



Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar Unand.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin Unand.

OPTIMASI PENENTUAN Cu(H) DAN ZN(II) SECARA SIMULTAN DENGAN VOLTAMMETRI STRIPPING ADSORPTIF (AdSV)

SKRIPSI



**ELISA MARLINA
0810411008**

**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU
PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS ANDALAS PADANG
2012**

ABSTRAK

OPTIMASI PENENTUAN Cu(II) DAN Zn(II) SECARA SIMULTAN DENGAN VOLTAMMETRI STRIPPING ADSORPTIF (AdSV)

Oleh:

Elisa Marlina(0810411008), Dra. Deswati, MS*, Prof. Dr. Hamzar Suyani, Msc**

*Pembimbing I *Pembimbing II

Penelitian mengenai optimasi penentuan Cu(II) dan Zn(II) secara simultan dengan voltammetri stripping adsorptif (AdSV) telah dilakukan. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan kondisi optimum dalam penentuan Cu(II) dan Zn(II) secara simultan dengan menggunakan beberapa parameter antara lain: konsentrasi kalkon, pH, potensial akumulasi, dan waktu akumulasi. Dari hasil penelitian diperoleh konsentrasi kalkon 0,6 mM; pH 7; potensial akumulasi -1,3 V; dan waktu akumulasi 70 detik. Untuk menentukan tingkat ketelitian metoda dilakukan penentuan Standar Deviasi Relatif (SDR). Hasil SDR yang diperoleh adalah Cu(II) 6,25 % dan Zn(II) 6,84 % dengan 6 kali pengulangan ($n=6$). Hal ini menunjukkan metoda tersebut memiliki tingkat ketelitian yang tinggi. Metoda ini diaplikasikan secara langsung pada penentuan Cu(II) dan Zn(II) pada sampel air Muara Padang dengan konsentrasi Cu (II) 31,1804 $\mu\text{g/L}$ dan Zn(II) 240,250 $\mu\text{g/L}$. Hasil perolehan kembali yang didapatkan masing-masing logam adalah Cu(II) 89,5 % dan Zn(II) 108,2 %.

ABSTRACT
OPTIMIZATION OF DETERMINATION Cu(II) AND Zn(II)
SIMULTANEOUS BY USING ADSORPTIVE STRIPPING
VOLTAMMETRY (AdSV)

By:

Elisa Marlina

Bachelor of Science Chemistry Department of Mathematics and Science Faculty
Advised by Dra. Deswati, MS and Prof. Dr. Hamzar Suyani, Msc

Optimization of determination Cu(II) and Zn(II) simultaneous by using adsorptive stripping voltammetry has been done. This research has been done to determine optimum condition in determination of Cu(II) and Zn(II) simultaneous for several parameters, which are, calcon concentration, pH of solution, accumulation potential, and accumulation time. From the experiment, the optimum condition has determined for calcon concentration 0,6 mM: the pH solution is 7; accumulation potensial -1,3 V; and accumulation time 70 second. To determine the level of accuracy for the method, Relative Standar Deviation (n=6) determination has been done. The RSD results are: for Cu(II) 6,25 % and Zn(II) 6,84%. This is showing that the method has high level accuracy. This method was applied to the determination of Cu(II) and Zn(II) in sample Muara Padang, the concentration of Cu(II) 31,1804 $\mu\text{g/L}$ and Zn(II) 240.350 $\mu\text{g/L}$. The recovery for the result of sample from Muara Padang are 89,5 % for Cu(II) and 108,2 % Zn(II).

KATA PENGANTAR

Puji dan syukur penulis ucapkan kepada Allah SWT atas segala limpahan rahmat dan karunia-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan penulisan skripsi dengan judul **“optimasi penentuan Cu(II) dan Zn(II) secara serentak dengan Voltammetri Stripping Adsorptif (AdSV)”**. Selanjutnya tak lupa shalawat dan salam penulis sampaikan kepada Nabi besar Muhammad SAW.

Skripsi ini ditulis sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Sains Strata Satu (S1) pada Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Andalas.

Penyelesaian skripsi ini tak lepas dari semua pihak yang terlibat baik secara langsung maupun tidak langsung. Oleh karena itu pada kesempatan ini penulis menyampaikan ucapan terima kasih kepada :

1. Ibu Dra. Deswati, MS sebagai dosen pembimbing I dan Bapak Prof. Dr. Hamzar Suyani, Msc sebagai dosen pembimbing II atas bimbingannya selama penulis melakukan penelitian.
2. Bapak Dr. Adlis Santoni, MS selaku ketua Jurusan Kimia dan Bapak Dr. Mai Efdi, Msi selaku Koordinator Pendidikan Jurusan Kimia FMIPA Universitas Andalas.
3. Seluruh staf pengajar Jurusan Kimia
4. Ibu Nofrida, S.Sos, Pak Be serta rekan-rekan kerja di Laboratorium Pengukuran atas semua dukungan dan kerja samanya.
5. Keluarga serta pihak-pihak yang tidak bisa disebutkan satu persatu yang telah membantu dalam penyelesaian skripsi ini.

Penulis menyadari bahwa skripsi ini masih jauh dari sempurna. Oleh karena itu penulis mengharapkan kritik dan saran agar sempurna skripsi ini. Semoga skripsi ini memberikan manfaat bagi kita semua. Amin.

Padang, Agustus 2012

Penulis

DAFTAR ISI

HALAMAN PENGESAHAN	i
ABSTRAKii
ABSTRACT	iii
KATA PENGHANTAR	iv
DAFTAR ISI	v
DAFTAR GAMBAR	vii
DAFTAR TABEL	viii
DAFTAR LAMPIRAN	ix
I. PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah.....	2
1.3 Tujuan Penelitian	2
1.4 Manfaat Penelitian	3
II. TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Logam Berat.....	4
2.2 Kalkon	5
2.3 Voltammetri.....	6
2.4 Voltammetri Stripping	7
2.5 Elektroda Merkuri.....	9
III METODOLOGI PENELITIAN	
3.1 Waktu dan Tempat Penelitian.....	10
3.2 Alat dan Bahan.....	10
3.3 Persiapan Sampel	10
3.4 Pembuatan Reagen.....	10
3.4.1 Pembuatan Larutan KCl 0,1 M.....	10
3.4.2 Pembuatan Larutan Induk Zn 1000 mg/L.....	10
3.4.3 Pembuatan Larutan Standar Cu 1000 mg/L.....	11
3.4.4 Pembuatan larutan Standar Zn(II) 10 µg/L dan Cu(II) 10µg/L.....	11
3.4.5 Pembuatan Larutan Kalkon 1 mM.....	11

3.4.5	Pembuatan Larutan Kalkon 1 mM.....	11
3.4.6	Pembuatan Buffer Asetat	11
3.4.7	Pembuatan Buffer Amoniak.....	12
3.5	Prosedur Kerja.....	12
3.5.1	Penentuan Kondisi Optimum dengan Variasi Konsentrasi Pengompleks	12
3.5.2	Penentuan Kondisi Optimum dengan Variasi pH.....	12
3.5.3	Penentuan Kondisi Optimum dengan Variasi Potensial Akumulasi.....	13
3.5.4	Penentuan Kondisi Optimum dengan Variasi Waktu Akumulasi	13
3.5.5	Pengukuran Sampel.....	13
3.5.6	Penentuan Standar Deviasi Relatif.....	14
3.5.7	Penentuan Perolehan Kembali.....	15

IV. HASIL DAN DISKUSI

4.1	Kondisi Optimum Pengukuran.....	16
4.2	Standar Deviasi Relatif.....	21
4.3	Aplikasi Pada Sampel.....	21
4.4	Penentuan Perolehan Kembali.....	22

V. KESIMPULAN DAN SARAN

5.1	Kesimpulan.....	25
5.2.	Saran.....	25

DAFTAR PUSTAKA.....

LAMPIRAN.....

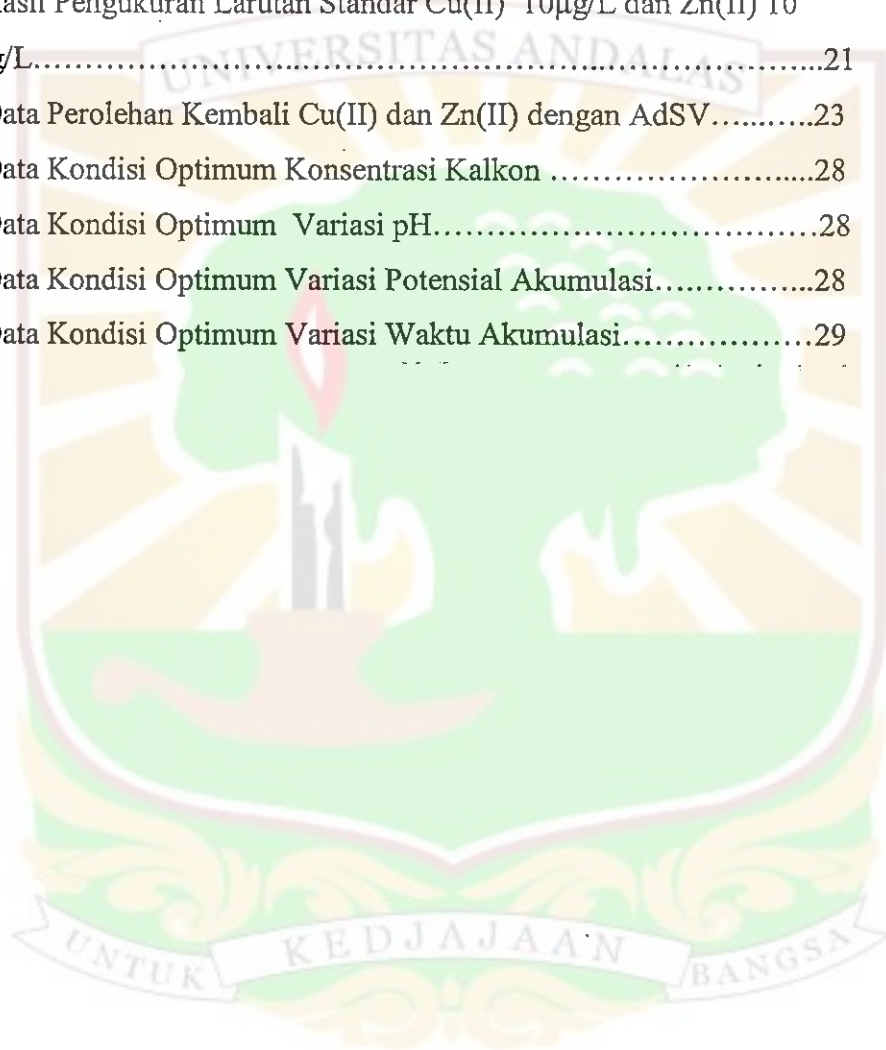
DAFTAR GAMBAR

Gambar 1. Struktur Kalkon.....	6
Gambar 2. Kurva Hubungan Konsentrasi Kalkon Terhadap Arus Puncak (Ip).....	16
Gambar 3. Kurva Hubungan pH Terhadap Arus Puncak (Ip).....	17
Gambar 4. Kurva Hubungan Waktu Terhadap Arus Puncak (Ip.).....	19
Gambar 5. Kurva Hubungan Potensial Akumulasi Terhadap Arus Puncak (Ip).....	20
Gambar 6. Voltamogram Sampel air Muara Padang dengan Metoda Standa Adisi.....	22
Gambar 7. Kurva Kalibrasi Pengukuran Sampel air Muara Padang dengan Metoda Standar Adisi.....	23



