



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 Pb(II), Cd (II) DAN Zn(II) SECARA SIMULTAN DENGAN VOLTAMMETRI STRIPPING ADSORPTIF (AdSV)**

**SKRIPSI**



**SILFIA RAHMADANI  
0810411009**

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

**OPTIMASI PENENTUAN Pb(II), Cd(II) DAN Zn(II) SECARA SIMULTAN  
DENGAN VOLTAMMETRI STRIPPING ADSORPTIF (AdSV)**

Oleh :

**SILFIA RAHMADANI**  
0810411009

Skripsi diajukan untuk memperoleh gelar Sarjana Sains  
pada Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Universitas Andalas

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

# بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

*'Apabila kamu diberi penghormatan dengan sesuatu penghormatan, maka balaslah penghormatan itu dengan yang lebih baik dari padanya, atau balaslah penghormatan itu (dengan yang serupa). Sesungguhnya Allah memperhitungkan segala sesuatu.'*

*(Q.S An-Nisaa : 86)*

*Segala puji bagi Allah SWT yang telah memberikan rahmat dan karunianya sehingga sil dapat menyelesaikan sebuah karya kecil yang amat berarti buat sil dengan membutuhkan usaha dan kerja keras untuk dapat menyelesaikannya,,, Salawat beserta salam tak bosan-bosannya sil kirimkan kepada Nabi Muhammad SAW,,, dimana berkat beliau lah ilmu pengetahuan dan teknologi berkembang pesat yang dapat dirasakan semua umat manusia diseluruh dunia.....*

*Terimakasih yang sebesar-besarnya sil ucapkan kepada kedua orang tua sil,,, amak(Murniati), ayah (Ali Munir) yang telah memberikan dukungan dan semangat yang tiada henti, kasih sayang kalian kepada sil tidak akan pernah bisa terbalas oleh isil walaupun seluruh langit dan bumi seisinya sebagai balasannya,,,hanya sebuah karya kecil ini yang mampu sil persembahkan untuk saat ini,,,buat adek-adek (yuni, irvan, dian) harus rajin belajar semoga dapat melanjutkan pendidikan yang lebih tinggi.....buat orang tua kita bangga memiliki anak seperti kita...*

*Terimakasih buat pembimbing sil (Bapak Prof. Dr. Hamzar Suyani, M.Sc dan ibu Dra. Deswati, MS) terimakasih sudah dengan sabar membimbing sil, membantu sil menyelesaikan karya kecil sil ini...., mudah2an semw kebaikan kalian dibalas oleh Allah SWT. Terima kasih buat buk Nofrida, S.Sos "ante ida" yang telah banyak membantu sil selama penelitian makasih y ante telah merepotkan, kemudian terimakasih buat bang Hilfi Pardi, S.Si yang telah mngjarkan memakai alat voltammeter..*

*Selanjutnya terimakasih sil ucapkan kepada staf pengajar Jurusan Kimia UNAND, terimakasih atas segala ilmu yang telah Bapak dan Ibu berikan, semoga ilmu yang*

*diberikan menjadi bekal bagi sil dibari selanjutnya,,kemudian kepada seluruh analis Laboratorium jurusan Kimia atas segala bantuan dan kerjasamanya.*

*Terimakasih sil ucapkan kepada rekan kerja Yulia Natilova, kak Citra Bubatika, S.Si, Elisa Marlina..., atas segala bantuan, kerjasamanya sehingga kita bias melewati penelitian bersama dalam senang, sedih dan kesal bersama,,hehehe...akhirny kita bisa selesai juga...hehehehe..*

*Buat teman2...sahabat sil,,terimakasih atas semangat dan motivasinya... Yuli Afrida Yanti "Uti"(moga cepat nyusul wisuda,,jangan seringan OL ntar g' selesai tu skripsi), Aelita yang katanya indah sekali( smagt2..kamu pasti bisa,,krjain penelitiannya lg,,jangan plkam terus...ntar skripsinya plkam juga...hehehehe), Yani Mareçisa "yayan"(allahmadulillah akhirnya kita bisa slesai bersama,,hehehe,,), Elfi Rahmi "ee"(agak dikurangi marah2nya dikit,,ingat udh gede...), Hoti Wita Sari "wita"(cepat krjain penelitiannya biar cepat selesai juga), Yulia Delfahedah "edah"(moga bakterinya gendut2,,hehehe), yuncék yang namanya panjang sekali (jangan maen game terus,,ntar marah lo bakterinya,,), Riri ramika, Nila sari, Lola Kumala sari, dan Dwi Kumala Sari.*

*Buat Kocik Itoe Rezki Wahyuni terimakasih atas bantuannya ,,hehehe,,(rajin-rajin yo diak,,jan bamain jo lai,,lah smster 5 kini mah...moga cepat wisuda,,)*

*Terakhir, kepada seluruh keluarga besar d'ChaOs (Angkatan '08) terimakasih telah berbagi semangat, kesulitan dan kerjasamanya selama ini,,semangat buat teman2 smua,,jangat mudah menyerah,,*


*"Kehidupan ibarat lautan yang luas dan manusia bagaikan nahkoda kapal yang sedang berlayar mengarungi samudera untuk sampai pada tujuan akhir, rela tarombang-ambing, berbagai rintangan dalam perjalanan akan selalu menghadang, ombak kehidupan akan selalu menerjang"*

## LEMBAR PENGESAHAN

Optimasi Penentuan Timbal(II), Kadmium(II) dan Seng(II) Dengan Simultan Secara Voltammetri Stipping Adsorptif (AdSV). Skripsi Sarjana Kimia oleh Silfia Rahmadani (0810411009), sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Sains (S1) pada Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Andalas, Padang.

Disetujui Oleh :

Pembimbing I



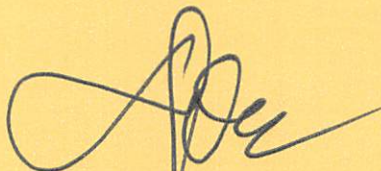
Prof. Dr. Hamzar Suyani, MSc  
NIP. 19491024197602100

Pembimbing II



Deswati, MS  
NIP. 196012091988022002

Mengetahui,  
Ketua Jurusan Kimia



Dr. Adlis Santoni  
NIP. 196212031988111002

## ABSTRAK

### OPTIMASI PENENTUAN Pb(II), Cd(II), DAN Zn(II) SECARA SIMULTAN DENGAN VOLTAMMETRI STRIPPING ADSORPTIF (AdSV)

Oleh

Silfia Rahmadani (0810411009)

Sarjana Sain (SSi) dalam bidang Kimia Fakultas MIPA Universitas Andalas

Dibimbing oleh Prof. Dr. Hamzar Suyani, M. Sc dan Dra. Deswati, M. S

Optimasi penentuan Pb(II), Cd(II), dan Zn(II) secara simultan dengan voltammetri stripping adsorptif (AdSV) telah dilakukan. Penelitian ini dilakukan dengan tujuan untuk menentukan kondisi optimum Pb(II), Cd(II), dan Zn(II) secara simultan meliputi beberapa parameter yaitu variasi pH larutan, konsentrasi kalkon, potensial akumulasi dan waktu akumulasi, dan Pada penelitian ini diperoleh kondisi optimum pH 7, konsentrasi kalkon 0,6 mM, potensial akumulasi -1,4 V, waktu akumulasi 100 detik. Selain itu, untuk melihat ketelitian metoda dilakukan penentuan Standar Deviasi Relatif (SDR). Hasil SDR yang didapatkan adalah 6,58% Pb(II), 4,98% Cd(II), dan 2,78% Zn(II). Berdasarkan hasil SDR yang diperoleh metoda ini memiliki ketelitian yang cukup tinggi. Metoda ini diaplikasikan untuk penentuan Pb(II), Cd(II) dan Zn(II) secara langsung pada air laut Muaro Padang dan air sungai Lubuk Minturun. Dimana diperoleh konsentrasi Pb(II) 16,090  $\mu\text{g/L}$ , Cd(II) 1,149  $\mu\text{g/L}$  dan Zn(II) 133,259  $\mu\text{g/L}$  untuk sampel air Muaro Padang, sedangkan pada air sungai Lubuk Minturun Pb(II) 3,064  $\mu\text{g/L}$ , Zn(II) 16,262  $\mu\text{g/L}$ . Hasil perolehan kembali yang didapatkan untuk tiga logam yaitu 96,50% untuk Pb(II), 107,3 Cd(II), dan 96,55% Zn(II). Berdasarkan hasil perolehan kembali maka dapat disimpulkan metoda ini memiliki ketepatan yang tinggi menurut standar AOAC 75-120%.

*Kata kunci: Pb(II), Cd(II), Zn(II), Simultan, Voltammetri Stripping Adsorptif.*

## **ABSTRACT**

### **Optimization of Determination Pb(II), Cd(II), and Zn(II) Simultaneously by Adsorptive Stripping Voltammetry (AdSV)**

By :

Silfia Rahmadani

Advised by Prof. Dr. Hamzar Suyani, M. Sc and Dra. Deswati, M.S

Optimization of determination Pb(II), Cd(II), and Zn(II) simultaneously by adsorptive stripping voltammetry been done. This study aim to determine the optimum conditions of Pb(II), Cd(II), and Zn(II) simultaneously with some parameters: pH, calcon concentration, accumulation potential, accumulation time. This study were obtained under optimum conditions: pH 7, calcon concentration 0.6 mM, accumulation potential -1.4 V, accumulation time 100 s. In addition, to see the precision of the determination method performed Relative Standard Deviation (SDR). SDR is obtained from this method was 6.58% Pb(II), 4.98% Cd(II), and 2.78% Zn. SDR results obtained by this method has a high enough precision. This method has been applied to determined Pb (II), Cd(II), and Zn(II) directly for samples of sea water Muaro Padang and river water Lubuk Minturun. Where the concentration is obtained Pb(II) 16.090  $\mu\text{g/L}$ , Cd(II) 1.149  $\mu\text{g/L}$ , Zn(II) 133.259  $\mu\text{g/L}$  to sea water Muaro Padang, while the river water Lubuk Minturun was Pb(II) 3.064  $\mu\text{g/L}$ , Zn(II) 16.262  $\mu\text{g/L}$ . Recovery of value that has been obtained is 96.50% for Pb(II), 107.3% for Cd(II) and 96.55% for Zn(II). Based on recovery, it can be conclude that this methode has high accuracy by AOAC method 75%-120%.

**Keywords:** Pb(II), Cd(II), Zn(II), Simultant, Adsorptive Stripping Voltammetry.

## KATA PENGANTAR

Segala puji bagi Allah SWT yang telah melimpahkan segala rahmat dan hidayah-Nya sehingga dengan kerja keras penulis dapat menyelesaikan penelitian dan penyusunan skripsi yang berjudul **“Optimasi Penentuan Pb(II), Cd(II) dan Zn(II) Dengan Simultan Secara Voltametri Stripping Adsorptif (AdSV)”**. Penyusunan skripsi ini merupakan syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Sains (Strata 1) pada Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Andalas.

Dalam pelaksanaan penelitian dan penyusunan skripsi ini penulis banyak mendapatkan masukan, bantuan, dan bimbingan dari berbagai pihak yang sangat bermanfaat baik secara langsung maupun tidak langsung. Oleh karena itu, pada kesempatan ini penulis ingin menyampaikan terima kasih kepada Bapak Prof. Dr. Hamzar Suyani, M.Sc dan Ibu Deswati, M.S sebagai dosen pembimbing yang telah membimbing penulis. Selanjutnya penulis juga mengucapkan terima kasih kepada:

1. Kedua orang tua yang telah memberikan dukungan yang tiada batasnya baik moril maupun materil.
2. Bapak Dr. Adlis Antoni sebagai Ketua Jurusan Kimia dan Bapak Dr. Mai Efdi sebagai koordinator Pendidikan Jurusan Kimia FMIPA UNAND.
3. Bapak Prof. Dr. Syukri Arief, M. Eng sebagai Pembimbing Akademik yang telah memberikan bimbingan, arahan, serta dukungan selama penulis menempuh pendidikan di Jurusan Kimia FMIPA UNAND.
4. Bapak-bapak dan ibu-ibu dosen jurusan kimia yang telah memberikan ilmu dan pengetahuan bagi penulis.
5. Keluarga besar d'Cha0s (angkatan 2008) dan semua pihak-pihak yang tidak bias penulis sebutkan satu persatu yang telah memberikan dukungan.



