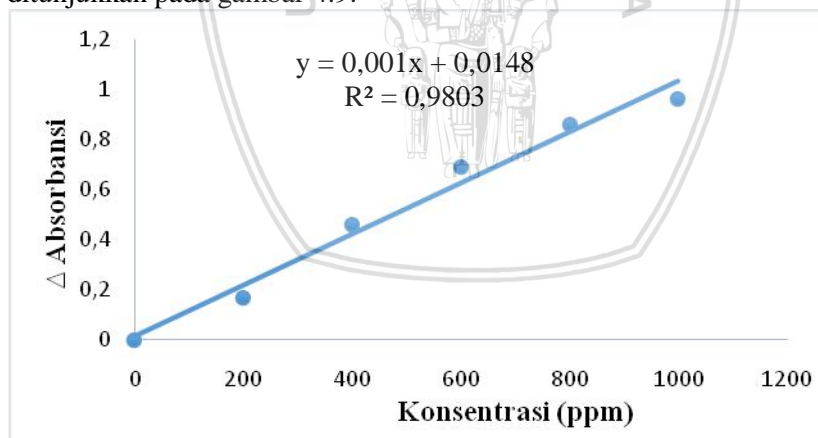
Berikut ini merupakan data tabel optimasi parameter penentuan bikarbonat yang ditunjukkan pada Tabel 4.1.

Tabel 4.1: Optimasi-Optimasi Parameter Penentuan Bikarbonat

NO	PARAMETER	KISARAN PENGUJIAN	KONDISI OPTIMUM
1.	Konsentrasi HCl (M)	0,2-0,8 M	0.6 M
2.	Volume HCl (μL)	20-60 μL	40 μL
3.	Volume Ekstrak Kubis Ungu (μL)	20-60 μL	40 μL
4.	Waktu Reaksi (detik)	10-40 detik	20 detik
5.	Laju Alir (μL/detik)	100-250 μL/detik	200 μL/detik

4.3 Kurva Baku

Kurva baku dibuat berdasarkan data variasi konsentrasi natrium bikarbonat terhadap nilai delta absorbansi (ΔA), yang diukur pada panjang gelombang 519,2 nm. Hasil pengukuran ditunjukkan pada gambar 4.9.



Gambar 4.9: Kurva Baku Natrium Bikarbonat

Kondisi: Konsentrasi HCl optimum 0,6 M, volume HCl optimum 40 μL, volume ekstrak kubis ungu 40 μL, waktu reaksi 20 detik, dan laju alir 200 μL/detik.

Berdasarkan gambar 4.9 menunjukkan bahwa konsentrasi natrium bikarbonat berbanding lurus dengan delta absorbansi (ΔA) yaitu semakin besar konsentrasi natrium bikarbonat maka delta absorbansi semakin besar. Delta absorbansi merupakan hasil dari absorbansi blanko dikurangi absorbansi uji. Pengukuran absorbansi dari variasi konsentrasi larutan standar natrium bikarbonat menggunakan pereaksi asam klorida (HCl) dan reagen kubis ungu. Dari kurva baku diatas diperoleh persamaan garis $y = 0,001x + 0,0148$ dengan koefisien korelasi (R^2) sebesar 0,9803, dimana y adalah absorbansi natrium bikarbonat yang terukur dan x adalah konsentrasi natrium bikarbonat. Dalam penelitian ini diperoleh nilai limit deteksi dari pengukuran 10 blanko sebesar 1,53 ppm.

4.4 Aplikasi Metode SI-VM Untuk Pengukuran Kadar Bikarbonat Dalam Sampel Soda Kue dan Baking Powder

Aplikasi dari metode SI-VM digunakan untuk menentukan kadar bikarbonat yang terkandung dalam sampel soda kue dan baking powder. Sampel tersebut berupa serbuk berwarna putih, mudah ditemukan dipasaran dengan harga yang relatif murah. Pengukuran kadar bikarbonat dilakukan tanpa pretreatment sampel dan dilakukan sesuai kondisi optimum parameter fisik dan kimia yang telah diperoleh.

