

## BAB I. PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Beberapa unsur yang termasuk dalam kategori logam berat seperti As, Cr, Cd, Pb, Fe, Cu, Co, Hg, Se, Sb, Mn, Zn dan Ni berasal dari limbah industri dan hasil aktivitas penduduk, khususnya di kota besar. Adanya logam-logam berat dalam lingkungan termasuk bahan makanan sangat berbahaya, karena mempunyai tingkat toksisitas yang tinggi (Sanusi *et al.*, 1985).

Apabila masuk ke dalam tubuh manusia, logam tersebut mempunyai kecenderungan berkumpul dalam organ tubuh, tidak bisa keluar lagi melalui proses pencernaan. Air, tanah dan udara adalah media yang dapat digunakan untuk penyebaran logam berat ke lingkungan. Tanaman yang berdaun lebar disamping menyerap logam berat dari tanah juga dapat menyerap logam berat dari udara (Saryati dan Wardiyati, 2008).

Seiring dengan bertambahnya kesadaran akan kualitas kehidupan, lingkungan dan kualitas bahan, maka kebutuhan akan metode uji kualitas juga semakin meningkat. Uji kualitas bahan biasanya dilakukan dengan analisis kandungan logam berat dalam bahan dengan metode tertentu.

Penentuan logam-logam berbahaya dalam bahan lingkungan, baik tanah, batuan maupun bahan biologi dan bahan makanan menjadi subyek yang menempati prioritas yang tinggi, dan difokuskan pada penentuan logam-logam berat beracun yang bila masuk ke dalam tubuh manusia dan hewan dalam waktu yang lama sehingga dapat terakumulasi di dalam organ vital. Diketahui kadar ion-ion logam tersebut dalam perairan dan dalam bahan lingkungan kecil sekali (runut) dalam orde  $\mu\text{g/L}$  sampai dengan  $\text{mg/L}$ , sementara matrik sampel (misalnya kadar garam dalam air laut) cukup besar dan juga terikat dalam matrik yang kompleks (Proti, 2001; Richard *et al.*, 2005).

Berbagai metoda analisis telah banyak digunakan untuk penentuan logam-logam yaitu, potensiometri dengan menggunakan elektroda selektif ion, polarografi, *flame atomic absorption spectrometry* (FAAS) dengan batas deteksi  $\mu\text{g/L}$ , *graphite furnace atomic absorption spectrometry* (GFAAS) dan *inductively coupled plasma spectrometry dengan mass spectrometry* (ICP-MS) dengan batas deteksinya  $0,01 \mu\text{g/L}$ . Voltametri stripping adsorptif dengan batas deteksi  $0,1 \mu\text{g/L}$  (Proti, 2001; Richard *et al.*, 2005).

Dalam memilih metode yang digunakan untuk analisis ion tertentu dengan matrik tertentu pula, perlu dipertimbangkan beberapa faktor, diantaranya ketersediaan peralatan,

batas deteksi, waktu yang diperlukan, selektivitas dan penyediaan sampel yang diperlukan. Metode voltametri mempunyai keunggulan dari beberapa metode yang lain diantaranya penyediaan sampel yang sederhana, waktu analisis cepat beberapa detik (Amini and Kabiri, 2005), infra struktur yang murah, kadar garam yang tinggi dalam air tidak mengganggu pengukuran, batas deteksi rendah dan selektif. Disamping itu, dengan metode voltametri ini dimungkinkan mempelajari spesi kimia dari logam berat yang tidak bisa dilakukan dengan metode lain. Seperti sudah diketahui bahwa toksisitas logam berat juga ditentukan oleh spesi kimianya (Jugade and Joshi, 2006).

Voltametri stripping adsorptif dipilih sebagai metoda alternatif karena memiliki banyak kelebihan antara lain kadar garam yang tinggi dari air laut tidak mengganggu dalam analisis, memiliki sensitivitas tinggi, batasdeteksi rendah pada skala ug/L, penggunaan mudah dan preparasi sampel yang mudah, analisis cepat, infra struktur yang murah (Deswatie *et al.*, 2012<sup>a,b</sup>; Ensafiet *et al.*, 2001; Abbasi *et al.*, 2011<sup>a</sup>; Abbasi *et al.*, 2011<sup>b</sup>; Attar *et al.*, 2014 dan Zang and Huang, 2001). Disamping itu, dengan metoda ini dimungkinkan mempelajari spesi kimia dari logam berat (Jugade and Joshi, 2006; El-Shahawi *et al.*, 2011), yang tidak bisa dilakukan dengan metoda lain. Hampir semua metoda penentuan logam dalam jumlah yang sangat kecil memerlukan waktu yang cukup lama pada tahap pre-konsentrasi sebelum pengukuran. Pada voltametristripping adsorptif tahap pre-konsentrasinya waktunya lebih singkat, umumnya kurang dari 60 detik (Amini and Kabiri, 2005).