Demikianlah skripsi ini disusun dan semoga dapat berguna dan memberikan kontribusi dalam perkembangan IPTEK, terutama dalam penentuan kadar senyawa logam Pb, Cd dan Zn di wilayah perairan.

Padang, Agustus 2012

Penulis

## DAFTAR ISI

### LEMBAR PENGESAHAN

### ABSTRAK

KATA PENGANTAR..... viii

DAFTAR ISI..... x

DAFTAR GAMBAR.....xii

DAFTAR TABEL.....xiii

DAFTAR LAMPIRAN..... xiv

### I. PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang..... 1

1.2 Perumusan Masalah.....2

1.3 Tujuan Penelitian.....3

1.4 Manfaat Penelitian.....3

### II. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Logam Berat .....4

2.2 Seng (Zn) .....4

2.3 Timbal (Pb).....5

2.4 Kadmium (Cd).....6

2.5 Kalkon.....6

2.6 Voltammetri.....7

2.7 Voltametri Stripping Adsorptif (AdSV) .....7

2.8 Elektrolit Pendukung .....9

2.9 Elektroda Tetes Merkuri Gantung .....9

### III. METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Waktu dan Tempat penelitian..... 11

3.2 Alat dan Bahan..... 11

3.3 Persiapan Sampel..... 11

3.4 Pembuatan Reagen

3.4.1 Pembuatan Larutan KCl 0,1 M..... 11

3.4.2 Pembuatan Larutan Kalkon 1 mM..... 11

3.4.3 Pembuatan Larutan Standar Campuran Pb, Cd dan Zn.....	12
3.4.4 Pembuatan Larutan Standar Kalkon.....	12
3.4.5 Pembuatan Buffer Asetat.....	12
3.4.6 Pembuatan Buffer Amoniak .....	12
<b>3.5 Prosedur Kerja</b>	
3.5.1 Penentuan Kondisi Optimum Variasi Dengan pH.....	13
3.5.2 Penentuan Kondisi Optimum Dengan Variasi Konsentrasi Kalkon.....	13
3.5.3 Penentuan Kondisi Optimum Dengan Variasi Potensial Akumulasi...	14
3.5.4 Penentuan Kondisi Optimum Dengan Variasi Waktu Akumulasi.....	14
3.5.5 Penentuan Standar Deviasi Relatif.....	14
3.5.6 Pengukuran Sampel.....	15
3.5.7 Penentuan Perolehan Kembali.....	15
<b>IV. HASIL DAN DISKUSI</b>	
4.1 Kondisi Optimum Pengukuran.....	17
4.1.1. Variasi pH.....	17
4.1.2. Variasi Konsentrasi Kalkon.....	18
4.1.3. Variasi Potensial Akumulasi.....	19
4.1.4. Variasi Waktu Akumulasi.....	20
4.2. Standar Deviasi Relatif (SDR).....	21
4.3 Aplikasi pada Sampel.....	22
4.4 Penentuan Perolehan Kembali.....	26
<b>V. KESIMPULAN DAN SARAN</b>	
5.1 Kesimpulan .....	28
5.2 Saran.....	28
<b>DAFTAR PUSTAKA.....</b>	<b>29</b>
<b>LAMPIRAN.....</b>	<b>31</b>

## DAFTAR GAMBAR

Gambar 1. Struktur kalkon.....	7
Gambar 2. Tahap akumulasi dan stripping pada penentuan ion logam ( $M^{n+}$ ) menggunakan Voltametri Stripping Adsorptif dengan penambahan ligan chelat (L).....	8
Gambar 3. Kurva hubungan variasi pH dengan arus puncak ( $I_p$ ) .....	17
Gambar 4. Kurva hubungan konsentrasi kalkon(mM) dengan arus puncak( $I_p$ )....	18
Gambar 5. Kurva hubungan potensial akumulasi (-V) Vs Arus Puncak ( $I_p$ ).....	19
Gambar 6. Kurva hubungan waktu akumulasi (detik) dengan arus puncak( $I_p$ )....	21
Gambar 7. Voltamogram sampel air sungai Lubuk Minturun dan Air Muaro Padang.....	23
Gambar 8. Kurva kalibrasi pengukuran sampel air sungai Lubuk Minturun dengan menggunakan metoda standar adisi.....	24
Gambar 9. Kurva kalibrasi pengukuran sampel air Muaro Padang dengan menggunakan metoda standar adisi.....	25

## DAFTAR TABEL

Tabel 1. Perbandingan volume asam asetat dan amonium asetat.....	12
Tabel 2. Perbandingan volume amoniak dan amonium asetat.....	13
Tabel 3. Set alat penentuan Pb(II), Cd(II) dan Zn(II) pada sampel secara AdSV .	15
Tabel 4. Hasil pengukuran larutan standar Pb(II) 50 µg/L, Cd(II) 50 µg/L, dan Zn(II) 10 µg/L .....	22
Tabel 5. Hasil pengukuran kandungan logam Pb(II), Cd(II), dan Zn(II) pada air sungai lubuk minturun dan air muara padang.....	25
Tabel 6. Data perolehan kembali Pb(II), dan Zn(II) dengan Metoda AdSV .....	27
Tabel 7. Kondisi Optimum Variasi pH.....	31
Tabel 8. Kondisi Optimum Variasi Konsentrasi Kalkon.....	31
Tabel 9. Kondisi Optimum Variasi Potensial Akumulasi.....	32
Tabel 10. Kondisi Optimum Variasi Waktu Akumulasi.....	32

## DAFTAR LAMPIRAN

<b>Lampiran 1. Penentuan Variasi Kondisi Optimum.....</b>	<b>31</b>
<b>Lampiran 2. Perhitungan Standar Deviasi Relatif (SDR) dari campuran larutan standar Pb(II) 50 µg/L, Cd(II) 50 µg/L, dan Zn(II) 10 µg/L....</b>	<b>33</b>
<b>Lampiran 3. Perhitungan % Perolehan Kembali Dengan Metoda Standar Adisi... .</b>	<b>34</b>
<b>Lampiran 4. AOAC Guidelines for Single Laboratory Validation of Chemical Methods for Dietary Supplements and Botanicals.....</b>	<b>35</b>

# I. PENDAHULUAN

## 1.1 Latar Belakang

Pembuangan limbah industri dan pembuangan limbah rumah tangga, secara langsung atau tidak langsung ke perairan, menyebabkan perairan menjadi tercemar<sup>1</sup>. Konsentrasi logam yang tinggi berpotensi sebagai racun, oleh sebab itu, pengembangan metoda, selektif sensitif, cepat, sederhana, dan akurat diperlukan untuk penentuan logam dalam berbagai bentuk di lingkungan<sup>2</sup>.

Metoda yang ada untuk analisis logam-logam diantaranya, seperti *flame atomic absorption spectrometry* (FAAS), *electrothermal atomic absorption spectrometry* (ETAAS), *voltametri stripping adsorptif* (AdSV), *inductively coupled plasma-optical emission spectrometry* (ICP-OES), dan *inductively coupled plasma-mass spectrometry* (ICP-MS)<sup>2</sup>. Namun metoda tersebut tidak dapat menentukan spesies ion logam dan tidak dapat menentukan kadar ion-ion logam yang sangat kecil pada air laut yang berkisar  $10^{-5}$ - $10^{-2}$  mg/L, sementara matrik sampel cukup tinggi. Voltametri stripping adsorptif (AdSV) terbukti menjadi salah satu teknik elektroanalisa yang sensitif, dapat menentukan spesies ion logam dengan batas deteksi ion logam  $10^{-6}$  M sampai  $10^{-12}$  M.

Voltametri dipilih sebagai alternatif metoda analisis logam karena memiliki banyak kelebihan antara lain: kadar garam yang tinggi dalam air laut tidak mengganggu dalam analisis, memiliki sensitivitas yang tinggi, limit deteksi rendah, selektif, preparasi sampel yang mudah, analisis cepat dan tepat dibanding teknik instrument lainnya<sup>4</sup>. Selain itu, tahap prekonsentrasi dari metoda AdSV lebih singkat dibanding metoda lain yang umumnya kurang dari satu menit<sup>5</sup>. Voltametri stripping merupakan metoda yang sangat sensitif dan dapat digunakan untuk menganalisis spesies dalam larutan dalam konsentrasi yang sangat kecil sehingga mencapai konsentrasi sub- $\mu\text{g/L}$ . Selain itu menggunakan teknik voltametri dapat menganalisa sampel sampai konsentrasi  $\mu\text{g/L}$  atau  $\text{ng/L}$ <sup>6</sup>.

Penggunaan teknik Voltametri Stripping Adsorptif telah dilaporkan untuk penentuan logam Pb(II), Cd(II), Cu(II) dan Zn(II) dengan menggunakan kalkon sebagai pengomplek, KCl 0,1 M sebagai elektrolit pendukung didapatkan

pH optimum untuk logam Pb(II), Cd(II) dan Zn(II) adalah 7,0 dan pH 6,0 untuk Cu(II), potensial akumulasi -0,5V untuk logam Cu(II) dan Pb(II), sedangkan untuk logam Cd(II) dan Zn(II) adalah -0,6 V. Konsentrasi kalkon untuk Cd(II) 0,5 mM, Cu(II) 0,3 mM sedangkan untuk Pb(II) dan Zn(II) 0,7 mM. waktu akumulasi untuk Cd(II) 70 s, untuk Cu(II) dan Pb(II) 90 s sedangkan untuk Zn(II) 50 s<sup>7</sup>.

Optimasi Penentuan Pb(II) dan Cd(II) secara simultan dengan Voltametri Stripping Adsorptif telah dilakukan diperoleh kondisi optimum untuk beberapa parameter antara lain: variasi elektrolit yang optimum adalah KCl dengan konsentrasi 0,12 M; potensial akumulasi -0,7 V; waktu akumulasi 80 s; konsentrasi kalkon 0,1 mM dan pH larutan 7. Hasil penentuan standar deviasi relatif yang diperoleh adalah 2,9 % untuk logam Pb(II) dan 1,46 % untuk logam Cd(II)<sup>8</sup>.

Berdasarkan latar belakang yang telah diuraikan diatas, maka dilakukan penelitian Optimasi Penentuan Pb(II), Cd(II) dan Zn(II) Secara Simultan Dengan Voltametri Stripping Adsorptif(AdSV). Parameter-parameter yang dilakukan yaitu; Variasi pH larutan, variasi konsentrasi kalkon, variasi potensial akumulasi, variasi waktu akumulasi. Untuk menentukan ketelitian dan ketepatan metoda ditentukan Standar Deviasi Relatif dan Perolehan kembali.

## 1.2 Perumusan Masalah

Logam Pb(II), Cd(II) dan Zn(II) termasuk 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. Metoda yang ada untuk analisa ion-ion logam diataranya metoda *flame atomic absorption spectrometry* (FAAS), *inductively coupled plasma-optical emission spectrometry* (ICP-OES). Namun kedua metoda tersebut membutuhkan biaya yang mahal dan kurang praktis.