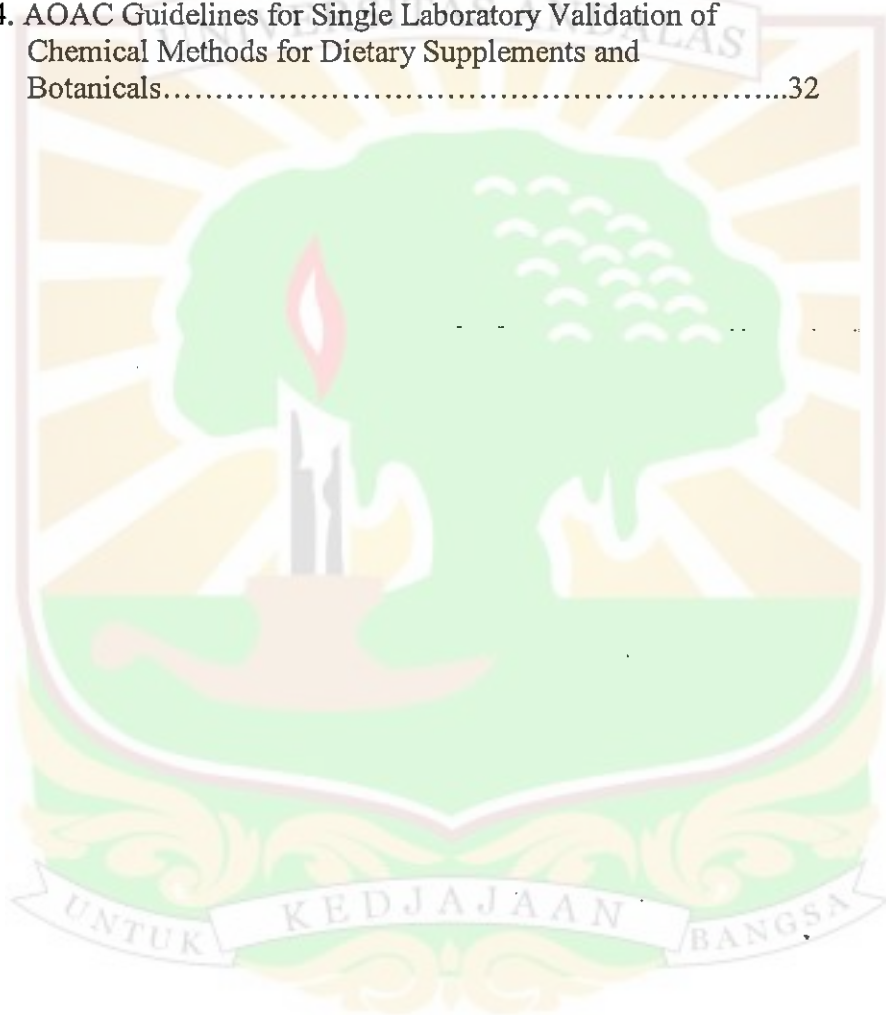
DAFTAR TABEL

Tabel 1. Perbandingan Volume Asam Asetat dan Ammonium Asetat.....	11
Tabel 2. Perbandingan Volume Amoniak dan Ammonium Asetat.....	12
Tabel 3. Set Alat Pengukuran Cu(II) dan Zn(II) Pada Sampel Secara AdSV.....	14
Tabel 4. Hasil Pengukuran Larutan Standar Cu(II) 10µg/L dan Zn(II) 10 µg/L.....	21
Tabel 5. Data Perolehan Kembali Cu(II) dan Zn(II) dengan AdSV.....	23
Tabel 6. Data Kondisi Optimum Konsentrasi Kalkon	28
Tabel 7. Data Kondisi Optimum Variasi pH.....	28
Tabel 8. Data Kondisi Optimum Variasi Potensial Akumulasi.....	28
Tabel 9. Data Kondisi Optimum Variasi Waktu Akumulasi.....	29



DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1. Penentuan Kondisi Optimum.....	28
Lampiran 2. Perhitungan SDR dari Larutan Standar Zn(II) 10 µg /L dan Cu(II) 10µg/L.....	30
Lampiran 3. Perhitungan % Perolehan Kembali Dengan Metoda Standar Adisi.....	31
Lampiran 4. AOAC Guidelines for Single Laboratory Validation of Chemical Methods for Dietary Supplements and Botanicals.....	32



I. PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Zat-zat pencemar merupakan senyawa yang tidak diinginkan dalam lingkungan hidup. Bahan-bahan pencemar itu tergolong zat organik dan anorganik. Diantara zat-zat pencemar anorganik adalah logam berat seperti tembaga (Cu) dan seng (Zn) ¹. Bila keberadaannya dalam jumlah yang berlebihan, maka berubah fungsi menjadi racun yang akan mengancam kehidupan makhluk hidup.

Kandungan tembaga dan seng dalam perairan adalah sekitar 10^{-5} sampai 10^{-2} mg/L. Karena jumlahnya yang runtu diperlukan suatu metoda yang sangat sensitif untuk mendeteksi keberadaan kedua logam tersebut. Dengan demikian, diperlukan teknik dan peralatan yang baik untuk dapat ditentukan kadar logam berat yang berada di perairan.

Berbagai metoda analisis telah banyak dilakukan untuk penentuan logam Zn dan Cu seperti: potensiometri dengan menggunakan elektroda selektif ion, polarografi dan spektrofotometri serapan atom, tetapi metoda tersebut tidak dapat mengukur kadar ion-ion logam yang sangat kecil, walaupun sebelumnya telah dilakukan prekonsentrasi (pemekatan) dengan cara ekstraksi pelarut². Oleh karena itu, diperlukan metoda alternatif yang dapat mengatasi masalah tersebut.

Voltametri stripping adsorptif dipilih sebagai alternatif metode analisis karena memiliki sensitivitas tinggi, penggunaannya mudah, preparasi sampel yang mudah, selektif, harga murah, dan juga dapat dilakukan pengukuran secara simultan karena dalam pengukuran dapat ditentukan lebih dari satu jenis analit yang ditentukan tanpa pemisahan terlebih dahulu. Pada voltametri stripping adsorptif tahap prekonsentrasinya waktunya lebih singkat, umumnya kurang dari 1 menit³.

Voltametri stripping adsorptif merupakan salah satu dari metode voltametri stripping yang banyak digunakan dalam analisis logam berat karena memiliki sensitivitas yang baik, logam-logam dengan konsentrasi yang sangat kecil dapat dianalisis. Pada metode ini, terdiri dari beberapa langkah yaitu: pembentukan kompleks antara logam dengan ligan, adsorpsi kompleks pada permukaan elektroda, reduksi kompleks, dan pengukuran arus dengan scan

potensial. Jumlah logam yang terakumulasi berbanding lurus dengan waktu akumulasi yang diberikan ⁴.

1.2. Perumusan Masalah

Logam Cu(II) dan Zn(II) merupakan kategori logam berat dan bersifat racun jika kadarnya melampaui ambang batas yang ditetapkan, akibatnya akan merusak biota dan lingkungan perairan sekitarnya. Diketahui kadar ion logam tersebut dalam perairan sangat kecil 10^{-5} - 10^{-2} mg/L sementara matrik sampel (kadar garam) cukup tinggi. Oleh sebab itu, untuk mengatasi permasalahan diatas diperlukan suatu metoda yang sensitif dan selektif untuk menganalisis kadar logam tersebut yaitu dengan menggunakan metoda Voltametri Stripping Adsorptif (AdSV). Hasil penelitian sebelumnya telah dilaporkan penentuan optimasi Cu(II) dan Zn(II) secara tunggal dengan menggunakan kalkon sebagai pengompleks secara voltametri stripping adsorbtif (AdSV) didapatkan kondisi optimumnya pH 6 untuk Cu(II) dan 7 untuk Zn(II), konsentrasi pengompleks 0,3 mM dan 0,7 mM, waktu akumulasi 60 s dan 50 s, potensial akumulasi -0,5 V dan -0,6 V ⁵.

Untuk penelitian selanjutnya dilakukan pengujian hasil kondisi optimum secara simultan. Berapakah nilai optimum pH larutan, konsentrasi kalkon, potensial akumulasi, waktu akumulasi, nilai Standar Deviasi Relatif (SDR) dan perolehan kembali dari penentuan Cu(II) dan Zn(II) secara simultan dengan AdSV?

1.3. Tujuan Penelitian

Penelitian bertujuan untuk memperoleh kondisi optimum dalam penentuan Cu(II) dan Zn(II) secara simultan dengan voltametri stripping adsorptif. Dalam penelitian ini digunakan beberapa parameter dalam penentuan kondisi optimumnya, yaitu:

1. Pengaruh variasi potensial akumulasi terhadap kondisi optimum pengukuran
2. Pengaruh variasi waktu akumulasi terhadap kondisi optimum pengukuran

3. Pengaruh variasi pH terhadap kondisi optimum pengukuran
4. Pengaruh konsentrasi kalkon terhadap kondisi optimum pengukuran.

1.4. Manfaat Penelitian

Dari hasil penelitian ini diharapkan dapat melengkapi informasi dasar dalam penentuan Cu(II) dan Zn(II) secara voltametri stripping adsorptif, sehingga dapat bermanfaat bagi masyarakat, pemerintah, dan berbagai industri yang menggunakan metoda ini nantinya.



II. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Logam Berat

Pada umumnya semua logam berat tersebar di seluruh permukaan bumi, tanah, air, maupun udara. Semua logam berat dapat dikatakan sebagai bahan beracun yang akan meracuni makhluk hidup. Meskipun semua logam berat dapat mengakibatkan keracunan bagi makhluk hidup, tetapi sebagian dari logam-logam berat tersebut dibutuhkan oleh makhluk hidup. Kebutuhan tersebut dalam jumlah yang sangat kecil/sedikit, maka logam-logam tersebut dinamakan sebagai logam-logam esensial tubuh. Bila logam-logam esensial yang masuk ke dalam tubuh dalam jumlah yang berlebihan, maka berubah fungsi menjadi racun. Contoh dari logam berat esensial ini adalah seng (Zn) dan tembaga (Cu)⁶.

Seng (Zn)

Seng dengan nama kimia Zink dilambangkan dengan Zn. Sebagai salah satu unsur logam berat Zn mempunyai nomor atom 30 dan memiliki berat atom 65,39. Logam ini cukup mudah ditempa dan liat pada 110-150 °C. Zn melebur pada 410 °C. Zn diperlukan tubuh untuk proses metabolisme, tetapi dalam kadar tinggi dapat bersifat racun.

Seng (Zn) adalah komponen alam yang terdapat di kerak bumi. Zn adalah logam yang memiliki karakteristik cukup reaktif, bewarna putih kebiruan, pudar bila terkena uap air, dan terbakar bila terkena udara dengan api hijau terang. Zn dapat bereaksi dengan asam, basa dan senyawa non logam. Seng (Zn) di alam tidak berada dalam keadaan bebas, tetapi dalam bentuk terikat dengan unsur lain berupa mineral. Mineral yang mengandung Zn di alam bebas antara lain kalaminit, franklinite, smitkosit, willenit, dan zinkit.

Seng (Zn) merupakan logam yang penting bagi kehidupan, telah diperkirakan 20 % dari populasi dunia berisiko kekurangan Zn. Gejala yang timbul seperti aborsi, teratology, prematuritas pertumbuhan, terbelakang dan pengembangan, rendah kekebalan dan kelainan lainnya.

Zn dan beberapa bentuk senyawanya banyak digunakan dalam produksi logam campuran, misalnya perunggu, loyang dan kuningan. Senyawa ini juga sering digunakan dalam pelapisan baja dan besi untuk mencegah proses karat, selain itu seng

juga digunakan untuk industri baterai, plastik, gelas, karet, pigmen, dalam cat dan tinta. Tetapi seng merupakan salah satu yang paling penting juga dari elemen dalam gizi manusia seperti untuk kekebalan tubuh, ekspresi gen, dan transfer sinyal saraf⁷.

Tembaga

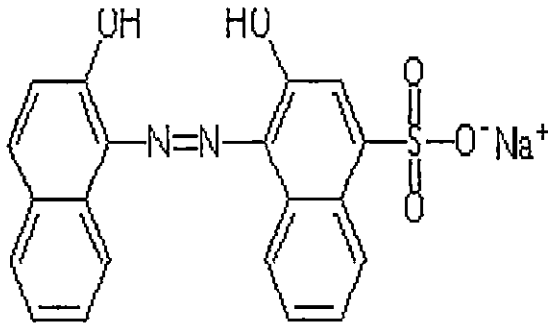
Tembaga merupakan salah satu unsur logam transisi yang berwarna coklat kemerahan. Tembaga mempunyai nomor atom 29, massa atom 63,546, titik didih 2840 K, titik lebur 1356,6 K, dan massa jenis 8,96 g/cm³.

Di alam tembaga terdapat dalam bentuk bebas maupun dalam bentuk senyawa-senyawa, dan terdapat dalam bentuk biji tembaga seperti kalkopirit (CuFeS₂), cuprite (Cu₂O), dan malasite (Cu₂(OH)₂CO₃). Tembaga dapat bersenyawa dengan unsur-unsur sehingga membentuk senyawa seperti CuSO₄, CuO, CuS, dan beberapa senyawa lainnya.

Dilihat dari kepentingan biota perairan, Cu termasuk kedalam kelompok logam esensial, di mana dalam kadar yang rendah dibutuhkan oleh organisme sebagai koenzim dalam proses metabolisme tubuh, sifat racunnya baru muncul dalam kadar yang tinggi. Biota perairan sangat peka terhadap kelebihan Cu dalam badan perairan di mana ia hidup. Konsentrasi Cu terlarut dalam air laut sebesar 0,01 mg/L dapat mengakibatkan kematian fitoplankton. Kematian tersebut disebabkan daya racun Cu telah menghambat aktivitas enzim dalam pembelahan sel fitoplankton, dan kadar Cu sebesar 2,5-3,0 mg/L dalam perairan telah dapat membunuh ikan-ikan. Kadar maksimum tembaga yang diperbolehkan terkandung dalam air adalah 2 ppm^{1,8}.

2.2 Kalkon

Eriochrome blue black R atau Kalkon mempunyai rumus molekul C₂₀H₁₃N₂NaO₅S dengan nama IUPAC *2-hidroxy-1-(2-hidroxy-1-naphtylazo)-naphthalene-4-sulfonic acid sodium salt*, dengan massa atom relatif 416,39 g/mol¹⁰.



Gambar 1. Struktur Kalkon

Dilihat dari struktur kimianya, kalkon dapat berpotensi sebagai *chelating agent* karena mempunyai elektron yang bebas dan memungkinkan untuk mengikat ion logam. Ligan merupakan zat yang memiliki satu atau lebih pasangan elektron bebas dan dapat berperan sebagai donor elektron pada pembentukan senyawa kompleks dengan ion logam. Ligan mempunyai gugus-gugus yang dapat dipergunakan untuk berinteraksi dengan ion logam. Berkaitan dengan struktur kimia kalkon, maka kalkon memungkinkan untuk dapat bertindak sebagai ligan pengompleks yang dapat mengikat ion logam¹⁰.

2.3 Voltammetri

Voltametri merupakan salah satu metode elektroanalitik yang didasarkan pada proses oksidasi-reduksi pada permukaan elektroda. Voltametri *stripping* merupakan salah satu dari metode voltametri yang banyak digunakan dalam analisis logam berat karena memiliki sensitivitas analisis yang baik sehingga logam-logam dengan konsentrasi yang sangat kecil dapat dianalisis. Pada metode ini, ion-ion logam direduksi pada permukaan elektroda sehingga terbentuk amalgam. Jumlah logam yang terakumulasi berbanding lurus dengan waktu deposisi yang diberikan

Metoda ini terdiri dari tiga buah elektroda, pertama yaitu elektroda kerja mempunyai luas permukaan yang kecil, sehingga disebut sebagai mikro elektroda. Mikro elektroda ini, biasanya dibuat dari bahan yang tidak reaktif dan dapat menghantar listrik seperti, platinum, karbon, elektroda merkuri tetes

(DME), dan elektroda tetesan merkuri menggantung (HMDE). Kedua yaitu elektroda pembanding merupakan sel elektrokimia yang memiliki potensial yang konstan dan tidak bergantung pada konsentrasi analit/ion lain dalam sampel. Terakhir yaitu elektroda pembantu yang berfungsi sebagai pembawa arus.

Secara umum teknik voltammetri terbagi atas tiga, yaitu:

- a. Polarografi, pada polarografi bahan yang digunakan pada mikroelektroda adalah elektroda merkuri tetes (DME). Analisis secara polarografi paling baik digunakan jika konsentrasi zat elektro aktifnya 10^{-4} – 10^{-3} M dan volume 2–25 mL.
- b. Voltammetri stripping, perbedaan dari metoda ini dengan metoda polarografi adalah mikroelektroda yang digunakan elektroda tetesan merkuri menggantung (HMDE), elektroda Au, dan pasta karbon dengan konsentrasi sampel diukur lebih kecil.
- c. Kronopotensiometri, merupakan teknik gabungan antara polarografi dengan voltammetri stripping. Teknik ini mempunyai kesensitifan yang kurang dibandingkan dengan metoda yang lainnya karena batas bawah konsentrasi yang dapat diukur dengan akurat adalah 10^{-4} M. Selain itu timbul komplikasi, bila larutan yang diselidiki mempunyai lebih dari satu spesies yang tereduksi^{11,12}.

2.4 Voltammetri Stripping

Voltammetri Stripping merupakan metoda yang sangat sensitif dan dapat digunakan untuk menganalisa spesies dalam larutan dalam konsentrasi yang sangat kecil hingga mencapai konsentrasi $\mu\text{g/L}$. Alat voltammetri stripping disusun dengan suatu larutan bebas oksigen yang mengandung satu ion atau lebih yang dapat direduksi pada elektroda kerja (seperti elektroda tetesan merkuri menggantung). Jika kemudian voltammetri stripping diletakkan pada nilai tetap yang lebih negatif daripada potensial yang dijumpai di antara ion yang dapat direduksi, maka akan terjadi elektrolisis.

Pada elektroda kerja terjadi pengendapan logam. Jika pengendapan logam terjadi pada elektroda merkuri seperti HMDE, biasanya akan terbentuk amalgam (suatu paduan antara logam merkuri dengan logam lainnya). Laju pembentukan

amalgam ini akan dipengaruhi oleh besarnya arus yang mengalir oleh konsentrasi ion-ion tereduksi oleh laju perjalanan ion tersebut ke elektroda. Yang terakhir ini akan dikendalikan oleh pengadukan larutan. Jika waktu deposisi cukup, boleh dikatakan seluruh kadar ion yang direduksi dari larutan dapat dipindahkan ke elektroda.