Dari hasil penelitian sebelumnya, telah dilaporkan oleh berbagai peneliti di dunia, beberapa jenis pengomplek yang digunakan untuk analisis penentuan ion-ion logam baik secara individu maupun simultan dengan voltametri stripping adsorptif. Penentuan simultan Cu dan Cd menggunakan asam 2,2 ditiosalisilat (Gholivand *et al.*, 2011), penentuan simultan Pb dan Cd dengan morin menggunakan elektroda lapisan merkuri yang dilapisi dengan cairan ionik nafion (Edgar *et al.*, 2012<sup>a</sup>), penentuan simultan Cu dan Cd level ultra runut dengan luminol (Shahryar *et al.*, 2011), penentuan simultan Cu, Pb, Cd dan Zn dengan menggunakan mureksid (Deswatie *et al.*, 2014<sup>a</sup>), penentuan simultan Cd, Cu dan Pb dalam air laut dengan kalkon (Deswati *et al.*, 2013), penentuan simultan Pb dan Cd pada level runut dengan pirogalol merah (Edgar *et al.*, 2012<sup>b</sup>), penentuan simultan Cu, Pb, Cd, Ni, Co dan Zn dalam sampel bahan bakar bioetanol dengan campuran beberapa pengomplek secara voltametri stripping adsorptif dan regresi multi varian (Danielle *et al.*, 2014) dan penentuan simultan Pb(II), Cd(II) dan Zn(II) menggunakan kliokuinol (Herrero *et al.*, 2014).

Selanjutnya, Shemirani *et al.*, (2005) melaporkan bahwa metoda voltametri stripping adsorptif dapat juga digunakan untuk penentuan simultan dari kadar runut (*trace*) Cd dan Zn dengan menggunakan pengomplek 5-fenil-1,2,4-triazol-3(PTT). Penentuan yang sangat sensitif untuk sejumlah runut Cu dalam sampel makanan dengan 1,10 fenantrolin sebagai pengomplek secara voltametri stripping adsorptif (Sudkate *et al.*, 2013) dan penentuan Cu dalam level ultra runut dalam sampel makanan dengan tiosemikarbazida sebagai pengomplek (Shahryar *et al.*, 2011). Penggunaan kalsein sebagai pengomplek telah dilaporkan untuk penentuan sensitif dan selektif titanium secara voltametri stripping katalitik adsorptif (Marcin and Golimowski, 2001).

Dari hasil penelitian sebelumnya telah dilaporkan, penggunaan kalkon sebagai pengomplek dan KCl 0,1 M sebagai elektrolit pendukung untuk pengukuran masing-masing ion logam Cd(II), Cu(II), Pb(II) dan Zn(II) maupun secara simultan dengan voltametri stripping adsorptif (Deswati *et al.*, 2012<sup>a,b</sup>; Deswati *et al.*, 2013). Selanjutnya, juga dilakukan hal yang sama terhadap ion-ion logam Fe(III), Co(II), Ni(II) dan Cr(III) baik secara individu maupun simultan (Deswati *et al.*, 2014<sup>a</sup> ; Deswati *et al.*, 2015<sup>a</sup>). Dari hasil penelitian tersebut batas deteksinya masih tinggi (untuk Cd(II), Cu(II), Pb(II) dan Zn(II) masing-masing 7,12; 5,37; 1,02 dan 3,21 µg/L dan selektivitas kurang bagus.

Penentuan kondisi optimum untuk ion-ion logam Cd, Cu, Pb dan Zn Deswati *et al.*, (2012<sup>a,b</sup>) dan ion-ion logam Fe, Co, Ni dan Cr (Deswati *et al.*, 2014<sup>b</sup>) baik dalam bentuk tunggal maupun simultan secara voltametri stripping adsorptif (AdSV), dilakukan dengan mengamati pengaruh salah satu variabel yang berubah, sementara variabel yang lainnya diatur pada tingkat yang konstan. Teknik optimasi ini disebut optimasi satu variabel atau faktor pada waktu saattersebut.