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). Dari hasil penelitian sebelumnya telah dilaporkan penentuan Cd(II), Cu(II), Pb(II) dan



Zn(II) secara Voltametri Stripping Adsorptif dengan kalkon sebagai pengomplek didapatkan pH optimum untuk Pb(II), Cd(II) dan Zn(II) adalah 7, potensial akumulasi -0,5V untuk logam Cu(II) dan Pb(II), sedangkan untuk logam Cd(II) dan Zn(II) adalah -0,6 V. Maka dilakukan Optimasi Penentuan Pb(II), Cd(II) dan Zn(II) Secara Simultan Dengan Voltametri Stripping Adsorptif, berapakah pH larutan optimum, konsentrasi kalkon optimum, Potensial Akumulasi optimum, Waktu Akumulasi optimum, nilai Standar Deviasi Relatif (SDR) dan perolehan kembali dari penentuan Pb(II), Cd(II) dan Zn(II) secara simultan dengan Voltametri Stripping Adsorptif ?. Metoda diaplikasikan ke sampel air sungai Lubuk Minturun dan air laut Muaro Padang dan ditentukan berapakah kandungan logam Pb(II), Cd(II) dan Zn (II) pada sampel air sungai Lubuk Minturun dan air laut Muaro Padang?

### **1.3 Tujuan Penelitian**

Penelitian ini bertujuan untuk menentukan kondisi optimum secara serentak dalam penentuan Pb(II), Cd(II), dan Zn(II) dengan metoda voltametri stripping adsorptif. Dalam penelitian ini digunakan beberapa parameter dalam penentuan kondisi optimumnya, yaitu variasi potensial akumulasi, variasi waktu akumulasi, variasi konsentrasi kalkon, variasi pH terhadap kondisi optimum pengukuran, menentukan standar deviasi relatif dan menentukan perolehan kembali. Menentukan kandungan logam Pb(II), Cd(II) dan Zn(II) dalam air sungai Lubuk Minturun dan air laut Muaro Padang.

### **1.4 Manfaat Penelitian**

Dari hasil penelitian ini diharapkan dapat melengkapi informasi dasar dalam penentuan serentak timbal(II), kadmium(II), dan seng(II) secara voltametri stripping adsorptif, sehingga dapat bermanfaat bagi masyarakat, pemerintah dan berbagai industri yang menggunakan metoda ini nantinya. Kemudian dapat diaplikasikan untuk sampel air laut dan sampel lainnya.

## II. TINJAUAN PUSTAKA

### 2.1 Logam Berat

Logam adalah unsur yang dapat diperoleh dari lautan, erosi batuan tambang dan vulkanis. Proses alam seperti perubahan siklus alami mengakibatkan batu-batuan dan gunung berapi memberikan kontribusi yang sangat besar ke lingkungan. Selain itu masuknya logam berat juga berasal dari aktivitas manusia, seperti pertambangan minyak, emas dan batu bara, pembangkit tenaga listrik, pestisida, keramik, peleburan logam dan pabrik pupuk serta kegiatan industri lainnya<sup>9</sup>.

Logam berat adalah unsur yang memiliki berat jenis lebih besar dari 4 atau 5 dengan nomor atom 22-34 dan 40-52, serta unsur lantanida dan aktinida, serta memiliki pengaruh spesifik biokimiawi di dalam hewan dan tumbuhan. Beberapa logam berat yang berbahaya dan sering mencemari lingkungan terutama adalah merkuri (Hg), timbal (Pb), arsen (As), kadmium (Cd), krom (Cr), dan nikel (Ni). Di alam logam sangat jarang ditemukan dalam elemen tunggal, biasanya dalam bentuk persenyawaan dengan unsur lain. Kriteria baku mutu air laut untuk biota laut oleh pencemaran logam berat menurut Keputusan Menteri Lingkungan Hidup No 51 Tahun 2004 adalah kadmium 0,001 mg/L, timbal 0,008 mg/L<sup>9</sup>.

Kelarutan dari unsur-unsur logam dan logam berat dalam badan perairan dikontrol oleh derajat keasaman air, jenis, konsentrasi logam dan khelat serta keadaan komponen mineral teroksidasi dan sistem yang berlingkungan redoks. Logam-logam di perairan akan bereaksi dengan ligan-ligan. Ligan ini biasanya mempunyai konsentrasi yang lebih tinggi dibandingkan konsentrasi logam. Sehingga biasanya terjadi kompetisi diantara ligan-ligan tersebut untuk membentuk senyawa kompleks. Sementara untuk logam-logam seperti Pb(II), Zn(II), Cd(II) dan Hg(II), mempunyai kemampuan untuk membentuk kompleks sendiri. Logam-logam tersebut akan mudah membentuk kompleks dengan ion-ion klorida dan atau sulfat, pada konsentrasi yang sama dengan yang ada di air laut<sup>10</sup>.

### 2.2 Seng (Zn)

Seng adalah logam berwarna putih-kebiruan, mudah ditempa, melebur pada suhu 410°C dan mendidih pada suhu 906°C. Dalam keadaan logam murni larut dengan

perlahan dalam asam dan basa, adanya ketidak murnian atau terhubung dengan platina atau tembaga yang diproduksi oleh penambahan beberapa tetes larutan garam dari logam seng. Asam nitrat pekat memberikan sedikit pengaruh terhadap seng karena daya larut yang rendah dari seng nitrat<sup>11</sup>.

Seng (Zn) adalah komponen alam yang terdapat di kerak bumi. Seng adalah logam yang memiliki karakteristik cukup reaktif, berwarna putih-kebiruan, pudar bila terkena uap udara, dan bila dibakar menghasilkan api hijau terang. Seng dapat bereaksi dengan asam, basa dan senyawa non logam. Seng di alam tidak berada dalam keadaan bebas, tetapi dalam bentuk terikat dengan unsur lain berupa mineral. Mineral yang mengandung seng di alam bebas antara lain kalaminit, franklinite, smithsonite, willenit, dan zinkit. Sumber Pencemaran seng ke dalam lingkungan berasal dari penggunaan pupuk kimia yang mengandung logam seng, buangan limbah rumah tangga yang mengandung logam seng seperti korosi pipa-pipa air dan deterjen<sup>12</sup>.

### **2.3 Timbal (Pb)**

Timbal berwarna abu-abu kebiruan, dengan massa jenis yaitu 11,34 g/mL. Timbal mudah larut dalam asam nitrat pekat (8 M) dan terbentuk nitrogen oksida. Timbal direaksikan dengan asam nitrat pekat terbentuk lapisan pelindung berupa timbal nitrat pada permukaan logam, yang mencegah pelarutan lebih lanjut. Asam klorida encer atau asam sulfat encer memberikan sedikit pengaruh karena terbentuknya timbal klorida atau timbal sulfat yang tidak larut pada permukaan logam<sup>13</sup>.

Pb dan persenyawaannya dapat berada di badan perairan dalam bentuk terlarut dan tersuspensi, baik secara alamiah maupun sebagai dampak aktivitas manusia. Secara alami Pb masuk ke perairan melalui pengkristalan di udara dengan bantuan air hujan, juga proses korosifikasi batuan mineral akibat hempasan gelombang dan angin. Sebagai dampak aktivitas manusia, Pb masuk ke perairan melalui buangan limbah industri dan pertambangan. Badan perairan yang telah tercemar senyawa atau ion Pb sehingga konsentrasinya melebihi konsentrasi yang semestinya dapat mengakibatkan kematian bagi biota perairan<sup>14</sup>.

Timbal dalam bentuk ion logam/kation ( $\text{Pb}^{2+}$  atau  $\text{Pb(II)}$ ) dapat bereaksi dengan suatu anion atau molekul netral membentuk suatu senyawa kompleks. Ion logam di dalam kompleks disebut atom pusat sedangkan kelompok yang terikat pada atom pusat disebut ligan. Reaksi pembentukan kompleks dapat dianggap sebagai reaksi asam basa Lewis, dalam hal ini ion logam bertindak sebagai asam Lewis yang menerima donor pasangan elektron dari ligan. Timbal ditemukan di alam sebagai galena sulfida ( $\text{PbS}$ ), sumber minorlainnya antara lain anglesit ( $\text{PbSO}_4$ ) yang tidak larut dalam air, serusit ( $\text{PbCO}_3$ ) juga tidak larut dalam air, dan timbal monoksida ( $\text{PbO}$ ).

#### 2.4 Kadmium (Cd)

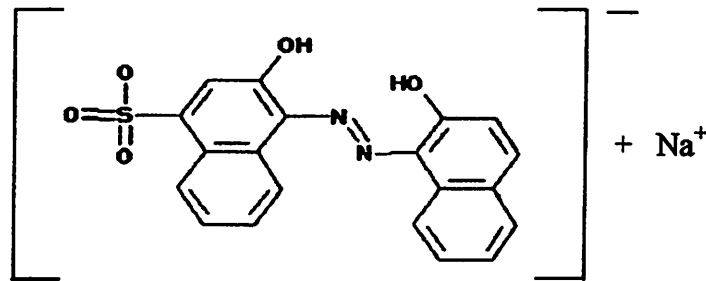
Cadmium dengan massa atom 112,40 g/mol merupakan logam putih keperakan yang dapat ditempa dan liat serta dapat melebur pada suhu  $321^\circ\text{C}$ <sup>13</sup>. Kadmium (Cd) terdapat dalam jumlah yang sangat sedikit dan bersifat tidak larut dalam air. Cd dan bermacam bentuk persenyawaannya dapat masuk ke lingkungan perairan sebagai efek samping dari aktivitas manusia. Cd dalam konsentrasi berlebih dapat membawa sifat racun yang merugikan semua organisme hidup, bahkan berbahaya untuk manusia<sup>14</sup>.

Kadmium adalah logam toksik yang umumnya ditemukan dalam pekerjaan-pekerjaan industri, logam kadmium digunakan secara intensif dalam proses pembuatan baterai dan *electroplating*. Kadmium juga ditemukan dalam industri cat dan pigmen. Kadmium sulfida digunakan sebagai pigmen kuning, kadmium selenida digunakan sebagai pigmen merah. Bagi manusia, Cd sebenarnya merupakan logam asing. Tubuh sama sekali tidak memerlukannya dalam proses metabolisme<sup>15</sup>.

#### 2.5 Kalkon

Kalkon mempunyai rumus molekul  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{NaO}_5\text{S}$  dengan nama IUPAC *2-hidroxy-1-(2-hidroxy-1-naphtylazo)-naphtalene-4-sulfonic acid sodium salt*, dengan massa molekul relatif 416,39 g/mol<sup>16</sup>. Kalkon berfungsi sebagai ligan yang dapat membentuk senyawa kompleks dengan atom pusat. Kalkon merupakan ligan khelat karena ia dapat menyumbangkan lebih dari satu pasangan elektron

sunyi. Ikatan yang terbentuk antara ion logam dengan kalkon adalah ikatan kompleks khelat. Gambar 1 memperlihatkan bentuk struktur kalkon.



Gambar 1. Struktur Kalkon

## 2.6 Voltammetri

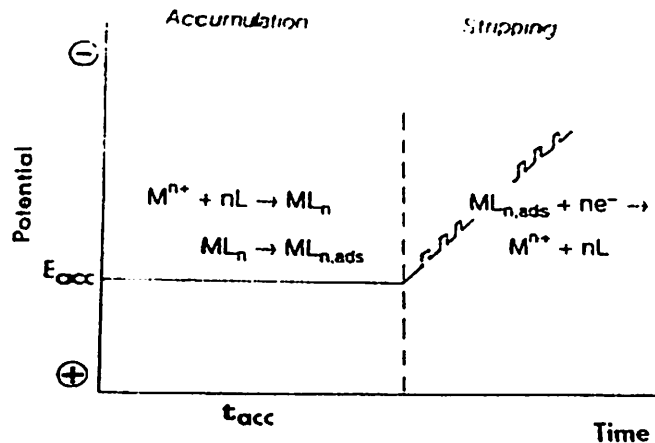
Voltammetri adalah suatu teknik analisis elektrokimia. Teknik voltametri juga digunakan untuk analisis oksidasi anion atau reduksi anion, analisis senyawa organik, dan untuk analisa logam dengan bilangan oksidasi yang berbeda. Teknik voltammetri membutuhkan analisis khusus dalam elektrokimia dan tidak boleh untuk analisis logam golongan pertama dan golongan kedua. Metoda analisis yang tepat untuk analisis voltammetri adalah metoda standar adisi, metoda ini memberikan untuk mengganti pengaruh matrik dari sampel<sup>7</sup>.