Berdasarkan tahap strippingnya, teknik voltametri terbagi atas *Anodic Stripping Voltametri (ASV)*, *Cathodic Stripping Voltametri (CSV)*, *Adsorptive Stripping Voltametri (AdSV)*. ASV merupakan teknik voltametri dimana arus yang dihasilkan pada saat strippingnya adalah arus anoda yang ditandai dengan terjadinya proses oksidasi. CSV bertolak belakang dengan ASV, teknik voltametri ini menghasilkan arus katoda pada saat strippingnya ditandai dengan terjadinya proses reduksi. Yang membedakan AdSV dengan ASV dan CSV adalah pada tahap deposisi (prekonsentrasi) yaitu bersifat non redoks dan terjadi melalui proses adsorpsi molekul pada permukaan elektroda kerja^{4,13}

Proses yang terjadi pada voltametri stripping adsorptif

1. Pada tahap akumulasi terjadi pembentukan senyawa kompleks antara ion logam dengan ligan



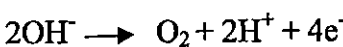
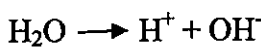
2. Kompleks yang terbentuk akan teradsorpsi atau terakumulasi pada permukaan elektroda kerja sesuai dengan waktu yang telah diatur. Tahap ini disebut dengan konsentrasi.



3. Pada saat *stripping*, kompleks yang terakumulasi pada permukaan elektroda kerja akan terlepas dan ion logam akan tereduksi.



Pada proses *stripping* terjadi pada elektroda kerja (katoda), dimana reaksi yang terjadi merupakan reaksi reduksi. Sedangkan pada elektroda pembantu (anoda) reaksi yang terjadi berlawanan dengan katoda, yaitu reaksi oksidasi



2.5 Elektroda Merkuri

Merkuri merupakan bahan elektroda yang mempunyai over voltase hydrogen tinggi, reproduktibilitas yang bagus, mudah diperbaharui, dan permukaannya licin. Di samping itu metoda ini juga memiliki kekurangan yaitu sifat toksik dari mercury yang digunakan. Secara umum, elektroda merkuri dibedakan atas beberap tipe:

1. Dropping Mercury Electrode (DME)

DME juga disebut elektroda merkuri tetes. Biasanya digunakan untuk teknik polarografi. Berdasarkan konsentrasi analit yang dianalisa, DME dipilih untuk analisa sampel dengan limit konsentrasi sampai ppm.

2. Mercury Film Electrode (MFE)

3. Hanging Mercury Drop Electrode (HMDE)

HMDE biasa disebut elektroda tetesan merkuri menggantung^{11,14}.

Dalam analisa stripping dan *cyclic voltammetry*, HMDE lebih sering digunakan sebagai elektroda kerja. HMDE adalah elektroda mini dengan merkuri menggantung stasioner pada bagian sphericalnya dengan area permukaan kecil (1 mm^2). Sebuah tetesan merkuri bergantung pada bagian bawah kapiler glass dimana ukurannya dapat diatur dengan menggunakan *screw micrometer*.¹³

Apabila tinggi kolom merkuri untuk elektroda merkuri tetes dikurangi dengan seksama sampai tetesan berhenti, sehingga tertinggal pada ujung pipa kapiler sebuah tetesan merkuri tunggal, maka akan diperoleh sistem elektroda tetesan merkuri menggantung. HMDE dapat digunakan untuk analisa analit yang konsentrasinya sangat kecil, mencapai limit deteksi $\mu\text{g/L}$.¹⁵



III. METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan pada bulan Januari- Juni 2012 di Laboratorium Kimia Analisa Terapan Jurusan Kimia dan Laboratorium Jasa Pengukuran Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Andalas Padang.

3.2 Alat dan Bahan

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah Metrohm 797 Computrace dengan elektroda kerja HMDE, elektroda pembanding berupa Ag/ AgCl/ KCl 3 M, dan elektroda Pt sebagai elektroda pendukung; pH meter Griffin model 80, Griffin & George Loughborough, Inggris; dan neraca analitis Mettler AE 200, Toledo OH-USA; serta peralatan gelas yang biasa digunakan laboratorium.

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah logam Cu, ZnSO₄, KCl 0,1 M, NH₄OH 0,2 M, Larutan buffer asetat dan amoniak, akuabidest, kalkon, HNO₃ 65%, metanol dan gas N₂ dan sampel air Muara Padang

3.3 Persiapan Sampel

Sampel yang digunakan berasal dari air Muara Padang. Sampel yang telah diambil diawetkan dengan HNO₃ 65% dengan perbandingan 1 : 1000.

3.4 Pembuatan Reagen

3.4.1 Pembuatan Larutan Induk KCl 0,1 M

Ditimbang KCl sebanyak 0,7455 g, dan dilarutkan dengan aquabides dalam labu 100 mL sampai tanda batas.

3.4.2 Pembuatan Larutan Induk Zn 1000 mg/L

Ditimbang kristal ZnSO₄ sebanyak 0,2468 g, dan dilarutkan dengan aquabides dalam labu 100 mL sampai tanda batas.

3.4.3 Pembuatan larutan induk Cu 1000 mg/L

Ditimbang logam Cu sebanyak 0,1002 gram dan ditambahkan HNO₃ 65 % sampai logam Cu larut. Dipindahkan kedalam labu ukur 100 ml dan diencerkan dengan akuabides sampai tanda batas.

3.4.4 Pembuatan larutan standar campuran Cu (II) 10 µg/L dan Zn (II) 10 µg/L

Larutan standar campuran Cu dan Zn 100 mg/L dibuat dengan mencampurkan 10 ml larutan induk Cu 1000 mg/L dan 10 ml larutan induk Zn 1000 mg/L diencerkan dalam labu 100 ml dengan akuabides sampai tanda batas. Kemudian dibuat larutan standar campuran 10 mg/L dengan melarutkan 10 ml larutan standar campuran 100 mg/L dengan akuabides dengan labu ukur 100 ml. Pengenceran tingkat terus dilakukan sampai konsentrasi 10µg/L

3.4.5 Pembuatan Larutan Induk Kalkon 1 mM

Ditimbang kalkon sebanyak 0,0433 g, dan dilarutkan dengan metanol dalam labu 100 mL sampai tanda batas.

3.4.6 Pembuatan buffer asetat

- A. larutan asam Asetat 0,2 M (dibuat dari 11,55 mL asam asetat 17,5 M dilarutkan dalam labu 1000 mL)¹⁶
 - B. larutan amonium asetat 0,2 M (1,5416 g amonium asetat dilarutkan dalam labu 100 mL)¹⁶
- x mL A + y mL B, dilarutkan sampai volume total 100 mL

Tabel 1. Perbandingan volume asam asetat dan amonium asetat¹⁶

x	y	pH
48,0	2,0	3
41,0	9,0	4
14,8	35,2	5
2,0	48	6

3.4.7 Pembuatan Buffer Amoniak

A : larutan amoniak 0,2 M (dibuat dari 30,8 mL amoniak 6,5 M dilarutkan dalam labu 1000 mL)¹⁶

B : larutan amonium asetat 0,2 M (1,5416 g amonium asetat dilarutkan dalam 100 mL akuabides)¹⁶

x mL A + y mL B, dilarutkan sampai volume total 100 mL

Tabel 2. Perbandingan volume amoniak dan amonium asetat

x	y	pH
0,4	49,6	7
2,0	48	8
17,8	32,2	9

3.5 Prosedur Kerja

Disiapkan larutan Cu(II) dan Zn(II), larutan pengomplek, elektrolit pendukung, diatur pH larutan optimum, konsentrasi pengomplek optimum, dan pada alat diatur waktu akumulasi optimum, potensial akumulasi optimum, dan potensial scan. Dilakukan pengukuran, sehingga didapat Voltamogram Zn(II) dan Cu(II) pada potensial scan yang telah diatur.

3.5.1 Variasi konsentrasi pengompleks

Dimasukkan 10 ml larutan standar campuran Cu(II) dan Zn(II) 10 $\mu\text{g/L}$ ke dalam vessel voltammeter, ditambahkan 0,2 mL KCl 0,1 M. Kemudian ditambahkan masing-masing 0,2 mL kalkon dengan variasi konsentrasi 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9 mM dan ditambahkan 0,2 mL larutan buffer asetat pH 6. Lalu dilakukan pengukuran arus pada potensial -1,3 V dengan waktu 70 detik. Dilakukan pengukuran untuk mendapatkan nilai arus puncak (I_p). Dialurkan kurva antara variasi konsentrasi kalkon dengan arus puncak (I_p) untuk menentukan konsentrasi kalkon optimum pengukuran.

3.5.2 Variasi pH

Sebanyak 10 ml larutan standar campuran Cu(II) dan Zn 10 $\mu\text{g/L}$ dimasukkan ke dalam vessel voltammeter dan ditambahkan 0,2 mL KCl 0,1 M, ditambah 0,2 mL buffer pH 3 kemudian ditambahkan 0,2 mL kalkon 0,6 mM. Diatur waktu

akumulasi 70 s dan potensial akumulasi -1,3 V. Dilakukan pengukuran untuk mendapatkan nilai arus puncak (I_p). Hal yang sama juga dilakukan pengukuran untuk variasi pH 4, 5, 6, 7, 8, 9 kemudian dialurkan kurva antara variasi pH dengan arus puncak (I_p) untuk menentukan pH larutan optimum pengukuran.

3.5.3 Penentuan Kondisi Optimum dengan Variasi Potensial Akumulasi

Dimasukkan 10 mL larutan standar campuran Cu(II) dan Zn(II) 10 $\mu\text{g/L}$ ke dalam vessel voltammeter, ditambahkan 0,2 mL KCl 0,1 M dan 0,2 mL buffer pH 7, kemudian ditambahkan 0,2 mL kalkon 0,6 mM. Dilakukan pengukuran larutan dengan variasi potensial akumulasi -1,1 s/d -1,6 V, dengan waktu akumulasi 70 detik. Selanjutnya dialurkan kurva antara potensial akumulasi Vs arus puncak (I_p). Kemudian ditentukan potensial akumulasi optimum.

3.5.4 Penentuan Kondisi Optimum dengan Variasi Waktu Akumulasi

Dimasukkan 10 ml larutan standar campuran Cu(II) dan Zn(II) 10 $\mu\text{g/L}$ ke dalam vessel voltammeter, ditambahkan 0,2 mL KCl 0,1 M dan 0,2 mL buffer pH 7, kemudian ditambahkan 0,2 mL kalkon 0,6 mM. Diatur potensial akumulasi optimum yang didapatkan. Selanjutnya dilakukan pengukuran larutan dengan variasi waktu akumulasi 30 s/d 90 detik. Selanjutnya dialurkan kurva antara potensial akumulasi Vs arus puncak (I_p). Kemudian ditentukan waktu akumulasi optimum.

