

OPTIMASI PENENTUAN Cd(II) DAN Cu(II) SECARA SERENTAK DENGAN VOLTAMMETRI STRIPPING ADSORPTIF (AdSV)

Gita Indriani

Laboratorium Kimia Analisis Terapan, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas, Padang

ABSTRAK

Penelitian mengenai optimasi penentuan Cd(II) dan Cu(II) secara serentak dengan voltammetri stripping adsorptif (AdSV) telah dilakukan. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan kondisi optimum dalam penentuan Cd(II) dan Cu(II) secara serentak menggunakan beberapa parameter antara lain, variasi elektrolit pendukung, potensial akumulasi, waktu akumulasi, konsentrasi kalkan, dan pH larutan. Dalam hal ini, diperoleh kondisi optimum untuk elektrolit pendukung KCl dengan konsentrasi 0,1 M; potensial akumulasi -0,7 V; waktu akumulasi 80 detik; konsentrasi kalkan 0,14 mM; dan pH larutan 6. Untuk menentukan tingkat ketelitian metoda dilakukan penentuan standar deviasi relatif (SDR). Hasil SDR yang diperoleh adalah 5,85% untuk Cd(II) dan 2,58% untuk Cu(II). Hal ini menunjukkan metoda tersebut memiliki tingkat ketelitian yang tinggi. Metoda ini diaplikasikan terhadap sampel air laut yang diambil di Perairan Bungus Padang. Hasil perolehan kembali yang didapatkan masing-masing logam adalah 98,23% untuk Cd(II) dan 95,51% untuk Cu(II). Berdasarkan nilai persen perolehan kembali yang didapatkan, dapat disimpulkan bahwa metoda ini memiliki ketepatan yang baik.

Kata Kunci: Cd(II), Cu(II), Serentak, Voltammetri Stripping Adsorptif.

PENDAHULUAN

Tembaga dan kadmium adalah unsur penting dalam lingkungan dan memiliki peranan yang berbeda pada sistem biologi. Keduanya merupakan jenis logam berat yang memiliki toksisitas tinggi. Tembaga merupakan salah satu unsur penting untuk metabolisme normal banyak organisme hidup (sebagai logam esensial tubuh) namun bila keberadaannya dalam jumlah yang berlebihan, maka berubah fungsi menjadi racun. Kadmium terdapat di lingkungan berupa limbah yang dapat menghasilkan toksisitas yang mengancam kehidupan makhluk hidup. Tidak hanya manusia tapi juga hewan dan tumbuhan.¹

Keberadaan logam-logam dalam badan perairan dapat berasal dari sumber alamiah dan dari aktifitas manusia. disamping itu partikel logam yang ada di udara, karena adanya hujan dapat menjadi sumber logam dalam perairan. Adapun logam yang berasal dari aktifitas manusia dapat berupa buangan industri ataupun buangan rumah tangga.² Jumlah tembaga dan kadmium dalam badan perairan adalah sekitar 10^{-5} sampai 10^{-2} mg/L.

Karena jumlahnya yang runut, diperlukan suatu metoda yang sangat sensitif untuk mendeteksi keberadaan kedua logam tersebut secara serentak.

Beberapa metoda yang dapat digunakan untuk penentuan logam dalam air diantaranya *atomic absorption spectrophotometry* (AAS) dan *inductively coupled plasma atomic emission spectrophotometry* (ICP-AES). Pada metoda AAS logam hanya dapat diukur dalam ion total, bukan spesi-nya. Selain itu penentuan logam tidak dapat dilakukan secara serentak dan diperlukan prekonsentrasi terlebih dahulu bila mengukur sampel dengan kadar garam tinggi seperti pada sampel air laut. Sedangkan pada ICP-AES biaya operasional yang dibutuhkan mahal. Dalam penelitian ini digunakan metoda voltammetri stripping adsorptif (AdSV), suatu alternatif metoda yang dapat mengukur spesi ion logam secara serentak dengan biaya operasional dan peralatan yang lebih murah. Voltammetri didasarkan pada analisis sampel dengan mengontrol potensial elektrolisis, mengukur arus yang dihasilkan sebagai akibat dari

adanya ion logam yang tereduksi dan menempel pada permukaan elektroda.³ Voltametri stripping merupakan analisa sampel dalam konsentrasi sangat kecil. Metoda ini dipilih karena batas deteksi yang rendah, spesifik dan selektif, harga murah, infrastruktur sederhana, serta garam dalam sampel tidak mengganggu.^{4,5}