Voltammetri merupakan pengukuran dari hubungan arus dengan potensial dalam sel elektrokimia. Voltammetri secara rutin digunakan untuk analisis sampel pada tingkat mg/L dan dalam beberapa hal, dapat digunakan untuk deteksi analit pada tingkat  $\mu\text{g/L}$  atau ng/L. Kebanyakan analisis dilaksanakan dalam sel elektrokimia konvensional menggunakan sampel makro. Aplikasi lain yang penting dari voltammetri adalah penentuan konstanta kesetimbangan untuk reaksi larutan yang digabungkan suatu reaksi redoks yang terjadi pada elektroda. Adanya reaksi dari larutan mengurangi pengaruh dari perpindahan elektron kearah potensial yang lebih negatif atau kearah potensial positif.

## 2.7 Voltammetri Stripping Adsorptif (AdSV)

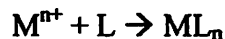
Analisa stripping adsorptif mempunyai ruang lingkup yang sangat luas untuk pengukuran stripping mengarah ke jumlah konsentrasi yang sangat kecil. Secara relatif cara baru ini melibatkan bentuk, jumlah adsorpsi dan reduksi dari kompleks

permukaan aktif logam runtu. Disamping logam runtu, voltametri stripping adsorptif memperlihatkan yang sangat sesuai untuk pengukuran senyawa organik yang memperlihatkan sifat permukaan aktif<sup>17</sup>.



Gambar 2. Tahap akumulasi dan stripping pada penentuan ion logam ( $M^{n+}$ ) menggunakan Voltametri Stripping Adsorptif dengan penambahan ligan khelat (L).

Berdasarkan Gambar 2, pada tahap akumulasi terjadi pembentukan senyawa kompleks antara ion logam dengan ligan<sup>7</sup>.



Selanjutnya kompleks yang terbentuk akan teradsorpsi atau terakumulasi pada permukaan elektroda sesuai dengan waktu yang telah diatur (waktu deposisi atau waktu akumulasi). Tahap ini disebut dengan prekonsentrasi<sup>7</sup>.



Jika waktu akumulasi cukup, maka cukup banyak analit akan terdeposisi pada permukaan elektroda. Sedangkan pada saat stripping, kompleks yang terdeposisi pada permukaan elektroda akan terlepas dan ion logam akan terduksi akibat adanya potensial secara cepat<sup>7</sup>.



Dalam voltametri stripping adsorptif tahap pengendapan terjadi tanpa elektrolisis. Sebagai gantinya, analit terserap ke permukaan elektroda. Selama

pengendapan di elektroda, potensial meningkat dengan adanya adsorpsi<sup>7</sup>. Voltametri stripping merupakan metoda yang sangat sensitif dan dapat digunakan untuk menganalisa spesies dalam larutan dalam konsentrasi yang sangat kecil sehingga mencapai konsentrasi sub- $\mu\text{g/L}$ .

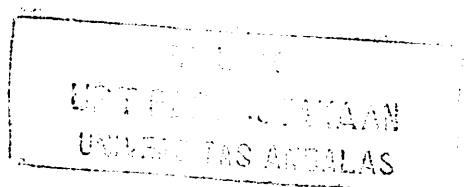
## 2.8 Elektrolit Pendukung

Elektrolit pendukung dibutuhkan dalam eksperimen potensial terkontrol untuk mengurangi resistensi dari larutan, untuk menghilangkan efek elektromigrasi, dan untuk mempertahankan kekuatan ionik agar konstan. Elektrolit pendukung inert dapat berupa garam anorganik, asam mineral, atau buffer. Sementara kalium klorida atau nitrat, amonium klorida, natrium hidroksida, atau asam klorida secara luas digunakan ketika menggunakan air sebagai pelarut, garam tetraalkilammonium sering digunakan dalam media organik. Buffer (seperti asetat, fosfat, atau sitrat) digunakan jika penentuan pH merupakan parameter yang penting. Komposisi elektrolit dapat mempengaruhi selektivitas pengukuran voltametri<sup>18</sup>.

Batasan perpindahan yang dicapai oleh penyaringan elektroda menggunakan elektrolit pendukung, maksudnya ion yang ada dalam larutan tersebut tidak dibebaskan pada elektroda dalam kondisi percobaan. Elektrolit ini ditambahkan pada konsentrasi tinggi ke sampel dan biasa jadi garam sederhana, asam, basa atau juga larutan buffer atau reagen kelat. Elektrolit pendukung mengelilingi elektroda dengan ion-ion yang mempunyai kesamaan mengisi dari *depolarizing agent*, dengan cara mengurangi berakhirnya interaksi elektrostatis<sup>19</sup>.

## 2.9 Elektroda Tetes Merkuri Gantung

Elektroda tetes merkuri gantung atau dikenal dengan *Hanging Mercury Drop Elektrode* (HMDE) merupakan elektroda kerja yang populer untuk analisis stripping dan voltametri siklik. Dalam bentuk ini merkuri menggantung stasioner dipindahkan dari *reservoir* melalui suatu kapiler. Disain HMDE didasarkan pada tekanan mekanik dari suatu reservoir melalui suatu kapiler. Reservoir merkuri harus dengan sepenuhnya diisi oleh merkuri, udara sepenuhnya harus dihilangkan<sup>19</sup>.



HMDE dapat digunakan untuk analisis analit yang konsentrasinya sangat kecil mencapai limit deteksi  $\mu\text{g/L}$  dan  $\text{ng/L}$ . Elektroda ini juga bisa digunakan sebagai elektroda kerja dalam berbagai teknik elektroanalitik dalam rangka mempelajari mekanisme dan kinetika reaksi elektrokimia yang sama baiknya dalam penentuan analit di larutan elektrolit<sup>7</sup>.



### **III. METODOLOGI PENELITIAN**

#### **3.1 Waktu dan Tempat Penelitian**

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

#### **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 0,1 M, dan elektroda pendukung Pt; 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 larutan induk Pb(II) 1000 mg/L (Merck), Cd(II) 1000 mg/L (Merck), Zn(II) 1000 mg/L (Merck), KCl 0,1 M, NH<sub>4</sub>OH, Amonium asetat, asam asetat, aquabides, kalkon, HNO<sub>3</sub> 65 %, sampel air laut, metanol, dan gas N<sub>2</sub>.

#### **3.3 Persiapan Sampel**

Sampel yang digunakan berasal dari air sungai Lubuk Minturun dan Muaro padang, kemudian sampel diawetkan dengan HNO<sub>3</sub> 65% dengan perbandingan 1:1000

#### **3.4 Pembuatan Reagen**

##### **3.4.1 Pembuatan Larutan KCl 0,1 M**

Ditimbang KCl sebanyak 0,0745 g dan dilarutkan dengan aquabides dalam labu 10 mL sampai tanda batas.

##### **3.4.2 Pembuatan Larutan Kalkon 1 mM**

Ditimbang kalkon sebanyak 0,0085 dilarutkan dengan aquabides dalam labu ukur 20 mL sampai tanda batas.

### 3.4.3 Pembuatan larutan standar campuran Pb, Cd dan Zn

Dibuat larutan standar campuran Pb 500 mg/L, Cd 500 mg/L dan Zn 100 mg/L dengan mencampurkan 50 ml larutan induk Pb 1000 mg/L (Merck), 50 mL larutan Cd 1000 mg/L (Merck) dan 10 ml larutan induk Zn 1000 mg/L (Merck) diencerkan dalam labu 100 ml dengan aquabides samapi tanda batas. Kemudian dilakukan pengenceran bertingkat untuk larutan standar campuran Pb 50 mg/L, Cd 50 mg/L dan Zn 10 mg/L; Pb 5 mg/L, Cd 5 mg/L dan Zn 1 mg/L; Pb 500 µg/L, Cd 500 µg/L dan Zn 100 µg/L; Pb 50 µg/L, Cd 50 µg/L dan Zn 10 µg/L

### 3.4.4 Pembuatan Larutan Standar Kalkon

Larutan standar kalkon 0,1 mM dibuat dengan melarutkan 1 mL larutan induk 1 mM dilarutkan dengan aquabides dalam labu 10 mL sampai tanda batas. Selanjutnya dilakukan pengenceran untuk (0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8) mM dilarutkan dengan aquabides dalam labu 10 mL sampai tanda batas.

### 3.4.5 Pembuatan Buffer Asetat

- a) . A : larutan asam Asetat 0,2 M (dibuat dari 11,55 mL asam asetat 17,5 M dilarutkan dalam labu 1000 mL)<sup>21</sup>
- b) . B : larutan amonium asetat 0,2 M ( 1,5416 g amonium asetat dilarutkan dalam labu 100 mL)<sup>21</sup>
- x mL A + y mL B, dilarutkan sampai volume total 100 mL

Tabel 1. Perbandingan volume asam asetat dan amonium asetat<sup>21</sup>

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

### 3.4.6 Pembuatan Buffer Amoniak

- c) . A : larutan amoniak 0,2 M (dibuat dari 30,8 mL amoniak 6,5 M dilarutkan dalam labu 1000 mL)<sup>21</sup>
- a) . B : larutan amonium asetat 0,2 M (1,5416 g amonium asetat dilarutkan dalam 100 mL akuabides)<sup>21</sup>
- 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

### 3.5 Prosedur Kerja

Disiapkan larutan Pb(II), Cd(II), Zn(II), 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 Pb(II), Cd(II), dan Zn(II) pada potensial scan yang telah diatur.

#### 3.5.1 Penentuan Kondisi Optimum dengan Variasi pH

Sebanyak 10 ml larutan standar campuran yang mengandung Pb 50  $\mu\text{g/L}$ , Cd 50  $\mu\text{g/L}$  dan Zn 10  $\mu\text{g/L}$  dimasukkan ke dalam vessel voltammeter dan ditambahkan 0,2 mL KCl 0,1 M dimasukkan ke dalam voltammeter vessel, ditambah 0,6 mL buffer pH 3 kemudian ditambahkan 0,2 mL kalkon 0,5 mM. Diatur waktu akumulasi 90 detik dan potensial akumulasi -1,2 V. Dilakukan pengukuran untuk mendapatkan nilai arus puncak ( $I_p$ ). Untuk pengukuran selanjutnya pada pH 4, 5, 6, 7 dan 8. Dialurkan kurva antara variasi pH dengan arus puncak ( $I_p$ ) untuk menentukan pH larutan optimum pengukuran.

#### 3.5.2 Penentuan Kondisi Optimum dengan Variasi Konsentrasi Kalkon

Sebanyak 10 ml larutan standar campuran yang mengandung Pb 50  $\mu\text{g/L}$ , Cd 50  $\mu\text{g/L}$  dan Zn 10  $\mu\text{g/L}$  dimasukkan ke dalam vessel voltammeter dan ditambahkan 0,2 mL KCl 0,1 M dimasukkan ke dalam voltammeter vessel, ditambahkan 0,6 mL buffer pH 7. Ditambahkan 0,2 mL kalkon 0,1 mM. Lalu dilakukan pengukuran arus pada potensial akumulasi -1,2 V, waktu akumulasi 90 s serta potensial scan dari -0,02 V sampai -1,5 V. Pengukuran selanjutnya untuk konsentrasi kalkon 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8. Hasil Voltamogram dibandingkan untuk mendapatkan kondisi konsentrasi kalkon optimum.