3.5.5 Pengukuran Sampel

Sebanyak 10 mL larutan sampel dan 0,2 mL KCl 0,1 M dimasukkan ke dalam voltammeter vessel. Kemudian dilakukan pengukuran sampel dengan menggunakan pH, konsentrasi kalkon, potensial, waktu akumulasi optimum dan potensial scan dari 0,1 V sampai -1,2 V yang didapatkan pada keempat prosedur di atas. Dilakukan pengukuran dengan menggunakan metoda standar adisi untuk mendapatkan konsentrasi Cu(II) dan Zn(II) dalam sampel.

Tabel 3. Set alat penentuan Cu(II) dan Zn(II) secara simultan dengan secara AdSV

Parameter	Set Pengukuran
Elektroda kerja	HMDE
Drop size	4
Amplitudo	0,05 V
Metoda	DP
Waktu purging	300 s
Waktu setimbang	10 s
Potensial awal	0,1 V
Potensial akhir	-1,2 V
Sweep rate	0,0595 V/s

3.5.6 Penentuan Standar Deviasi Relatif

Dimasukkan 10 ml larutan standar campuran Cu(II) dan Zn(II) 10 µg/L ke dalam vessel voltammeter dan ditambahkan 0,2 mL KCl 0,1 M, kemudian dilakukan pengukuran sampel dengan menggunakan pH, konsentrasi kalkon, potensial, waktu akumulasi optimum dan potensial scan dari 0,1 V sampai -1,2 dengan pengulangan sebanyak 6 kali. Kemudian ditentukan nilai standar deviasi relatif dengan menggunakan rumus:

$$\text{SDR} = \frac{S}{x} \times 100 \%$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum(x - \bar{x})^2}{n-1}}$$

Keterangan : S = Standar deviasi/ simpangan baku

\bar{x} = nilai rata-rata

3.5.7 Penentuan Perolehan Kembali

Penentuan perolehan kembali dilakukan dengan menggunakan sampel yang diadisi dengan larutan standar dengan konsentrasi tertentu. Persen perolehan kembali diperoleh dari perbandingan konsentrasi sampel yang diadisi dengan sejumlah konsentrasi standar dan sampel.

% perolehan kembali dihitung dengan rumus :

$$\% \text{ perolehan kembali} = \frac{B}{(A+C)} \times 100 \%$$

Ket : B = Konsentrasi sampel setelah ditambahkan

A = Konsentrasi sampel

C = Konsentrasi standar ditambahkan.



IV. HASIL DAN DISKUSI

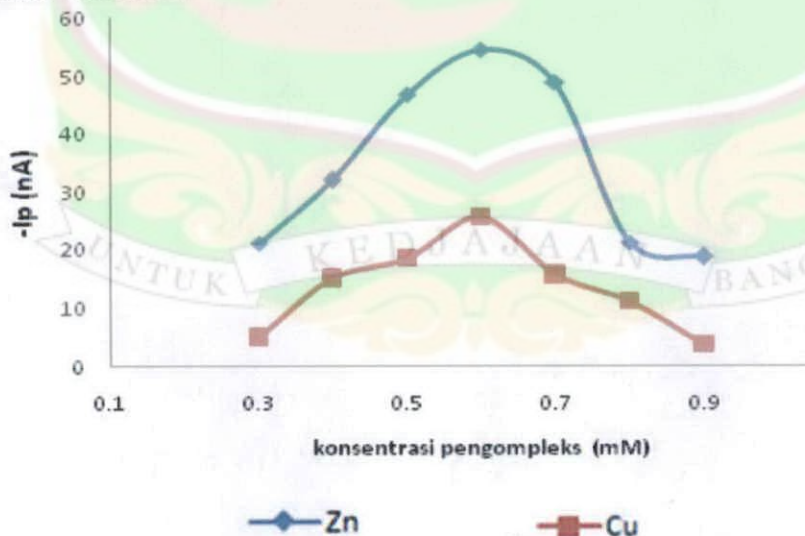
4.1 Kondisi Optimum Pengukuran

Pada penelitian ini dilakukan penentuan Cu(II) dan Zn(II) secara voltametri stripping adsorptif (AdSV) dengan menggunakan kalkon sebagai pengompleks dan potensial scan dari 0,1 V sampai -1,2 V. Dalam penentuan ini diperlukan suatu kondisi optimum pengukuran. Empat parameter yang dilakukan dalam penelitian ini, yaitu potensial akumulasi, waktu akumulasi, pH, dan konsentrasi kalkon,

4.1.1 Variasi Konsentrasi Kalkon

Dalam penelitian ini dipelajari pengaruh konsentrasi kalkon sebagai pengompleks terhadap logam. Kalkon akan membentuk kompleks dengan ion logam dan berperan sebagai basa lewis yang menyumbangkan pasangan elektron sunyi pada ion logam. Kestabilan kompleks akan menentukan jumlah analit yang terakumulasi pada permukaan elektroda kerja. Pembentukan kompleks yang stabil akan menghasilkan arus puncak yang tinggi.

Adapun variasi konsentrasi pengompleks dalam larutan uji antara lain 0,3 mM; 0,4 mM; 0,5 mM; 0,6 mM; 0,7 mM; 0,8 mM dan 0,9 mM. Hasilnya dapat dilihat pada Gambar 2.



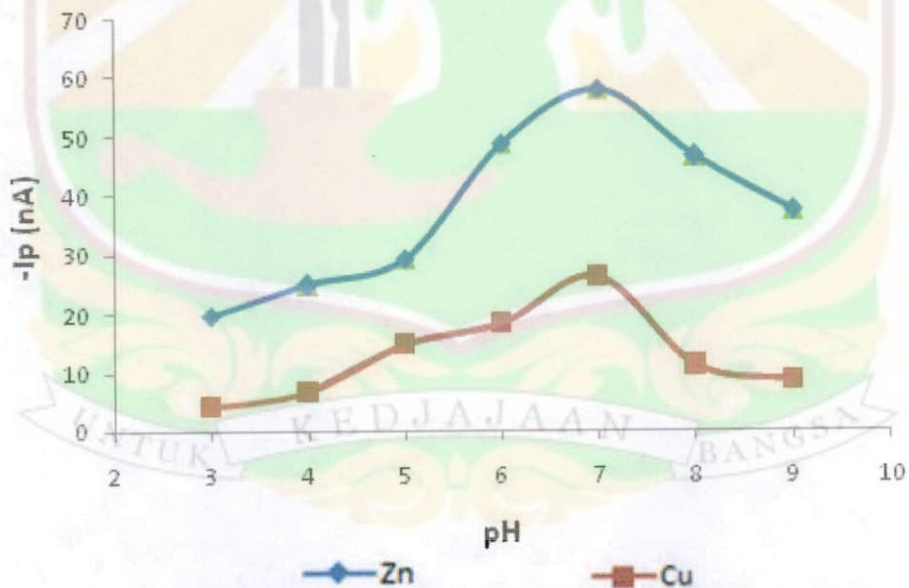
Gambar 2. Kurva hubungan konsentrasi kalkon terhadap arus puncak (I_p)

Kondisi pengukuran: Cu(II) 10 $\mu\text{g/L}$ dan Zn(II) 10 $\mu\text{g/L}$; KCl 0,1 M; waktu akumulasi 70 s; potensial akumulasi -1,3 V; pH 6, dan potensial scan dari 0,1 V sampai -1,2 V.

Dilihat dari gambar mengalami peningkatan arus dari konsentrasi kalkon 0,3 mM sampai 0,5 mM . Hal ini disebabkan karena masih ada ion Cu^{2+} dan Zn^{2+} yang belum membentuk senyawa kompleks yang sempurna dengan kalkon sehingga arus yang dihasilkan lebih kecil. Sedangkan pada konsentrasi kalkon diatas 0,7 mM terjadi penurunan arus puncak. Hal ini disebabkan karena terjadinya kejenuhan pada permukaan elektroda kerja, sehingga pada saat stripping tidak semua analit terlepas dari permukaan elektroda yang mengakibatkan arus yang dihasilkan kecil¹⁷. Selain itu dimungkinkan terbentuk lapisan tebal di elektroda sehingga menghalangi terjadinya transfer elektron. Berdasarkan hal tersebut, konsentrasi 0,6 mM dipilih sebagai kondisi optimum.

4.1.2 Variasi pH

Penentuan kondisi optimum berikutnya adalah pengaruh pH terhadap larutan Cu(II) dan Zn(II) 10 $\mu\text{g/L}$. Penentuan pH sangat penting karena berkaitan dengan pembentukan senyawa kompleks antar kalkon dengan logam. pH berperan dalam meningkatkan kestabilan kompleks yang terbentuk.



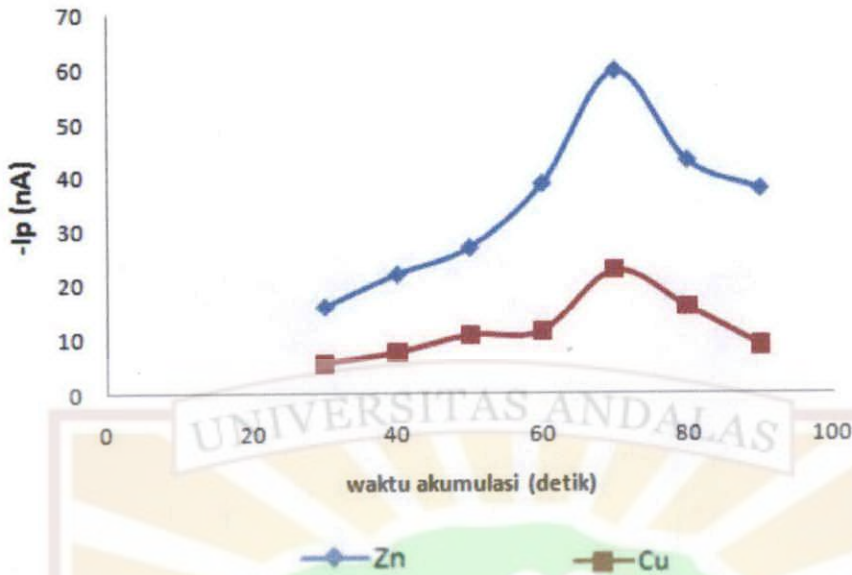
Gambar 3. Kurva pH terhadap arus puncak (I_p).Kondisi pengukuran: Cu(II) 10 $\mu\text{g/L}$ dan Zn(II) 10 $\mu\text{g/L}$; KCl 0,1 M ; waktu akumulasi 70 s; potensial akumulasi -1,3 V; kalkon 0,6 mM, dan potensial Scan dari 0,1V sampai -1,2 V.