Kelemahan utama dari hasil optimasi satu faktor adalah optimasi tersebut tidak memperhitungkan efek interaksi antar variabel yang diteliti. Oleh sebab itu, teknik ini tidak menggambarkan efek lengkap parameter terhadap respon (Bezerra *et al.*, 2008). Kelemahan lain dari optimasi satu faktor adalah peningkatan jumlah percobaan diperlukan untuk melakukan penelitian, yang mengarah ke peningkatan waktu dan peningkatan konsumsi reagen dan bahan. Untuk mengatasi masalah ini, diperlukan suatu teknik optimasi prosedur analitik yaitu dengan menggunakan teknik statistik multivarian.

Teknik multivarian yang paling relevan digunakan dalam optimasi analitik adalah metode permukaan respon (*Response Surface Methodology*, RSM) dengan rancangan komposit pusat (*Central Composite Design*, CCD). Metode permukaan respon adalah kumpulan teknik matematika dan statistik, yang digunakan untuk pemodelan dan analisis

masalah dalam suatu respon yang dipengaruhi oleh beberapa variabel yang tujuannya adalah untuk mengoptimasi respon tersebut atau mengoptimalkan tingkat variabel-variabel ini untuk mencapai sistem kinerja yang terbaik (Bezerra *et al.*, 2008 ; Dewi *et al.*, 2013 dan Oramahi, 2008). Berdasarkan uraian yang telah dijelaskan sebelumnya, maka pada penelitian ini dikembangkan suatu metode voltametri stripping adsorptif yang sensitif dan selektif untuk penentuan logam runtu Cd, Cu, Pb dan Zn secara simultan menggunakan pengomplek yang optimum dengan teknik optimasi desain komposit pusat.

Menurut Wang (2006) dan Proti (2001), ada beberapa cara yang bisa dilakukan untuk pengembangan metode voltametri stripping adsorptif yaitu, 1). Pemilihan pengomplek yang selektif untuk masing-masing ion logam, 2). Pemilihan elektrolit pendukung, 3). Pengembangan metode optimasi dan 4). Pengembangan elektroda kerja.

Pada penelitian ini, dilakukan variasi jenis pengomplek dengan tujuan untuk mendapatkan jenis pengomplek yang selektif untuk masing-masing ion logam yang dianalisis baik secara individu maupun simultan. Pemilihan ligan (pengomplek) merupakan komponen terpenting dalam metode voltametri stripping adsorptif karena selektivitas, sensitivitas dan akurasi metode tersebut salah satunya ditentukan oleh pengompleks yang digunakan. Perkembangan metode voltametri stripping adsorptif ditandai dengan pemilihan jenis-jenis pengomplek yang selektif untuk masing-masing ion logam dan teknik optimasi (Proti, 2001; Richard *et al.*, 2005).

Pengembangan metode voltametri stripping dapat juga dilakukan dengan pemilihan jenis elektrolit pendukung. Fungsi dari elektrolit pendukung adalah sebagai pengantar arus listrik dalam larutan sehingga analit tidak terpengaruh oleh perbedaan perubahan potensial yang diberikan dengan cepat. Selain itu juga untuk menekan arus migrasi, mengontrol potensial agar tahanan larutan dikurangi serta menjaga kekuatan ion total konstan dan untuk meningkatkan selektivitas (Wang, 2006).

Voltametri stripping adsorptif merupakan suatu teknik yang sangat sensitif (Jugade and Joshi, 2006), respon yang diperoleh berupa arus puncak ( $I_p$ ) sangat dipengaruhi oleh variabel-variabel (parameter) berikut yaitu, konsentrasi pengomplek, kondisi pH, potensial akumulasi dan waktu akumulasi. Oleh sebab itu sangat penting untuk menentukan optimasi dari parameter-parameter tersebut, yang akan mempengaruhi terhadap pengukuran arus puncak dalam rangka untuk meningkatkan kualitas hasil analisis (Paolicchi *et al.*, 2004).

Pada penelitian ini, juga dikembangkan teknik optimasi dengan menggunakan rancangan komposit pusat (*Central Composite Design, CCD*) sebagai alat untuk optimasi dengan 4 variabel, 5 level/taraf dan 31 kombinasi perlakuan. Langkah pertama dari

optimasi rancangan  $2^k$  faktorial adalah : memberi kode, dimana nilai level tertinggi (+1,68), level terendah (-1,68) dan kode (0) sebagai titik pusat. Program yang digunakan untuk analisis data statistik yaitu Software Minitab dengan RSM.