### 3.5.3 Penentuan Kondisi Optimum dengan Variasi Potensial Akumulasi

Sebanyak 10 ml larutan standar campuran yang mengandung Pb 50 µg/L, Cd 50 µg/L dan Zn 10 µg/L dimasukkan ke dalam vessel voltammeter dan ditambahkan 0,2 mL KCl 0,1 M dimasukkan ke dalam voltammeter vessel. Kemudian ditambahkan 0,6 mL buffer pH 7, ditambahkan 0,2 mL larutan kalkon 0,6 mM. Kemudian dilakukan pengukuran arus pada potensial akumulasi -1,2 dan waktu akumulasi 90 s. Pengukuran selanjutnya untuk potensial akumulasinya -1,3 s/d -1,9. Hasil Voltamogram dibandingkan untuk mendapatkan kondisi potensial akumulasi optimum.

### 3.5.4 Penentuan Kondisi Optimum dengan Variasi Waktu Akumulasi

Sebanyak 10 ml larutan standar campuran yang mengandung Pb 50 µg/L, Cd 50 µg/L dan Zn 10 µg/L dimasukkan ke dalam vessel voltammeter dan ditambahkan 0,2 mL KCl 0,1 M dimasukkan ke dalam voltammeter vessel. Kemudian ditambahkan 0,6 mL buffer pH 7. Lalu ditambahkan 0,2 mL larutan kalkon 0,6 mM. Lalu dilakukan pengukuran arus pada potensial akumulasi -1,4 V, potensial scan dari -0,02 V sampai -1,1, waktu akumulasi 20. Pengukuran selanjutnya untuk waktu akumulasi 30 detik sampai 120 detik. Hasil Voltamogram dibandingkan untuk mendapatkan kondisi waktu akumulasi optimum.

### 3.5.5 Penentuan Standar Deviasi Relatif

Sebanyak 10 ml larutan standar campuran yang mengandung Pb 50 µg/L, Cd 50 µg/L dan Zn 10 µg/L dimasukkan ke dalam vessel voltammeter dan ditambahkan 0,2 mL KCl 0,1 M ke dalam voltammeter vessel. Kemudian ditambahkan 0,6 mL buffer pH 7, 0,2 mL kalkon 0,6 mM dengan potensial akumulasi -1,4 V, waktu akumulasi 100 detik. Diatur potensial scan dari -0,02 V sampai -1,1 V yang diukur dengan pengulangan sebanyak 6 kali. Kemudian ditentukan nilai standar deviasi relatif dengan menggunakan rumus<sup>19</sup>:

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

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

Keterangan : S = Standar deviasi/ simpangan baku

$\bar{x}$  = nilai rata-rata

### 3.5.6 Pengukuran sampel

Sebanyak 10 mL larutan sampel dan 0,5 mL KCl 0,1 M dimasukkan ke dalam voltammeter vessel. Setelah itu baru dilakukan pengukuran sampel dengan menggunakan pH, konsentrasi kalkon, potensial, waktu akumulasi optimum dan potensial scan dari -0,02 V sampai -1,1. Dilakukan pengukuran dengan menggunakan metoda standar adisi untuk mendapatkan konsentrasi Pb(II), Cd(II) dan Zn(II) dalam sampel dengan kondisi set alat seperti pada Tabel 3 :

**Tabel 3.** Set alat penentuan Pb(II), Cd(II) dan Zn(II) pada sampel secara AdSV

Parameter	Pengaturan
Elektroda kerja	HMDE
Ukuran tetes	5
Metoda	Pulsa Diferensial
Waktu purging	300 s
Waktu setimbang	10 s
Waktu Akumulasi	100 s
Waktu pulsa	0,15 s
Potensial pulsa	0,005951 V
Potensial awal	-0.02V
Potensial akhir	-1.1 V
Sweep rate	0,0397 V/s

### 3.5.7 Penentuan Perolehan Kembali

Penentuan perolehan kembali dilakukan bertujuan untuk melihat ketepatan metoda. Sebanyak 100 mL sampel kemudian ditambahkan 1 mL larutan standar yang mengandung Pb(II) 1 mg/L, Cd 1 mg/L dan Zn(II) 1 mg/L. Selanjutnya diambil 10 mL sampel yang telah ditambahkan larutan standar dimasukkan kedalam vessel voltammeter. Kemudian ditambahkan 0,2 mL kalkon 0,7 mM; 0,2

mL KCl 0,1 M; 0,6 mL buffer pH 7, waktu akumulasi 100 detik, potensial akumulasi -1,4 V. % perolehan kembali dihitung dengan rumus<sup>17</sup>:

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

Keterangan : B = Konsentrasi sampel setelah ditambah standar

A = Konsentrasi sampel

C = Konsentrasi standar ditambahkan

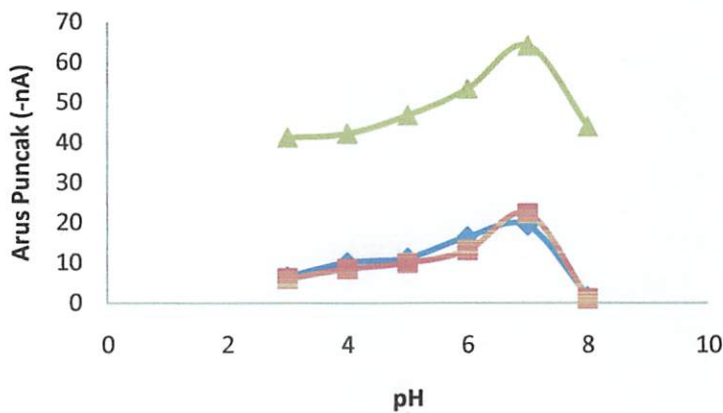
## IV. HASIL DAN DISKUSI

### 4.1 Kondisi Optimum Pengukuran

Pada penelitian ini dilakukan Optimasi Penentuan Pb(II), Cd(II), dan Zn(II) Secara Simultan Dengan Voltametri Stripping Adsorptif (AdSV) menggunakan pengomplek kalkon. Adapun variabel yang dilakukan pada penelitian yaitu variasi pH, variasi konsentrasi kalkon, variasi potensial akumulasi, variasi waktu akumulasi. Pada penelitian ini ditentukan Standar Deviasi Relatif (SDR), dan perolehan kembali dengan metoda standar adisi.

#### 4.1.1. Variasi pH

Pada penelitian ini dilakukan variasi pH terhadap arus puncak yang dihasilkan. Pengaturan pH akan mempengaruhi kestabilan kompleks logam Pb(II), Cd(II), dan Zn(II) dengan kalkon sehingga menghasilkan arus puncak yang berbeda setiap perubahan pH. Optimasi penentuan pH larutan divariasikan mulai dari pH 3 sampai pH 8. pH larutan merupakan parameter penting dalam penelitian ini. Hasil dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Kurva hubungan variasi pH terhadap arus puncak ( $I_p$ ).

Kondisi pengukuran : larutan standar Pb(II) 50  $\mu\text{g/L}$  ( $\blacklozenge$ ); larutan standar Cd(II) 50  $\mu\text{g/L}$  ( $\blacksquare$ ); larutan standar Zn(II) 10  $\mu\text{g/L}$  ( $\blacktriangle$ ); waktu akumulasi 90 s; KCl 0,1 M; konsentrasi kalkon 0,5 mM; potensial akumulasi -1,1 Volt; scan rate -0,2 sampai -1,2 V.

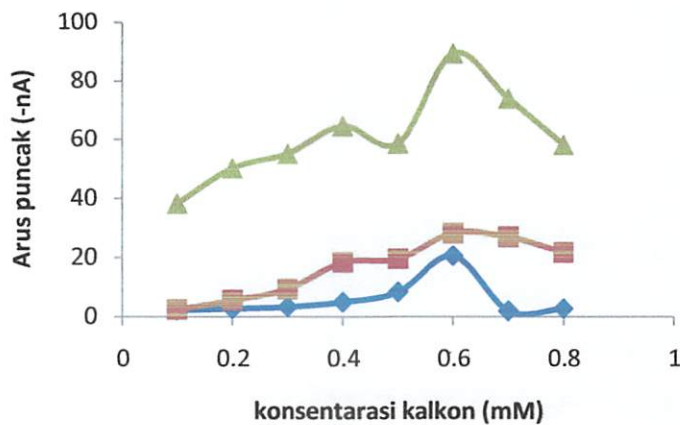
Pengukuran dilakukan untuk variasi pH 3 sampai pH 8 untuk melihat arus puncak yang dihasilkan. Adapun fungsi dari menentukan pH larutan untuk menambah selektifitas dan melindungi zat yang akan dianalisis. pH 3 sampai 6 arus puncak yang didapatkan kecil karena kondisi larutan asam yang mengandung

banyak  $H^+$  sehingga menyebabkan kalkon lebih dominan mengikat  $H^+$  dibandingkan ion logam.

pada pH 8 arus puncak yang didapatkan kecil disebabkan karena kondisi larutan basa yang mengandung ion  $OH^-$  sehingga mengganggu pembentukan kompleks kalkon dengan ion logam. Hal ini disebabkan karena adanya kompetisi kalkon dengan ion  $OH^-$  untuk berikatan dengan ion logam sehingga dalam larutan terbentuk logam hidroksida. Berdasarkan Gambar 3 menunjukkan kondisi optimum dari pengukuran ini yaitu pada pH larutan 7. Sedangkan kondisi optimum penentuan logam Pb(II) tunggal, Cd(II) tunggal dan Zn(II) tunggal variasi pH adalah 7<sup>7</sup>. Hal ini menunjukkan bahwa tidak ada perbedaan pH yang terjadi bila logam Pb(II), Cd(II) dan Zn(II) dilakukan secara simultan.

#### 4.1.2. Variasi Konsentrasi Kalkon

Setelah didapatkan kondisi pH optimum, kemudian dilanjutkan dengan variasi konsentrasi kalkon untuk melihat arus puncak yang dihasilkan. Konsentrasi kalkon yang digunakan yaitu 0,1 mM; 0,2 mM; 0,3 mM; 0,4 mM; 0,5 mM; 0,6 mM; 0,7 mM; 0,8 mM. Hasil dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Kurva hubungan konsentrasi kalkon (mM) terhadap arus puncak ( $I_p$ ).

Kondisi pengukuran : larutan standar Pb(II) 50  $\mu\text{g/L}$  ( $\blacklozenge$ ); larutan standar Cd(II) 50  $\mu\text{g/L}$  ( $\blacksquare$ ); larutan standar Zn(II) 10  $\mu\text{g/L}$  ( $\blacktriangle$ ); waktu akumulasi 90 s; KCl 0,1 M; pH 7; potensial akumulasi -1,2 Volt; *scan rate* -0,2 sampai -1,2 V.

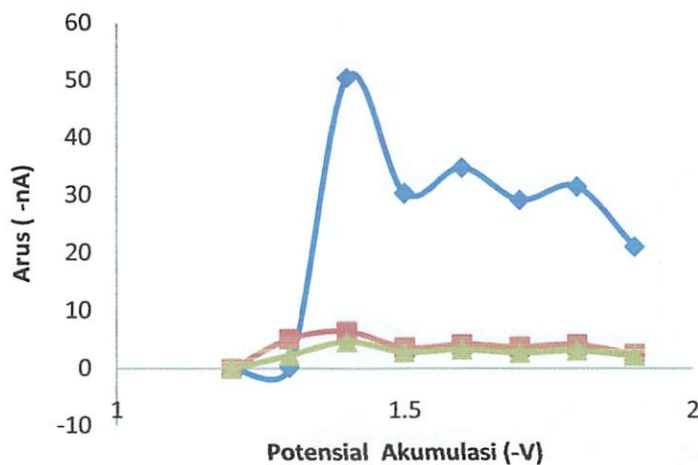
Gambar 4 memperlihatkan pengaruh konsentrasi kalkon terhadap arus puncak yang dihasilkan. Arus puncak yang dihasilkan meningkat dengan meningkatnya konsentrasi kalkon yang diberikan. Pada konsentrasi kalkon kecil menghasilkan



arus puncak yang kecil, karena masih ada ion logam yang tidak membentuk kompleks dengan kalkon. Pada konsentrasi kalkon yang lebih besar yaitu 0,7 dan 0,8 arus puncak yang dihasilkan menurun. Hal ini disebabkan karena kompleks yang terbentuk stabil sehingga hanya sedikit kompleks yang mengalami reduksi. Hasil menunjukkan bahwa konsentrasi kalkon 0,6 mM merupakan konsentrasi optimum, karena memberikan arus puncak yang lebih tinggi dan digunakan pada penentuan selanjutnya. Sedangkan kondisi optimum variasi konsentrasi kalkon untuk Pb(II) tunggal, Cd(II) tunggal dan Zn(II) tunggal adalah 0,7 mM; 0,5 mM; 0,7 mM. Terjadi pergeseran kondisi optimum dari variasi konsentrasi kalkon secara tunggal dengan simultan.