Adapun hasil pengukuran kadar bikarbonat dalam sampel soda kue dan baking powder dapat dihitung menggunakan persamaan regresi linier kurva baku yang telah didapatkan, sehingga diperoleh data sebagai berikut;

Tabel 4.2: Hasil Pengukuran Kadar Bikarbonat dalam sampel

Jenis Sampel	Rata-Rata Absorbansi \pm SD ; RSD	Δ Abs.	Konsentrasi (ppm)	Kadar bikarbonat (mg/gr)
Sampel 1	0,5378 \pm 0,0674; 12,54 %	0,46	447,4	0,67
Sampel 2	0,5610 \pm 0,0957; 17,05 %	0,44	424,2	0,64

Keterangan: Sampel 1 = Soda kue
 Sampel 2 = *Baking powder*

Tabel 4.2 menunjukkan bahwa konsentrasi masing-masing sampel tidak berbeda secara signifikan. Hal ini disebabkan karena adanya perbedaan komponen zat kimia pada kedua sampel selain mengandung natrium bikarbonat. Soda kue merupakan bahan pengembang kue yang mengandung 100% natrium bikarbonat. Sedangkan *baking powder*, selain mengandung bahan kimia yang sama, terdapat beberapa komponen bahan lain seperti *cream of tartar* (bersifat asam) dan bahan pengering.

Hasil pengukuran tersebut telah membuktikan bahwa metode SI-VM dapat digunakan sebagai metode alternatif untuk menentukan kadar bikarbonat dalam sampel, karena penggunaan reagen yang sedikit dan proses analisis yang lebih cepat serta terukur. Selain itu, pemakaian reagen alami berupa ekstrak kubis ungu yang bersifat ramah lingkungan sehingga menghasilkan limbah yang tidak mencemari lingkungan. Namun untuk menguji keakuratan dari metode yang dilakukan, maka diperlukan uji validasi metode SI-VM dengan metode standar penentuan bikarbonat yaitu metode titrimetri, sehingga dapat mengetahui keakuratan data analisis yang diperoleh.

Hasil pengukuran uji validasi diperoleh data seperti pada tabel 4.3.

Tabel 4.3:Perbandingan konsentrasi dan kadar bikarbonat menggunakan metode SI-VM dan metode titrasi

Klasifikasi	Metode SI-VM		Metode Titrasi		Perbandingan Sampel 1	Perbandingan Sampel 2
	Sampel 1	Sampel 2	Sampel 1	Sampel 2		
Konsentrasi bikarbonat (ppm)	447,4	424,2	499,8	499,8	1 : 1,12	1 : 1,18
kadar bikarbonat (mg/gr)	0,67	0,64	0,75	0,75		

Dari tabel 4.3 menunjukkan bahwa dari kedua metode SI-VM dan metode titrasi memiliki perbandingan data hasil pengukuran yang tidak jauh berbeda. Perbandingan metode SI-VM dengan

metode titrasi pada penentuan kadar bikarbonat dalam sampel soda kue yaitu sebesar 1 : 1,12. Sedangkan perbandingan metode metode SI-VM dengan metode titrasi pada penentuan kadar bikarbonat dalam sampel *baking powder* yaitu sebesar 1 : 1,18. Dari perbandingan tersebut, menunjukkan bahwa metode SI-VM dapat diaplikasikan untuk penentuan kadar bikarbonat dengan membutuhkan waktu dan bahan yang sedikit, serta penggunaan reagen alami yang ramah lingkungan.





BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan, dapat disimpulkan bahwa kestabilan ekstrak kubis ungu yang digunakan sebagai indikator alami adalah selama 3 hari. Adapun kondisi optimum parameter untuk penentuan kadar bikarbonat dengan metode SI-VM dapat dilakukan pada konsentrasi HCl 0,6 M, volume HCl 40 μL , volume ekstrak kubis ungu 40 μL , waktu reaksi 20 detik, dan laju alir 200 $\mu\text{L}/\text{detik}$. Metode SI-VM dapat diaplikasikan pada penentuan kadar bikarbonat dalam sampel soda kue dengan limit deteksi sebesar 1,53 ppm dan memiliki keakuratan yang tinggi.