Dari gambar 3 terlihat pengaruh pH terhadap arus puncak (I_p) pada analisa Cu(II) dan Zn(II) didapatkan kondisi optimum pada pH 7. Pada kondisi optimum terbentuk kompleks yang stabil antara ion Cu^{2+} dan Zn^{2+} sehingga dapat meningkatkan arus puncak. Pada pH yang lebih kecil dari 7, arus puncak lebih kecil karena pada pH tersebut kondisi larutan bersifat asam yang mengandung jumlah proton (H^+) yang lebih banyak menyebabkan ligan (kalkon) lebih dominan mengikat proton (H^+) dibandingkan Cu^{2+} dan Zn^{2+} . Sedangkan pH yang lebih besar dari 5 terjadinya penurunan nilai arus puncak akibatnya adanya ion OH^- yang menyebabkan ion logam membentuk hidroksidanya sehingga arus yang dihasilkan menurun. Untuk itu pH 7 dipilih sebagai kondisi optimum yang akan digunakan untuk analisa selanjutnya.

4.1.3 Variasi Waktu

Pada penelitian selanjutnya dilakukan penentuan kondisi optimum waktu akumulasi. Waktu akumulasi adalah waktu pada saat analit terakumulasi atau terdeposisi pada permukaan elektroda kerja berupa Elektroda Merkuri Tetes Menggantung (HMDE). Semakin lama waktu akumulasi maka semakin banyak analit yang terakumulasi atau terseposisi pada elektroda merkuri, sehingga arus yang dihasilkan besar. Waktu deposisi berpengaruh pada saat tahap akumulasi. Pada tahap prekonsentrasi waktu akumulasi berguna untuk meningkatkan sensitivitas dan menurunkan limit deteksi⁴. Lamanya waktu akumulasi Cu(II) dan Zn(II) mempengaruhi kestabilan kompleks yang terbentuk pada permukaan elektroda.

Penentuan kondisi optimum untuk parameter akumulasi dilakukan dengan memvariasikan waktu akumulasi pengukuran yaitu 30 detik sampai 90 detik. Hasil pengukuran dilihat pada Gambar 4 :



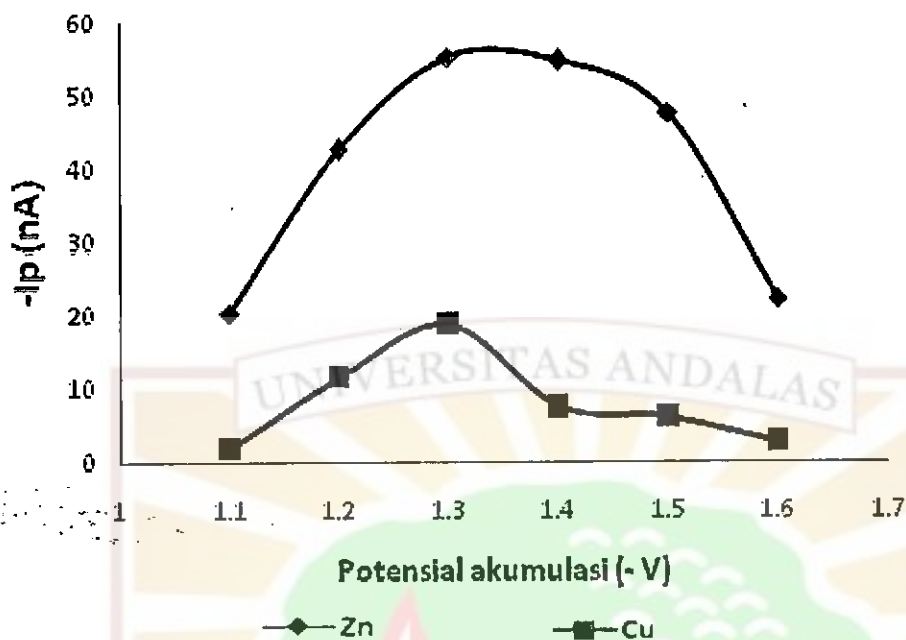
Gambar 4. Kurva hubungan waktu terhadap arus puncak (I_p)

Kondisi pengukuran : larutan standar Cu(II) 10 $\mu\text{g/L}$ dan Zn(II) 10 $\mu\text{g/L}$; KCl 0,1 M; kalkon 0,6 mM; Potensial akumulasi -1,3 V ; pH 7 dan potensial scan dari 0,1 V sampai -1,2 V.

Gambar 4 memperlihatkan pada rentang waktu 30 detik sampai 70 detik terlihat arus puncak meningkat, namun pada waktu 80 detik arus puncak menurun. Hal ini disebabkan karena terjadinya kejenuhan pada permukaan elektroda kerja, sehingga pada saat stripping tidak semua analit terlepas dari permukaan elektroda yang mengakibatkan arus yang dihasilkan kecil¹⁷. Dengan demikian waktu akumulasi 70 detik dipilih sebagai waktu akumulasi optimum dan digunakan untuk penelitian selanjutnya. Hasil ini berbeda dengan pengukuran secara tunggal dimana waktu akumulasi yang didapatkan 90 detik untuk Cu(II) dan 50 detik untuk Zn(II).

4.1.4 Variasi Potensial Akumulasi .

Dari penelitian ini dilakukan penentuan hubungan antara potensial akumulasi dan arus puncak terhadap larutan standar Cu(II) dan Zn(II) 10 $\mu\text{g/L}$ yang diuji pada rentang -1,1 volt sampai -1,6 volt. Hasil dapat dilihat pada Gambar 5.



Gambar 5. Kurva hubungan potensial akumulasi (V) terhadap arus puncak (I_p).
Kondisi pengukuran: Cu(II) 10 $\mu\text{g/L}$ dan Zn(II) 10 $\mu\text{g/L}$, KCl 0,1 M ; pH 7; waktu akumulasi 70 s; kalkon 0,6 mM, dan potensial scan dari 0,1 V sampai -1,2 V.

Potensial akumulasi adalah potensial pada saat analit terdeposisi pada elektroda kerja. Dilihat pada gambar 5, bahwa setiap variasi potensial yang diberikan memberikan nilai arus puncak yang berbeda. Pada potensial akumulasi -1,1 V sampai -1,3 V terjadi kenaikan arus puncak secara signifikan, hal ini disebabkan terjadinya proses deposisi kompleks analit pada permukaan elektroda kerja yang belum mencapai maksimum. Kemudian menurun kembali pada potensial -1,4 V sampai -1,6 V, hal ini disebabkan karena terjadinya proses deposisi kompleks analit pada permukaan elektroda kerja yang mencapai maksimum. Berdasarkan kurva di atas potensial -1,3 V dipilih sebagai potensial akumulasi optimum yang digunakan untuk pengukuran selanjutnya. Potensial akumulasi yang diperoleh dengan pengukuran Cu(II) dan Zn(II) secara serentak ini tidak sama dengan potensial akumulasi yang diperoleh dalam pengukuran kedua logam secara tunggal yaitu -0,5 V untuk Cu(II) dan -0,6 V untuk Zn(II).

4.2 Standar Deviasi Relatif (SDR)

Standar deviasi relatif (SDR) digunakan untuk melihat ketelitian suatu metoda pada kondisi operasi yang sama dalam interval waktu yang tidak lama. Penentuan standar deviasi relatif dilakukan pada konsentrasi larutan Cu(II) 10 µg/L dan Zn(II) 10 µg/L dengan 6 kali pengulangan (n = 6), hasilnya dapat dilihat pada Tabel 2:

Tabel 4. Hasil Pengukuran Larutan Standar Cu(II) 10 µg /L dan Zn(II) 10 µg/L

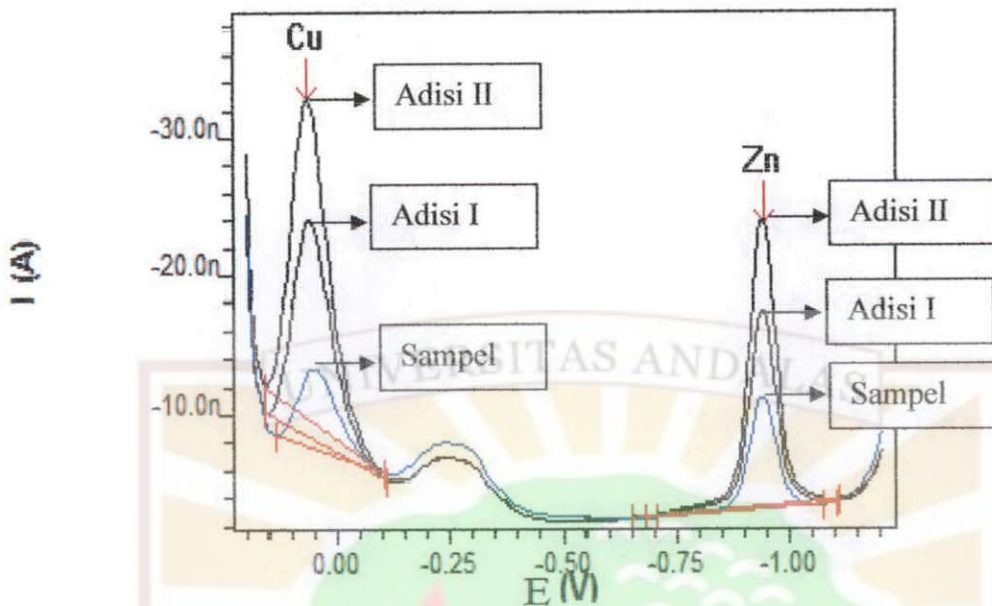
Pengulangan	Arus Puncak Zn (nA)	Arus Puncak Cu (nA)
1	36,49	21,51
2	34,48	21,87
3	32,41	18,44
4	37,06	20,62
5	38,74	20,93
6	38,72	21,94
Rata-rata	36,32	20,88
Standar Deviasi	2,485	1,306
SDR	6,84%	6,25%

Dari tabel 4 diatas dapat dilihat didapatkan arus puncak rata-rata 36,32 nA untuk Zn(II) dan 20.88 nA untuk Cu(II). sehingga didapatkan standar deviasi relatif secara serentak masing-masing 6,84 % untuk logan Zn (II) dan 6,25 % Cu(II). Semakin kecil nilai SDR, maka semakin tinggi ketelitian dari metoda tersebut . Berdasarkan metoda AOAC ¹⁸, nilai SDR yang baik untuk larutan dengan konsentrasi 10 µg/L adalah kecil dari 15 %. Berdasarkan nilai SDR yang diperoleh tersebut dapat disimpulkan , metode ini memiliki ketelitian yang tinggi karena SDR yang diperoleh untuk masing-masing logam kecil dari 15 %.