#### 4.1.3. Variasi Potensial Akumulasi

Setelah didapatkan kondisi kalkon optimum, kemudian dilanjutkan variasi potensial akumulasi untuk melihat pengaruh perbedaan potensial yang diberikan terhadap arus puncak Pb(II), Cd(II), dan Zn(II) yang didapatkan dengan konsentrasi kalkon 0,6 mM, KCl 0,1 M, pH larutan 7 dan waktu deposisi 90 s. Hasil dapat dilihat pada gambar 5.



Gambar 5. Kurva hubungan potensial akumulasi (-V) terhadap arus puncak(I<sub>p</sub>).

Kondisi pengukuran: larutan standar Pb(II) 50 µg/L (—▲—); larutan standar Cd(II) 50µg/L (—■—); larutan standar Zn(II) 10 µg/L(—◆—); kalkon 0,6 mM; KCl 0,1 M; pH 7; waktu akumulasi 90 s; scan rate -0,2 sampai -1,2 V.

Diberikan potensial diantara elektroda kerja dan elektroda pembanding. Pada saat terjadinya reaksi, arus dilewatkan ke elektroda pembantu sehingga reaksi yang

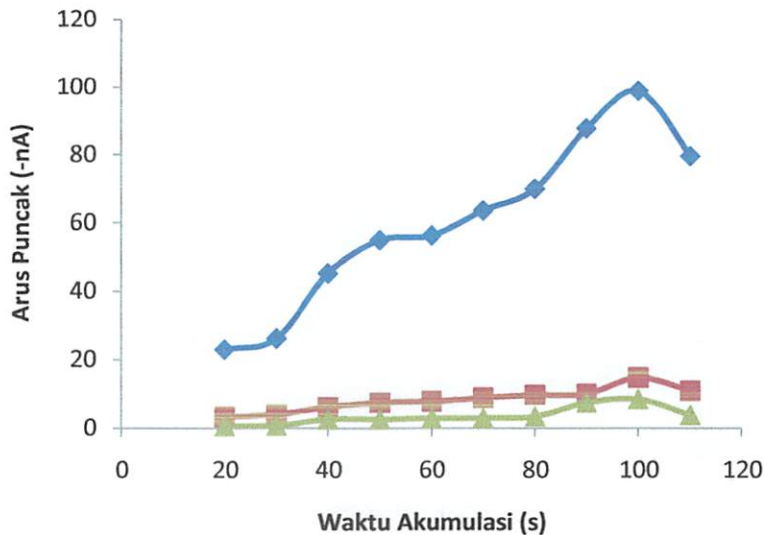
terjadi di elektroda pembantu berlawanan dengan reaksi yang terjadi di elektroda kerja. Gambar 5 menunjukkan pengaruh pemberian potensial terhadap arus puncak yang dihasilkan untuk optimasi potensial akumulasi secara simultan, potensial yang diberikan dimulai dari -1,2 Volt sampai -1,9 Volt. Saat awal pengukuran, arus puncak meningkat dengan semakin meningkatnya potensial ke arah potensial negatif yang diberikan. Namun setelah potensial -1,4 Volt arus puncak yang dihasilkan menurun. Hal ini disebabkan karena telah terjadi deposisi sempurna pada permukaan elektroda, dan terjadi stripping sehingga pada saat potensial meningkat ke arah potensial negatif tidak ada lagi analit yang terdeposisi. Data pengukuran memperlihatkan bahwa potensial akumulasi optimum yaitu pada -1,4 Volt. Kondisi optimum potensial akumulasi -0,6 V untuk Pb(II) tunggal, -0,5 V untuk logam Cd(II) tunggal dan -0,6 v untuk logam Zn(II) tunggal<sup>8</sup>. Terjadi pergeseran kondisi optimum potensial akumulasi secara tunggal dan simultan. Hal ini disebabkan karena terjadi persaingan antar kompleks logam untuk teradsorpsi ke permukaan elektroda.

#### **4.1.4. Variasi Waktu Akumulasi**

Pada penelitian ini dilihat pengaruh variasi waktu akumulasi terhadap arus puncak (nA) Pb(II), Cd(II), dan Zn(II) yang didapatkan dengan menggunakan kondisi optimum yang telah didapatkan sebelumnya. Dengan konsentrasi kalkon 0,6 mM, KCl 0,1 M, pH larutan 7. Semakin lama waktu yang diberikan maka semakin banyak analit yang terdeposisi ke permukaan elektroda sehingga sewaktu tahap stripping memberikan arus puncak yang tinggi.

Gambar 6 menunjukkan variasi waktu akumulasi yang diberikan terhadap arus puncak yang dihasilkan, untuk optimasi waktu akumulasi secara simultan. Dimana waktu 20 s memberikan arus puncak yang kecil, Hal ini disebabkan karena pada saat deposisi hanya sedikit analit yang teradsorpsi ke permukaan elektroda sehingga pada saat stripping memberikan arus puncak yang kecil. Kemudian dilakukan untuk waktu yang lebih lama menghasilkan arus puncak yang semakin tinggi, dan didapatkan kondisi optimum dari pengukuran yaitu pada 100 s. Hal ini karena pada saat waktu deposisi 100 s tahap deposisi semua analit teradsorpsi lebih banyak ke permukaan elektroda sehingga menghasilkan arus

puncak yang tinggi. Dilanjutkan pengukuran pada waktu akumulasi 110 s menghasilkan arus puncak lebih rendah dibandingkan pada waktu akumulasi 100 s, hal ini disebabkan karena terjadinya kejenuhan pada permukaan elektroda sehingga pada saat stripping tidak semua analit yang terlepas dari permukaan elektroda. Hasil dapat dilihat pada Gambar 6.



Gambar 6. Kurva hubungan waktu akumulasi (s) terhadap arus puncak(-nA)  
 Kondisi pengukuran : larutan standar Pb(II) 50  $\mu\text{g/L}$  ( $\blacktriangle$ ); larutan standar Cd(II) 50  $\mu\text{g/L}$  ( $\blacksquare$ ); larutan standar Zn(II) 10  $\mu\text{g/L}$ ( $\blacklozenge$ ); kalkon 0,6 mM; KCl 0,1 M; pH 7; potensial akumulasi -1,4 Volt; *scan rate* -0,2 sampai -1,2 V.

Berdasarkan optimasi waktu akumulasi penentuan Pb(II), Cd(II) dan Zn(II) secara tunggal, dimana diperoleh waktu akumulasi Pb(II) 90 s, Cd(II) 70 s dan Zn(II) 50 s. Hal ini menunjukkan terjadinya perbedaan waktu akumulasi optimum yang didapatkan secara simultan, karena analit membutuhkan waktu yang cukup banyak dan terjadinya persaingan antara kompleks logam untuk teradsorpsi kepermukaan elektroda.

#### 4.2. Standar Deviasi Relatif (SDR)

Standar Deviasi Relatif (SDR) berguna untuk menyatakan ketelitian suatu metoda. Standar Deviasi Relatif (SDR) dilakukan pada rentang waktu yang tidak jauh berbeda dan kondisi yang sama. Pada penelitian ini digunakan enam buah larutan pada kondisi yang sama. Kondisi pengukuran yang digunakan berdasarkan kondisi optimum yang telah didapatkan yaitu dengan menggunakan waktu

akumulasi 100 s, potensial akumulasi -1,4 Volt, konsentrasi kalkon 0,6 mM, pH 7, dan konsentrasi elektrolit pendukung KCl 0,1 M. Data dari pengukuran untuk mendapatkan Standar Deviasi Relatif (SDR) dapat dilihat pada Tabel 4.

**Tabel 4.** Hasil pengukuran larutan standar Pb(II) 50 µg/L, Cd(II) 50 µg/L, dan Zn(II) 10 µg/L

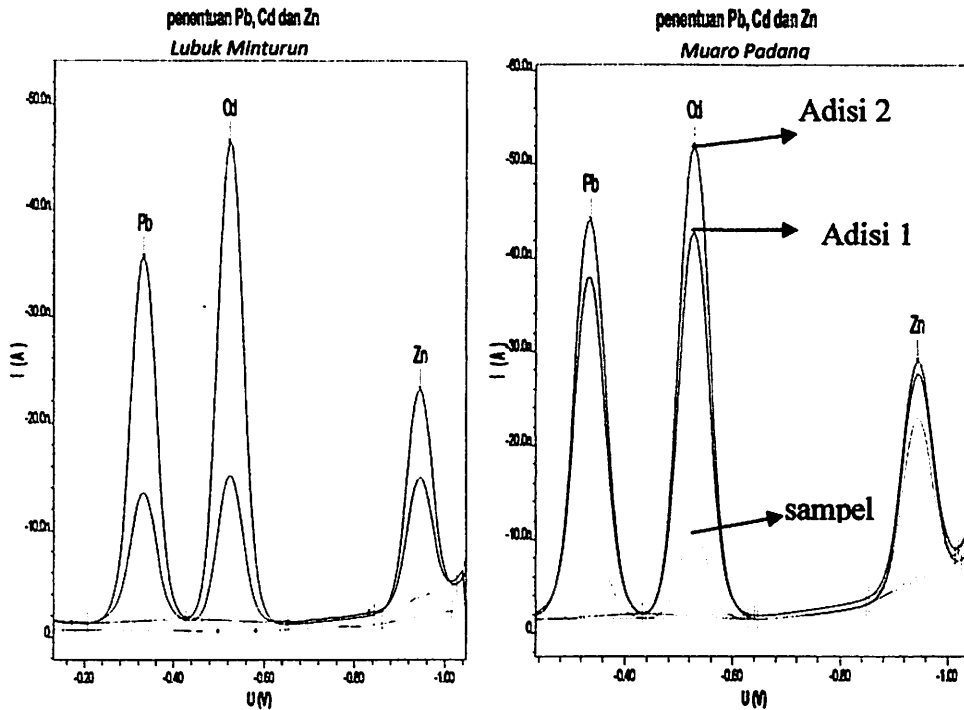
Pengulangan	Arus puncak(nA) Zn	Arus puncak(nA) Cd	Arus puncak(nA) Pb
1	17,79	4,35	1,13
2	17,20	4,00	0,856
3	16,05	4,56	0,982
4	15,64	4,11	1,23
5	15,58	3,38	1,13
6	15,26	4,66	1,3
Rata-rata	16,25	4,18	1,10
Standar deviasi	0,4523	0,2079	0,0727
SDR	2,78%	4,98%	6,58%

Tabel 4 menunjukkan nilai rata-rata dari arus puncak yang dihasilkan untuk logam Pb(II) 16,25 nA, Cd(II) 4,18 nA, dan Zn(II) 1,10 nA. Standar deviasi yang didapatkan masing-masing logam yaitu Pb(II) 0,4523, Cd(II) 0,2079, dan Zn 0,0727. Standar Deviasi Relatif (SDR) untuk penentuan logam Pb(II), Cd(II), dan Zn(II) secara serentak didapatkan 2,78% untuk logam Zn(II), 4,98% untuk logam Cd(II) dan 6,58% untuk logam Pb(II). Nilai SDR yang baik digunakan menurut metoda standar AOAC untuk logam dengan konsentrasi 10 µg/L adalah dibawah 15%. Berdasarkan data yang diperoleh bahwa metoda ini dapat digunakan karena kecil dari ambang batas yang dianjurkan, dan memiliki ketelitian yang tinggi<sup>21</sup>.