5.2 Saran

Agar diperoleh hasil pengukuran yang lebih akurat, maka perlu mengukur kadar komponen lain yang terkandung dalam sampel *baking powder* yang kemungkinan dapat mempengaruhi hasil pengukuran kadar bikarbonat.





DAFTAR PUSTAKA

- [1] Kementerian Kesehatan Republik Indonesia.(2013). *Farmakope Indonesia Edisi V*. Kementerian Kesehatan RI, Jakarta, p.892-895.
- [2] _____.2016.Informasi Kesehatan; www.alodokter.com.
Bahaya soda kue. Diakses pada tanggal 28 Februari 2018.
- [3] Harris, Daniel C. (2010). *Quantitative Chemical Analysis, Edisi ke 8*. P.219 appendix G. New York.
- [4] Marwati, Siti. (2010). *Aplikasi Beberapa Ekstrak Bunga Berwarna sebagai Indikator Alami pada Titrasi Asam Basa*, Prosiding Seminar Nasional FMIPA UNY 2010, Yogyakarta: FMIPA UNY
- [5] Regina Tutik Padmaningrum dan Das Salirawati. (2007).*Pengembangan Prosedur Penentuan Kadar Asam Cuka secara Titrasi Asam Basa dengan Berbagai Indikator Alami(Sebagai Alternatif Praktikum Titrasi Asam Basa di SMA*, Laporan Penelitian, FMIPA UNY: Yogyakarta.
- [6] Christian, S. (2005).*FIA/SIA Principles* , <http://www.flowinjection.com/method2.aspx>,diakses 28 Februari 2018.
- [7] Wulandari, E. (2010).*Sequential Injection-Flow Reversal Mixing (SI-FRM) Untuk Penentuan Kreatinin Dalam Urin*, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya, Malang.
- [8] Istanti, Y. (2010).*Penentuan Kreatinin Dalam Urin Secara Kolorimetri Dengan Sequential Injection-Flow Reversal Mixing (SI-FRM)*, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya, Malang.
- [9] Sabarudin, A., Wulandari, E.R.N. and Sulistyarti, H. (2012).*Sequential Injection-Flow Reversal Mixing (SI-FRM) Untuk Penentuan Kreatinin Dalam Urin*.*Jurnal MIPA*, **35**.
- [10] Lachman, L., Lieberman, H.A., and Kanig, J.L. (1986). *Teori dan Praktek Farmasi Industri*. Diterjemahkan oleh Siti, S., Universitas Indonesia Press, Jakarta
- [11] Siregar, C.J.P., dan Wirakarsa, S. (2010). *Teknologi Farmasi Sediaan Tablet*. Jakarta: Penerbit Buku Kedokteran EGC.

- [13] Capillas, C., and F.J., 2008, *Determining Preservatives In Meat Products By Flow Injection Analysis (FIA)*.
- [14] Castarieda-Ovando A, Pacheco-Hernandez M.L., Paez-Hernandez M.E., Rodriguez J.A. (2009). *Galan-Vidal C. Chemical studies of anthocyanins: a review. Food Chem; 113: 859-871*.
- [15] Diyar Salahudin Ali. (2009). Identification of an Anthocyanin Compound from Strawberry Fruits then Using as An Indicator in Volumetric Analysis, *Journal of Family Medicine*, Vol 7 Issue 7.
- [16] Ruzicka, J. (2005). *FIA/SIA Principle*, <http://www.flowinjection.com/method2.html>, diakses 28 Februari 2018.
- [17] Lenghor, N. (2002). *Sequential injection redox or acid-base titration for determination of ascorbic acid or acetic acid, Talanta, 58*, 1139-44. [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00444-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00444-7)
- [18] Ruzicka, J. and Hansen, E. (1975). *Flow injection analysis. I. A new concept of fast continuous flow analysis, Analytica Chimica Acta, 78*, 145-56.
- [19] Burakham, R., Jakmunee), J. And Grudpan, K. (2006). *Development of Sequential Injection-Lab-at-Valve (SI-LAV) Micro-Extraction Instrumentation for the Spectrophotometric Determination of an Anionic Surfactant. 22*, 137-40.
- [20] SKOOG, D.A. and D.M. WEST. (1971). *Principles of instrumental analysis*. Holt, Rinehart and Winston, Inc., New York.