4.3 Aplikasi pada Sampel

Aplikasi metoda ini dalam penentuan Cu(II) dan Zn(II) dilakukan pada sampel air di Muara Padang dengan menggunakan kondisi optimum pengukuran yang telah didapatkan, yaitu pada potensial akumulasi -1,3 V, waktu akumulasi 70 detik, pH 7 dan konsentrasi kalkon 0,6 mM. Pengukuran sampel dilakukan dengan menggunakan metoda standar adisi.

Hasil pengukuran sampel untuk penentuan Cu(II) dan Zn(II) didaerah Muara Padang dapat dilihat pada Gambar 6 :

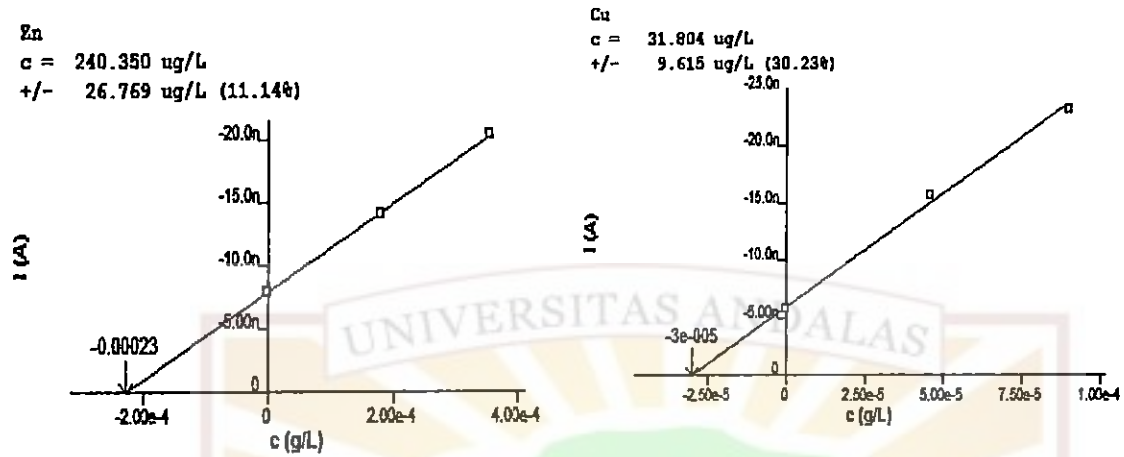


Gambar 6. Voltammogram sampel air Muara Padang, dengan metoda standar adisi pada potensial -1.3 V, waktu akumulasi 70 detik, pH larutan 7, konsentrasi kalkon 0,6 mM, dan potensial scan 0,1 V sampai -1,2 V.

Gambar 6 memperlihatkan voltammogram pengukuran sampel air Muara Padang dengan metoda standar adisi menggunakan alat voltameter *Methrom 797 Computrace*, dengan kondisi pengukuran yang diatur sesuai dengan kondisi optimum yang telah didapatkan sebelumnya. Dari gambar dapat dilihat bahwa terjadi kenaikan arus setelah penambahan dua kali adisi larutan standar Cu(II) 1 mg /L dan Zn(II) 1 mg /L sebanyak 0,4 mL. Konsentrasi sampel air Muara Padang yang diperoleh adalah 240,350 $\mu\text{g/L}$ Zn(II) dan 31,804 Cu(II).

Konsentrasi Zn pada sampel cukup tinggi, karena tingkat pencemarannya tinggi. Sumber pencemarannya dapat berasal dari limbah domestik dan komponen-komponen mengandung logam yang terbuang ke sungai. Selain itu, kapal-kapal yang berlabuh di muara serta abrasi yang terjadi pada batuan mineral yang terdapat di sekitar muara juga mempengaruhi kadar logam yang terkandung di dalamnya.

Konsentrasi sampel Muara Padang diperoleh berdasarkan kurva kalibrasi yang diperlihatkan pada Gambar 7.



Gambar 7. Kurva kalibrasi pengukuran sampel air Muara Padang dengan metoda standar adisi.

4.4 Penentuan Perolehan Kembali

Untuk mengetahui tingkat ketepatan metoda ini perlu dilakukan penentuan nilai perolehan kembali. Sampel yang telah diketahui konsentrasinya diadisi dengan sejumlah larutan standar, kemudian dibandingkan dengan konsentrasi sampel dan standar yang ditambahkan.

Penentuan perolehan kembali dilakukan dengan menambahkan 1 mL larutan standar Cu(II) 1 mg /L dan Zn(II) 1 mg /L kedalam 100 mL sampel air Muara Padang . Hasil perolehannya dapat dilihat pada Tabel 4.

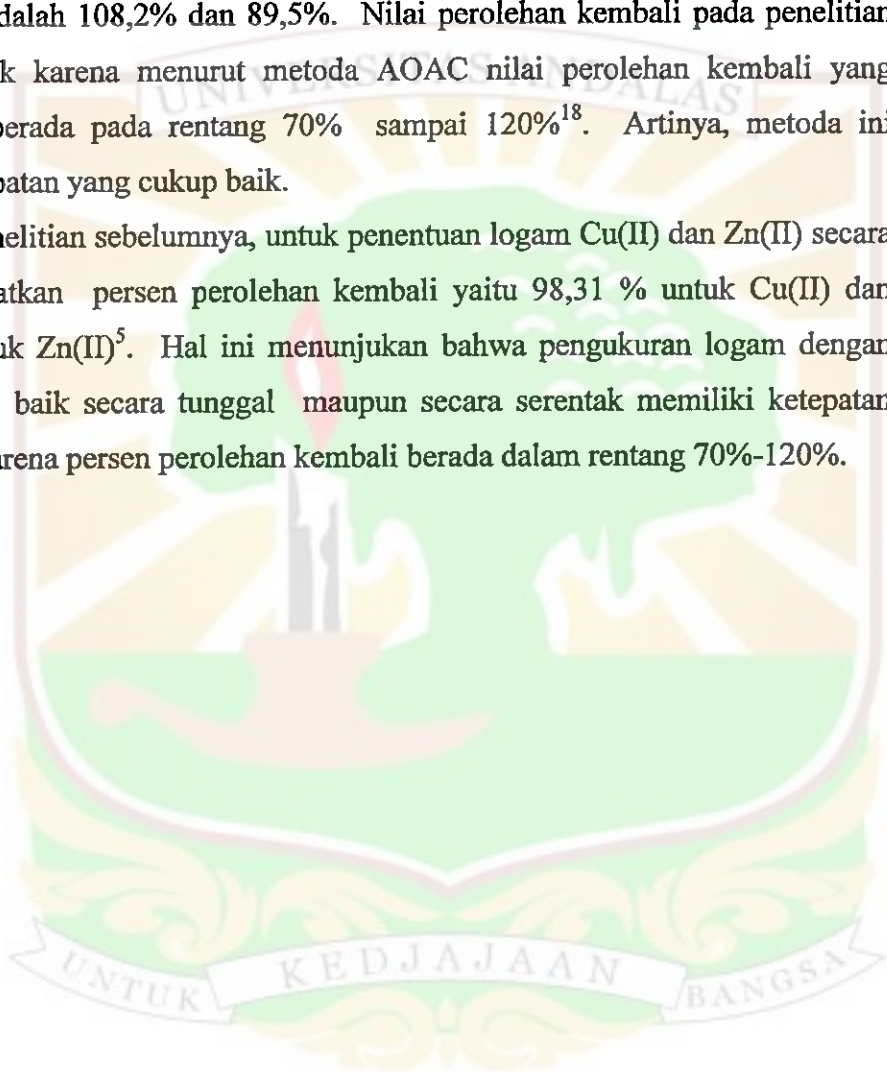
Tabel 5. Data perolehan kembali Zn (II) dan Cu(II) dengan AdSV

No	Zn				Cu			
	A ($\mu\text{g/L}$)	B ($\mu\text{g/L}$)	C ($\mu\text{g/L}$)	Recovery (%)	A ($\mu\text{g/L}$)	B ($\mu\text{g/L}$)	C ($\mu\text{g/L}$)	
1	240,350	273,487	9,9	109,0	31,804	38,405	9,9	92,2
2	240,350	254,895	9,9	101,8	31,804	40,350	9,9	96,7
3	240,350	284,878	9,9	113,8	31,804	33,249	9,9	79,7
	Jumla			324,6	Jumlah			268,6
	Rata-rata			108,2	Rata-rata			89,5

Keterangan **A =Konsentrasi sampel yang telah diketahui**
 B = Konsentrasi sampel yang diperoleh
 C = Konsentrasi standar yang ditambahkan

Dari Tabel 5 terlihat bahwa nilai perolehan kembali Zn(II) dan Cu(II) dengan metoda Stripping Voltametri Adsorptif dan diatur pada kondisi optimum yang telah diteliti adalah 108,2% dan 89,5%. Nilai perolehan kembali pada penelitian ini cukup baik karena menurut metoda AOAC nilai perolehan kembali yang dibolehkan berada pada rentang 70% sampai 120%¹⁸. Artinya, metoda ini memiliki ketepatan yang cukup baik.

Pada penelitian sebelumnya, untuk penentuan logam Cu(II) dan Zn(II) secara tunggal didapatkan persen perolehan kembali yaitu 98,31 % untuk Cu(II) dan 99,96 % untuk Zn(II)⁵. Hal ini menunjukkan bahwa pengukuran logam dengan metoda AdSV baik secara tunggal maupun secara serentak memiliki ketepatan yang tinggi, karena persen perolehan kembali berada dalam rentang 70%-120%.



V. KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Dari penelitian yang telah dilakukan, yaitu Optimasi Penentuan Cu(II) dan Zn(II) secara Serentak dengan Voltametri Stripping Adsorptif didapatkan kondisi optimum pengukuran yaitu: konsentrasi pengompleks kalkon 0,6 mM; pH larutan 7; potensial akumulasi -1,3 V; dan waktu akumulasi 70 detik. Hasil penentuan standar deviasi relatif 6,84 % untuk logam Zn(II) dan 6,25% untuk logam Cu(II). Dari hasil SDR ini dapat disimpulkan bahwa metoda penentuan Cu(II) dan Zn(II) secara serentak ini memiliki tingkat ketelitian yang tinggi berdasarkan metoda AOAC kerana SDR yang didapatkan untuk masing-masing logam kecil dari 15%.

Metoda ini diaplikasikan pada sampel secara langsung untuk penentuan Cu(II) dan Zn(II) secara simultan. Hasil yang didapatkan konsentrasi Cu(II) 31,804 $\mu\text{g/L}$ dan Zn(II) 240,350 $\mu\text{g/L}$ pada sampel air Muara Padang. Nilai perolehan kembali yang didapat untuk Cu(II) 89,5% dan Zn(II) 108,2 %.

5.2 Saran

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, maka untuk penelitian selanjutnya disarankan untuk mempelajari pengaruh matrik dan ion-ion pengganggu dalam pengukuran secara voltametri stripping adsorptif.

DAFTAR PUSTAKA

1. Suharto, "Pencemaran Logam Berat Juga Terdapat Dalam Makanan". (<http://www.berbagisehat.com/index.php/artcles/food-a-nutrition/214-pencemaran-logam-berat-juga-bisa-terdapat-dalam-makanan.html>) (browseR pada 15 januari 2011 pukul 9.22 WIB)
2. Deswati dan Z. Abdullah, Penggunaan sand filter dalam rangka memperbaiki kualitas air dan meminimalisasi kandungan logam berat di perairan Balai Benih Ikan Pantai (BBIP) Teluk Buo, Laporan Penelitian Proyek Research Grant TPSDP Unand/VII (2006).
3. M.K Amini and M. Kabiri, Determination of trace amounts of nickel by differential pulse adsorptive cathodic stripping voltmmetry using calconcarboxylic acid as a chelating agent, *Journal of the Iranian Chemical Society*.2 : 32-39 (2005).
4. J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, 2nd -ed, A John Willey and Sons, Inc., Publication, New York, pp. 81-84 and 108-110(2000).
5. Deswati, H.Suyani, Safni, The Method Development of Analysis Cd, Cu, Pb, and Zn In Sea Water by Adsorptive Stripping Voltammetry (ASV) in the Presence of Calcon as complexing Agent, *Indo, J. Chem*, vol 12, pp 20-27 (2012).
6. H. Palar, *Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat*. Rineka Cipta. Jakarta 1994.
7. A. Sana and A. Asia, Voltammetry Determination Of Some Trace Elements In Tap Water Samples Of Jeddah Area In The Kingdom Of Saudi Arabia, *Journal of American Science*, pp. 102-103 (2010).
8. G.W. Bryan, in: A.P.M Lockwood (Ed). Some Aspects of Heavy Metal Tolerance in Aquatic Organism. Effects of pollutants on Aquatic Organisms. Cambridge University Press. Cambridge 1976. 431.
9. A.H. Pudjaatmaka dan T.Q. Meity, *Kamus Kimia*, Balai Pustaka , Jakarta, 356, (2004).
10. H. Rivai., *Asas Pemeriksaan Kimia*, Universitas Indonesia press, Jakarta.(1995)
11. NN. Voltammetri, *An Introduction in Theory Voltammetry*, Metrohm Ltd. CH -9100 Her, Sau Switzerland.

12. <http://www.epsilonweb.net/EC/manual/Techniques/Stripping/Stripping.html>
13. H. A. Strobel, and W. R. Heinemann, *Chemical Instrumentation, A systematic Approach*, 3rd-ed, John Willey and Sons, New York, 1989. pp. 1071-1139.
14. R. Jugade dan P. Joshi Arun, Highly Sensitive Adsorptive Stripping Voltammetric Method for The Ultra Trace Determination of Chromium(VI), *Anal. Sci.*, 22, 571 (2006).
15. R. Kalvoda, and M. Kopanica, *Adsorptif Stripping Voltammetry in Trace Analysis*, *Pure & Appl. Chem*, 61 (1): 97-112 (1989).
16. R. R. Burgess, M. P. Deutscher, *Methods in Enzymology Guide to protein Purificatio*, 2nd ed., Elsevier, pp. 50-56 (2009)
17. A. Babaei, E. Shams, and A. Samadzadeh, Simultaneous Determination of Copper, Bismuth and Lead by Adsorptive Stripping Voltammetry in the Presence of Thymolphalexone, *Anal. Sci.*, 22: 955-959 (2006).
18. Anonim, AOAC Guidelines for Single Laboratory, (Http://www.aoac.org/Official Methods/slv_guidelines.pdf). 19/12/2002, diakses 22/04/2012.



Lampiran 1 : Penentuan Kondisi Optimum

Tabel 6. Data Kondisi Optimum Variasi Konsentrasi Kalkon

No	Konsentrasi kalkon (mM)	Zn (nA)	Cu (nA)
1	0,3	21,24	4,89
2	0,4	31,99	15,04
3	0,5	46,81	18,57
4	0,6	54,56	25,71
5	0,7	45,91	17,25
6	0,8	31,93	12,29
7	0,9	22,29	7,27

Kondisi pengukuran: larutan standar Zn(II) 10 µg/L dan Cu(II) 10 µg/L; KCl 0,1 M; ; potensial akumulasi -1,3 V, waktu akumulasi 70 s; pH 6 dan potensial scan dari 0,1 V sampai -1,2 V.

Tabel 7. Data Kondisi Optimum Variasi pH

No	pH	Zn (nA)	Cu (nA)
1	3	19,75	4,22
2	4	24,83	6,67
3	5	29,33	14,71
4	6	48,7	18,39
5	7	57,88	26,09
6	8	46,39	11,00
7	9	37,19	8,4

Kondisi pengukuran : larutan standar Zn(II) 10 µg/L dan Cu(II) 10 µg/L; KCl 0,1 M; kalkon 0,6 mM; potensial akumulasi -1,3 V, waktu akumulasi 70 s dan potensial scan dari 0,1 V sampai -1,2 V.

Tabel 8. Data Kondisi Optimum Variasi Potensial Akumulasi

No	potensial akuulasi (-V)	Zn (nA)	Cu (nA)
1	1,1	20,25	1,85
2	1,2	42,45	11,36
3	1,3	55,03	18,73
4	1,4	54,53	7,37
5	1,5	47,44	5,93
6	1,6	22,00	2,63

Kondisi pengukuran : larutan standar Zn(II) 10 µg/L dan Cu(II) 10 µg/L; KCl 0,1 M; kalkon 0,6 mM; waktu akumulasi 70 detik, pH 7 dan potensial scan dari 0,1 V sampai -1.2 V.

Tabel 9. Data Kondisi Optimum Variasi Waktu Akumulasi

No	Waktu akumulasi (s)	Zn (nA)	Cu (nA)
1	30	15,98	7,0
2	40	21,95	9,2
3	50	26,98	15,59
4	60	38,76	17,81
5	70	59,36	22,58
6	80	43,01	19,57
7	90	37,77	8,67

Kondisi pengukuran : larutan standar Zn(II) 10 µg/L dan Cu(II) 10 µg/L; KCl 0,1 M; kalkon 0,6 mM; potensial akumulasi -1,3 V, pH 7 dan potensial scan dari 0,1 V sampai -1,2 V.



Lampiran 2. Perhitungan SDR dari larutan Standar Zn(II) 10 µg /L dan Cu(II) 10 µg/L

Pengulangan	Arus Puncak Zn (nA)	Arus Puncak Cu (nA)
1	36.49	21.51
2	34.48	21.87
3	32.41	18.44
4	37.06	20.62
5	38.74	20.93
6	38.72	21.94
Rata-rata	36.32	20,88
Standar Deviasi	2,485	1,306
SDR	6,84%	6,25%

Rumus yang digunakan :

$$\text{SDR} = \frac{S}{\bar{x}} \times 100 \%$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum(x - \bar{x})^2}{n-1}}$$

Keterangan : S = Standar deviasi/ simpangan baku

\bar{x} = nilai rata-rata

Contoh perhitungan:

$$S = \sqrt{\frac{8.5254}{6-1}} = 1,306$$

$$\text{SDR} = \frac{1,306}{20,885} \times 100 \% = 6,25 \%$$

Lampiran 3. Perhitungan % Perolehan Kembali Dengan Metoda Standar Adisi

No	Zn				Cu			
	A (µg/L)	B (µg/L)	C (µg/L)	Recovery (%)	A (µg/L)	B (µg/L)	C (µg/L)	
1	240,350	273,487	9,9	109	31,804	38,405	9,9	92,2
2	240,350	254,895	9,9	101,8	31,804	40,350	9,9	96,7
3	240,350	284,878	9,9	113,8	31,804	33,249	9,9	79,7
	Jumlah			324,6	Jumlah			268,6
	Rata-rata			108,2,	Rata-rata			89,5

Keterangan :
A = Konsentrasi sampel yang telah diketahui
B = Konsentrasi sampel yang diperoleh
C = Konsentrasi standar yang ditambahkan

Rumus :

$$\% \text{ perolehan kembali} = \frac{B}{A+C} \times 100 \%$$

Ket : B = Konsentrasi sampel setelah penambahan standar

A = Konsentrasi sampel

C = Konsentrasi standar yang ditambahkan

Contoh perhitungan % perolehan kembali :

$$\% \text{ perolehan kembali} = \frac{273487}{9,9+240,350} \times 100\% = 109,0\%$$

Lampiran 4. AOAC Guidelines for Single Laboratory Validation of Chemical Methods for Dietary Supplements and Botanicals

1. Perolehan kembali

Acceptable recovery is a function of the concentration and the purpose of the analysis. Some acceptable recovery requirements for individual assays are as follows:

Concentration	Recovery limits
100 %	98-101%
10 %	95-102%
1 %	92-105%
0.1 %	90-108%
0.01%	85-110%
10 ug/g (ppm)	80-115%
1 ug/g	75-120%
10 ug/kg (ppb)	70-125%

Concentration	Repeatability (RSD _r)
100 %	1 %
10 %	1.5%
1 %	2 %
0.1 %	3 %
0.01%	4 %
10 ug/g (ppm)	6 %
1 ug/g	8 %
10 ug/kg (ppb)	15 %

2. Standar Deviasi Relatif