### 4.3 Aplikasi pada Sampel

Kondisi Optimum penentuan Pb(II), Cd(II), dan Zn(II) yang telah didapatkan di aplikasikan ke sampel air sungai Lubuk Minturun dan Muaro Padang. Pengukuran sampel dilakukan pada potensial akumulasi -1,4 Volt, waktu akumulasi 100 s, konsentrasi kalkon 0,6 mM, pH larutan 7, konsentrasi elektrolit pendukung KCl

0,1 M. Voltamogram pengukuran sampel menggunakan metoda standar adisi dapat dilihat pada Gambar 7.

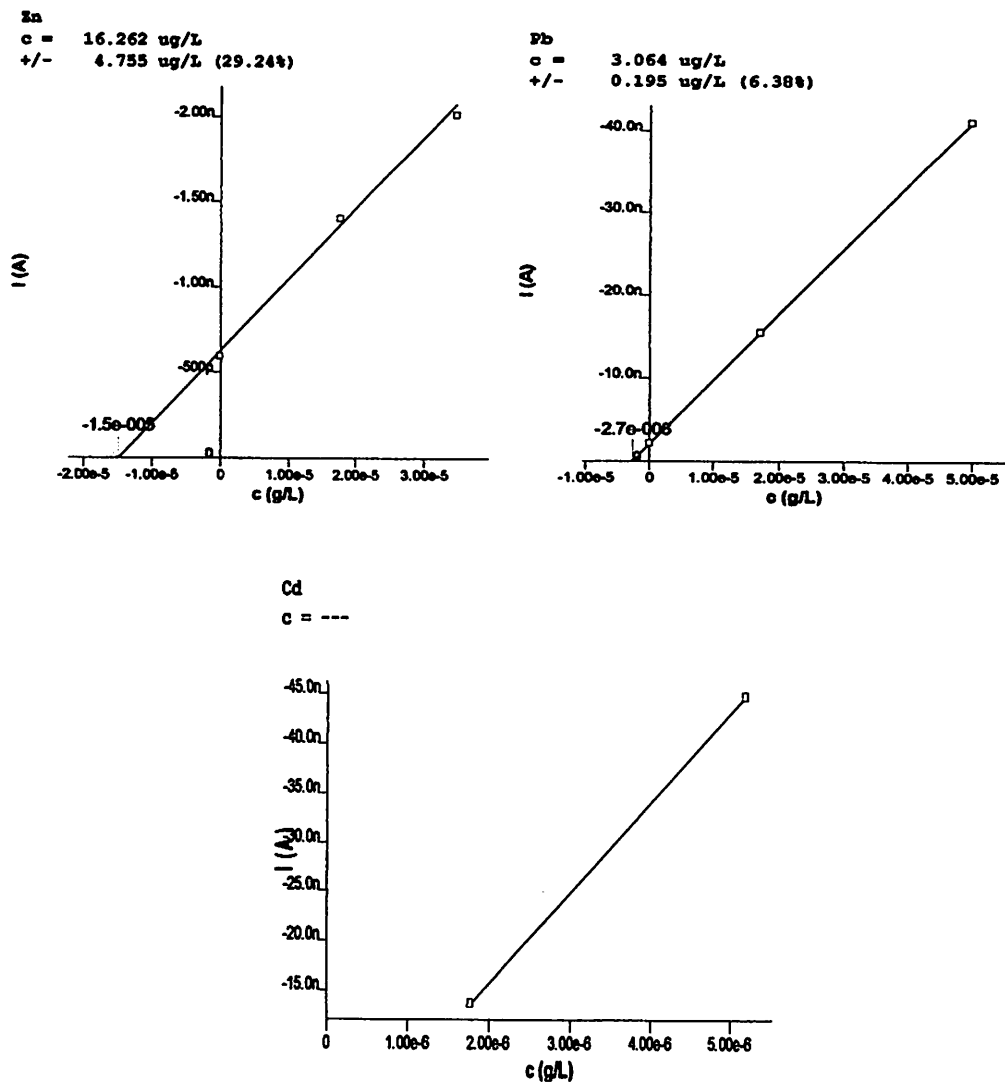


Gambar 7. Voltamogram sampel air sungai Lubuk Minturun dan Muaro Padang. Kondisi Pengukuran: potensial akumulasi -1,4 Volt, waktu akumulasi 100 s, konsentrasi kalkon 0,6 mM, pH 7, dan potensial scan -0,02 Volt sampai -1,1 Volt .

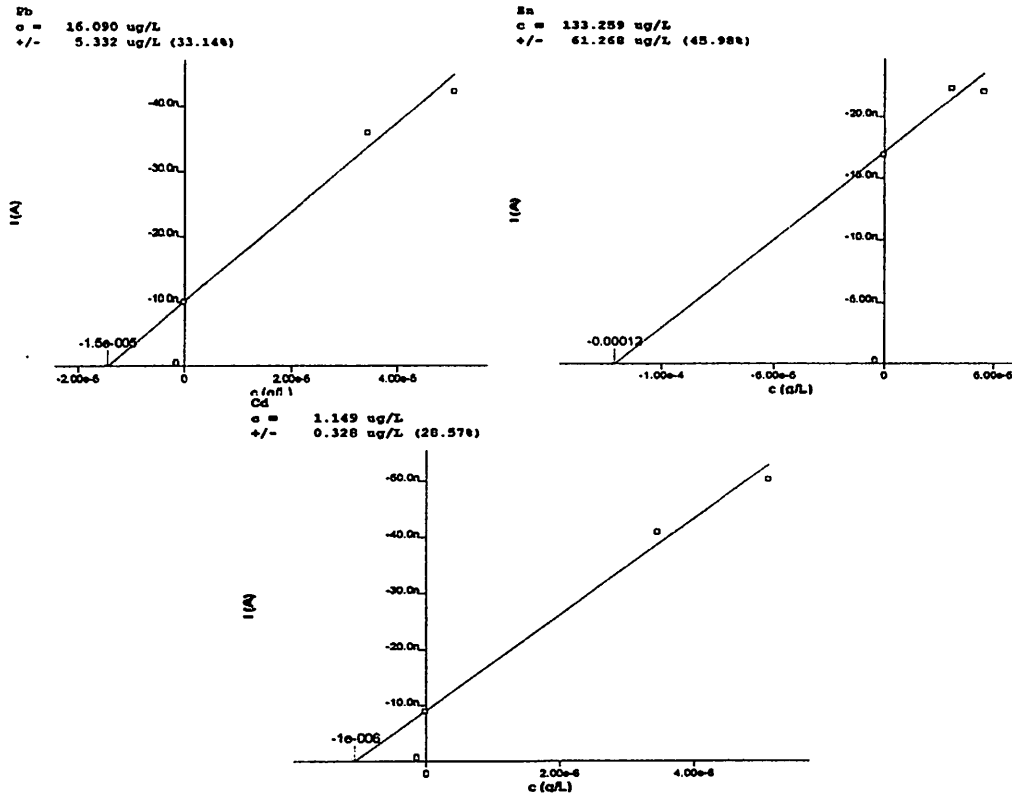
Gambar 7 menunjukkan hasil voltamogram sampel air sungai Lubuk Minturun dan Muaro Padang dengan menggunakan metoda standar adisi pada alat *Metrohm 797 Computrace*. sampel diukur berdasarkan kondisi optimum yang telah didapatkan pada pengukuran sebelumnya. Pada gambar menunjukkan bahwa sampel yang diukur diadisi dengan 0,2 mL campuran larutan standar Pb(II) 5 mg/L, Cd(II) 5 mg/L, dan Zn(II) 1mg/L sebanyak dua kali adisi, terjadi kenaikan arus puncak yang dihasilkan. Hal ini menunjukkan bahwa pada sampel terkandung logam Pb(II), dan Zn(II). Sedangkan untuk logam Cd(II) tidak terkandung dalam sampel, hal ini dilihat setelah dilakukan adisi dengan larutan standar sebanyak dua kali memberikan puncak pada voltamogram.

Konsentrasi kandungan logam Pb(II), Cd(II), dan Zn(II) pada sampel air sungai Lubuk Minturun dapat dilihat pada Gambar 8. Dimana konsentrasi logam Zn(II) 16,262  $\mu\text{g/L}$  dan konsentrasi logam Pb(II) 0,863  $\mu\text{g/L}$ . Data hasil pengukuran tidak memperlihatkan adanya kandungan logam Cd(II) pada sampel

air sungai Lubuk Minturun. Sedangkan kandungan logam Pb(II), Cd(II) dan Zn(II) pada air Muaro Padang dapat dilihat pada Gambar 9. Dimana konsentrasi Pb(II) 16,090 µg/L, Cd(II) 1,149 µg/L dan Zn(II) 133,259 µg/L.



Gambar 8. Kurva kalibrasi pengukuran sampel air sungai Lubuk Minturun dengan menggunakan metoda standar adisi.



Gambar 9. Kurva kalibrasi pengukuran sampel Muaro Padang dengan menggunakan metoda standar adisi.

Tabel 5. Hasil Pengukuran Kandungan Pb(II), Cd(II), dan Zn(II) pada air sungai Lubuk Minturun dan air Muara Padang

No	Daerah Pengambilan Sampel	Pb(II) $\mu\text{g/L}$	Cd(II) $\mu\text{g/L}$	Zn(II) $\mu\text{g/L}$
1.	Air Sungai Lubuk Minturun	3,064	-	16,262
2.	Air Laut Muara Padang	16,090	1,149	133,259

Kandungan logam Pb(II), Cd(II) dan Zn(II) pada air sungai Lubuk Minturun kecil, hal ini disebabkan karena air sungai tersebut belum tercemar dan disekitar aliran sungai tidak ada industri. Tingginya kandungan logam di air laut Muara Padang disebabkan karena pembuangan limbah baik industri maupun rumah tangga ke aliran sungai dan Muaro Padang merupakan tempat bertemunya beberapa aliran sungai sehingga logam terakumulasi dalam air. Selain itu peningkatan kandungan logam Pb(II), Cd(II) dan Zn(II) di air laut Muara Padang juga disebabkan karena pembuangan sampah-sampah plastik yang mengandung logam.

#### **4.4 Penentuan Perolehan Kembali**

Pada penelitian ini juga ditentukan nilai perolehan kembali dengan tujuan untuk menentukan ketepatan metoda. Perolehan kembali dihitung dengan menambahkan larutan standar yang diketahui konsentrasinya kedalam sampel melalui metoda standar adisi. Perolehan kembali dilakukan untuk sampel air sungai Lubuk Minturun. Pengukuran perolehan kembali sampel dilakukan dengan mengambil 10 mL sampel yang sudah diketahui konsentrasinya dimana didalamnya terkandung larutan standar Pb(II) 1mg/L, Cd(II) 1 mg/L, dan Zn(II) 1mg/L.

Tabel 6 menunjukkan data perolehan kembali dari logam Pb(II), Cd(II), dan Zn(II) dengan menggunakan metoda Voltametri Stripping adsorptif yaitu Zn(II) 96,5%, Pb(II) 96,5%, dan Cd(II) 107,3%. Persen perolehan kembali yang diperbolehkan untuk penambahan standar dengan konsentasi 1 mg/L adalah 70-120%, berdasarkan hasil yang didapatkan dengan menggunakan metoda voltametri stripping adsorptif dibandingkan dengan standar persen perolehan kembali berada pada rentang artinya metoda yang digunakan memiliki ketepatan yang tinggi<sup>21</sup>.