Fokus penelitian ini, mempelajari pengaruh parameter-parameter berikut jenis-jenis elektrolit pendukung, variasi jenis pengomplek, variasi konsentrasi pengomplek optimum, pH, waktu dan potensial akumulasi. Dari hasil kondisi optimum yang didapat untuk masing-masing ion-ion logam (Cd, Cu, Pb dan Zn) tersebut, ditentukan nilai batas deteksi (*limit of detection*, LOD) untuk sensitivitas metoda, linear range, pengaruh gangguan kation dan anion lain untuk nilai selektivitasnya serta perolehan kembali dan standar deviasi relatif (SDR).

Selanjutnya, dilakukan pengujian hasil kondisi optimum yang telah didapat tersebut, untuk analisis logam Cd, Cu, Pb dan Zn dalam sampel seperti, air (laut, sungai, kran dan danau), sayur-sayuran dan buah-buahan secara simultan dengan voltametri stripping adsorptif. Untuk menentukan ketelitian dan ketepatan metode yang digunakan dengan menentukan nilai standar deviasi relatif (SDR) dan perolehan kembali (*recovery*), selain itu juga ditentukan batas deteksinya untuk menentukan kesensitifan metode serta kelinieran dan selektivitas (pengaruh gangguan kation dan anion lain).

## 1.2 Perumusan Masalah

Berdasarkan uraian yang telah dikemukakan, maka rumusan masalah dalam penelitian ini adalah,

1. Bagaimana pengaruh elektrolit pendukung dan jenis pengomplek terhadap arus puncak dari ion-ion logam Cd, Cu, Pb dan Zn ?
2. Bagaimana pengaruh parameter berikut yaitu, konsentrasi pengomplek optimum, pH, potensial akumulasi dan waktu akumulasi terhadap arus puncak yang dihasilkan masing-masing ion logam ?
3. Bagaimana pengaruh gangguan ion-ion lain terhadap selektivitas pengukuran arus puncak yang dihasilkan ?
4. Bagaimana gambaran parameter analitik yang dihasilkan dari ion-ion logam Cd, Cu, Pb dan Zn ?
5. Bagaimana sensitivitas, selektivitas dan ketelitian metode optimasi satu variabel dibandingkan dengan metode permukaan respon (RSM)?

### 1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini dilakukan dengan tujuan untuk

1. Mencari jenis elektrolit pendukung dan pengomplek yang optimum.
2. Menentukan kondisi optimum dari pengomplek (optimum) yang digunakan yaitu, variasi konsentrasi pengomplek optimum, pH, potensial dan waktu akumulasi
3. Mempelajari pengaruh gangguan ion-ion lain terhadap selektivitas ion-ion logam yang dianalisis.
4. Menentukan gambaran parameter analitik dari ion-ion logam Cd, Cu, Pb dan Zn antara lain: batas deteksi, linear range, koefisien korelasi, perolehan kembali dan standar deviasi relatif (SDR).
5. Membandingkan sensitivitas, selektivitas dan ketelitian optimasi satu variabel dengan metode permukaan respon (RSM).

### 1.4 Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini, adalah dapat diaplikasikan untuk penentuan logam-logam berat (Cd, Cu, Pb dan Zn) dalam sampel air (laut, sungai, kran, air danau), sayur-sayuran dan buah-buahan secara simultan dengan voltametri stripping adsorptif. Dapat memberikan sumbangan terhadap pengembangan ilmu pengetahuan terutama tentang ilmu lingkungan di bidang kimia analisis, dimana yang kadar analitnya sangat kecil, bidang kimia lingkungan untuk mengelola limbah, baik itu limbah organik maupun limbah industri.

### 1.5 Kebaruan Penelitian

Kebaruan penelitian ini adalah penggunaan kalsein sebagai pengomplek untuk analisis logam runtu Cd, Cu, Pb dan Zn dengan voltametri stripping adsorptif baik secara individu dan simultan serta teknik optimasi dengan menggunakan metoda permukaan respon dan rancangan komposit pusat. Penelitian sebelumnya telah dilaporkan oleh (Marcin and Golimowski, 2001) tentang penggunaan kalsein untuk penentuan sensitif dan selektif titanium secara voltametri stripping katalitik adsorptif, tetapi penggunaan kalsein dalam penentuan simultan Cd, Cu, Pb dan Zn dan teknik optimasi metode permukaan respon belum pernah dilaporkan.