## V. KESIMPULAN DAN SARAN

### 5.1 Kesimpulan

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan kondisi optimum pengukuran yaitu penentuan Pb(II), Cd(II) dan Zn(II) secara simultan dengan Voltammetri Stripping Adsorptif adalah pH larutan 7, konsentrasi kalkon 0,6 mM, potensial akumulasi -1,4 V, waktu akumulasi 100 s. Pada kondisi optimum tersebut diperoleh nilai Standar Deviasi Relatif untuk 6 kali pengulangan ( $n=6$ ), pada pengukuran larutan standar Cd(II) 50  $\mu\text{g/L}$ , Pb(II) 50  $\mu\text{g/L}$  dan Zn(II) 10  $\mu\text{g/L}$  adalah 4,98% untuk Cd(II), 6,58% untuk Pb(II) dan 2,78 % untuk Zn(II).

Metoda ini diaplikasikan untuk penentuan Pb(II), Cd(II) dan Zn(II) secara langsung pada air laut Muaro Padang dan air sungai Lubuk Minturun. Dimana diperoleh konsentrasi Pb(II) 16,090  $\mu\text{g/L}$ , Cd(II) 1,149  $\mu\text{g/L}$  dan Zn(II) 133,259  $\mu\text{g/L}$  untuk sampel air Muaro Padang, sedangkan pada air sungai Lubuk Minturun Pb(II) 3,064  $\mu\text{g/L}$ , Zn(II) 16,262  $\mu\text{g/L}$ . Dengan nilai perolehan kembali 96,50% untuk logam Pb(II), 107,3% untuk logam Cd(II) dan 96,55% untuk logam Zn(II). Nilai perolehan kembali tersebut memiliki ketepatan cukup bagus karena masih berada dalam rentang standar *Association of Official Analytical Chemist* (AOAC) yaitu 75%-120% untuk larutan standar 1 mg/L.

### 5.2 Saran

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, maka untuk penelitian selanjutnya disarankan untuk mempelajari pengaruh matrik dan ion-ion pengganggu terhadap arus puncak yang dihasilkan dengan metoda voltammetri stripping adsorptif.

## DAFTAR PUSTAKA

1. S. Yilmaz, S. Yagmur, G. Saglikoglu, and M. Sadikoglu, Direct Determination of Zn Heavy Metal in Tap Water of Canakkale (TURKEY) by Anodic Stripping Voltammetry Technique, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 4, 288-294, (2009).
2. A. Efendoglu, M. yagan Asci, and B. Bati, Preconcentration of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) on Amberlite XAD-4 Resin Functionalized with *N,N'*-Bis(*o*-vanillinidene)-ethylenediamine and Their Determination by FAAs in Water samples, *Anal. Sci.*, 26, 1283-1288, (2010).
3. J. Buffle, M. –L. Tercier-Waeber, Voltammetric Enviromental Trace-Metal Analysis and Speciation: From laboratory to in Situ Measurements, *Tren in Anal. Chem.*, 24, 172-190, (2005).
4. L. Hossenzadeh, H. Khani, S. Abbasi, Determination of ultra trace of thiosemicarbazide by adsorptive stripping voltammetric method, *J. Iran. Chem. Res.*, 4, 117-185, (2011).
5. A. Babaei, E. Shams, and A. Samadzadeh, Simultaneous Determination of Copper, Bismuth and Lead by Adsorptive Stripping Voltammetry in the Presence of Thymolphthalexone, *Anal. Sci.*, 22, 955-959, (2006).
6. D. Harvey, *Modren Analytical Chemistry* 1<sup>th</sup> ed., McGraw-Hill Higher Education. 2000, pp. 509-515.
7. Deswati, H. Suyani, Safni, The Method Development of Analysis Cd, Cu, Pb and Zn In Sea Water by adsorptive Stripping Voltammtery (ASV) in The Presence of Calcon as Complexing Agent, *Indo. J. Chem.*, 12(1), 20-27, (2012).
8. P. N. Sari, *Studi Optimasi Penentuan Cd(II) dan Pb(II) Secara Voltammetri Stripping Adsorptif (AdSV) Serta Aplikasinya pada Sampel Air Laut*. Skripsi Sarjana Kimia. Universitas Andalas, 2011.
9. A. Sarjono, *Analisis Kandungan Logam Berat Cd, Pb, dan Hg pada Air dan Sedimen di Perairan Kamal Muara, Jakarta Utara*, Skripsi, Institut Pertanian Bogor, 2009.
10. Sudarwin, *Analisis Khusus Pencemaran Logam Berat (Pb dan Cd) Pada Sedimen Aliran Sungai Dari Tempat Pembuangan Akhir (TPA) Sampah Jatibarang Semarang*, Tesis, Universitas Diponegoro, 2008.

11. Vogel's, *Textbook of Macro and Semimicro Qualitative Inorganic Analysis* 5<sup>th</sup> ed., Logman Inc., London, 1979, pp. 272-273.
12. A. Agnesa, *Mekanisme Toksisitas Logam Seng (Zn)*. Kementrian Pendidikan Nasional, Universitas jendral Soedirman, 2010.
13. Homan CS dan Brogan GX, *Lead Toxicity Handbook of Medical Toxicology* 1<sup>th</sup> ed., Little Brown and Co, Boston, 1993, pp. 271 - 284.
14. S.C. Jarvis, *The fate of heavy metals*. in. John Wiley and Sons Ltd. New York, 1981.
15. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advance Inorganic Chemistry A Comprehensive text*, Interscience Publisher, London, 1996.
16. A.H. Pudjaatmaka. and T.Q. Meity, *Kamus Kimia*, Balai Pustaka, Jakarta, 2004, pp. 356.
17. P. Proti, *Introduction to Modern Voltammetric and Polarographic Analisis Techniques* 4<sup>th</sup> ed., Amel Electrochemistry. 2001, p. 4.
18. J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, 2<sup>nd</sup> -ed, A John Willey and Sons, Inc., Publication, New York, 2000, pp. 81-84 and 108-110.
19. Harmita, *Petunjuk Pelaksanaan Validasi Metoda dan Cara Perhitungannya*, Majalah Ilmu Kefarmasian,. 2004, 3(1), 117-135.
20. Anonim, *AOAC Guidelines for Single Laboratory*, ([Http://www.aoac.org/Official Methods/slv\\_guidelines.pdf](http://www.aoac.org/Official Methods/slv_guidelines.pdf)), 19/12/2002, diakses 28/04/2012.
21. R. R. Burgess, M. P. Deutscher, *Methods in Enzymology Guide to protein Purificatio*, 2<sup>nd</sup> ed., Elsevier, 2009, pp. 50-56.

## LAMPIRAN

### Lampiran 1. Penentuan Variasi Kondisi Optimum

Tabel 7. Kondisi Optimum Variasi pH

No	pH	Pb(II) (-nA)	Cd(II) (-nA)	Zn(II) (-nA)
1	3	6.56	6.09	41.26
2	4	10.15	8.51	42.24
3	5	11.25	9.99	46.79
4	6	16.49	13.17	53.42
5	7	19.22	22.31	64.22
6	8	1.65	1.101	43.99

Kondisi pengukuran : campuran larutan Pb(II) 50 µg/L, Cd(II) 50 µg/L, dan Zn(II) 10 µg/L; KCl 0,1 M; waktu Akumulasi 90 detik; konsentrasi kalkon 0,5 mM; potensial akumulasi -1,2 V.

Tabel 8. Kondisi Optimum Variasi Konsentrasi Kalkon

No	Konsentrasi Kalkon(mM)	Pb(II) (-nA)	Cd(II) (-nA)	Zn(II) (-nA)
1	0.1	2.27	2.49	38.3
2	0.2	2.79	5.66	50.19
3	0.3	3.38	9.38	55.12
4	0.4	5.01	18.45	64.51
5	0.5	8.41	19.66	58.59
6	0.6	20.7	28.27	89.35
7	0.7	2.05	27.03	73.94
8	0.8	2.79	21.79	58.07

Kondisi pengukuran : campuran larutan Pb(II) 50 µg/L, Cd(II) 50 µg/L, dan Zn(II) 10 µg/L; KCl 0,1 M; waktu Akumulasi 90 detik; pH 7; potensial akumulasi -1,2 V.

Tabel 9. Kondisi Optimum Variasi Potensial Akumulasi

No	Potensial Akumulasi (-V)	Pb(II) (-nA)	Cd(II) (-nA)	Zn(II) (-nA)
1	1,2	0	0	0,128
2	1,3	2,25	5,09	0,164
3	1,4	4,66	6,44	50,49
4	1,5	2,85	3,62	30,33
5	1,6	3,31	4,14	34,76
6	1,7	2,75	3,74	29,19
7	1,8	3,11	4,11	31,48
8	1,9	2,18	2,48	21,06

Kondisi pengukuran : campuran larutan Pb(II) 50 µg/L, Cd(II) 50 µg/L, dan Zn(II) 10 µg/L; pH 7; KCl 0,1 M; kalkon 0,6 mM; waktu akumulasi 90 detik.

Tabel 10. Kondisi Optimum Variasi Waktu Akumulasi

No	Waktu Akumulasi (detik)	Pb(II) (-nA)	Cd(II) (-nA)	Zn(II) (-nA)
1	20	0,69	3,35	23
2	30	0,80	4,07	26,22
3	40	2,67	6,22	45,22
4	50	2,69	7,55	55,06
5	60	2,95	7,90	56,36
6	70	2,99	8,91	63,70
7	80	3,50	9,79	70,13
8	90	7,57	10,7	87,94
9	100	8,57	14,85	99,18
10	110	3,88	10,98	79,76

Kondisi pengukuran : campuran larutan Pb(II) 50 µg/L, Cd(II) 50 µg/L, dan Zn(II) 10 µg/L; pH 7; KCl 0,1 M; kalkon 0,6 mM; potensial akumulasi -1,4 V.

**Lampiran 2. Perhitungan Standar Deviasi Relatif (SDR) dari campuran larutan standar Pb(II) 50 µg/L, Cd(II) 50 µg/L, dan Zn(II) 10 µg/L**

Pengulangan	Arus puncak(nA) Zn	Arus puncak(nA) Cd	Arus puncak(nA) Pb
1	17,79	4,35	1,13
2	17,20	4,00	0,856
3	16,05	4,56	0,982
4	15,64	4,11	1,23
5	15,58	3,38	1,13
6	15,26	4,66	1,3
Rata-rata	16,25	4,18	1,10
Standar deviasi	0,4523	0,2079	0,0727
SDR	2,78%	4,98%	6,58%

Rumus yang digunakan :

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

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

Keterangan : S = Standar Deviasi/ Simpangan Baku

$\bar{x}$  = nilai rata-rata

Contoh perhitungan:

$$\begin{aligned} S &= \sqrt{\frac{5,1151}{6-1}} \\ &= \sqrt{1,0230} \\ &= 2,78\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} SDR &= \frac{0,4523}{16,2533} \times 100 \% \\ &= 2,78\% \end{aligned}$$

**Lampiran 3. Perhitungan % Perolehan Kembali Dengan Metoda Standar Adisi**

Tabel 11. Data perolehan kembali Pb(II), Cd(II) dan Zn(II) dengan Metoda AdSV.

No	Zn(II)				Pb(II)				Cd(II)			
	A (µg/L)	B (µg/L)	C (µg/L)	Recovery (%)	A (µg/L)	B (µg/L)	C (µg/L)	Recovery (%)	A (µg/L)	B (µg/L)	C (µg/L)	Recovery (%)
1.	16,262	23,499	9,9	89,82	3,063	12,812	9,9	98,83	0	11,490	9,9	116
2.	16,262	27,874	9,9	106,54	3,063	11,887	9,9	91,70	0	9,500	9,9	95,9
3.	16,262	24,408	9,9	93,29	3,063	10,828	9,9	98,96	0	10,880	9,9	109,9
	Jumlah			289,65	Jumlah			289,49	Jumlah			321
	Rata-rata			96,55	Rata-rata			96,50	Rata-rata			107,3

A : Konsentrasi sampel

B : Konsentrasi sampel yang diperoleh

C : Konsentrasi sampel yang ditambahkan

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

$$= \frac{24,408}{16,262 + 9,9} \times 100\%$$

$$= 93,29\%$$