Metoda voltametri stripping adsorptif telah digunakan untuk penentuan Cd(II) dan Cu(II) secara terpisah dengan menggunakan ligan kalkon. dari hasil penelitian tersebut didapatkan kondisi optimum penentuan Cd(II) yaitu potensial akumulasi -0,7 V, waktu akumulasi 60 detik, pH 7, konsentrasi NH₄Cl 0,12 mM, dan konsentrasi kalkon 0,12 mM dengan nilai SDR 4,61% dan perolehan kembali sebesar 99,04%. Sedangkan kondisi optimum untuk penentuan Cu(II) yaitu potensial akumulasi -0,7 V, waktu akumulasi 60 detik, pH 6, dan konsentrasi kalkon 0,12 mM dengan nilai SDR 4,27% dan perolehan kembali 98,31%.^{6,7} Berdasarkan penelitian tersebut, peneliti mencoba mencari kondisi optimum kedua logam (Cd dan Cu) dalam pengukuran secara serentak menggunakan metoda AdSV.

Penelitian ini bertujuan untuk memperoleh kondisi optimum dalam penentuan kadmium dan tembaga secara serentak dengan voltametri stripping adsorptif, dimana dalam penelitian ini digunakan beberapa parameter dalam penentuan kondisi optimumnya, yaitu: pengaruh potensial akumulasi, waktu akumulasi, elektrolit pendukung, konsentrasi pengompleks, dan pengaruh pH. Selain itu, penelitian ini juga bertujuan untuk menentukan tingkat ketelitian dan ketepatan metoda yang digunakan.

METODA PENELITIAN

Bahan

Bahan yang digunakan antara lain larutan induk Cd(II) 1000 mg/L (larutan stok Laboratorium Kimia Analisa Terapan), larutan induk Cu(II) 1000 mg/L (larutan stok Laboratorium Kimia Analisa Terapan), gas N₂, pengompleks kalkon, elektrolit pendukung NH₄Cl dan KCl, buffer asetat, buffer fosfat,

metanol, HNO₃ 65 %, akuabides dan sampel air laut.

Alat

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* dan *George Loughborough*, Inggris; dan neraca analitis *Mettler AE 200, Toledo OH-USA*; serta peralatan gelas yang biasa digunakan dilaboratorium.

Prosedur Kerja

Persiapan Sampel

Sampel air laut yang diambil pada beberapa titik di daerah perairan Bungus Padang, diawetkan dengan HNO₃ 65% dengan perbandingan 1 : 1000.

Pembuatan Reagen

Pembuatan Larutan Induk Kalkon 1 mM

Ditimbang Kalkon sebanyak 0,0416 g dan dilarutkan dengan metanol dalam labu ukur 100 mL.

Pembuatan Larutan standar Cd(II) 50 µg/L dan Cu(II) 100 µg/L

10 mL larutan induk Cd(II) 1000 mg/L dan 20 mL larutan induk Cu(II) 1000 mg/L dipipet dan dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL, kemudian ditambahkan akuabides sampai tanda batas, maka didapatkan campuran larutan standar Cd(II) dan Cu(II) dengan konsentrasi masing-masing 100 mg/L dan 200 mg/L di dalam larutan. Kemudian campuran larutan standar tersebut dipipet 5 mL dan diencerkan dalam labu ukur 100 mL sehingga didapatkan campuran larutan standar Cd(II) dan Cu(II) dengan konsentrasi masing-masing 5 mg/L dan 10 mg/L. Dari campuran larutan tersebut kemudian dipipet lagi 1 mL dan diencerkan dalam labu ukur 100 mL, sehingga didapatkan larutan standar Cd(II) 50 µg/L dan Cu(II) 100 µg/L.

Pembuatan Larutan Elektrolit Pendukung NH₄Cl 0,1 M

Ditimbang NH₄Cl sebanyak 0,5350 g dan dilarutkan dengan akuabides dalam labu ukur 100 mL sampai tanda batas.

Pembuatan Larutan KCl 0,1 M

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

Penentuan Kondisi Optimum

Dimasukkan 10 mL campuran larutan standar Cd(II) 50 µg/L dan Cu(II) 100 µg/L ke dalam vessel voltammeter, ditambahkan 0,5 mL larutan elektrolit pendukung kemudian ditambahkan 0,3 mL larutan pengompleks. Dilakukan pengukuran untuk mendapatkan nilai arus puncak (Ip). Kondisi optimum pengukuran dipelajari dari beberapa parameter antara lain variasi elektrolit pendukung (NH₄Cl 0,1 M dan KCl 0,1 M), konsentrasi pengompleks kalkon (divariasikan dari 0,02 mM – 0,18 mM), pH larutan (divariasikan dari pH 2 sampai 7), potensial akumulasi (divariasikan dari -0,1 V sampai -0,7 V), dan waktu akumulasi (30 sampai 90 detik).

Pengukuran Sampel

Dimasukkan 10 mL campuran larutan sampel ke dalam vessel voltammeter, ditambahkan 0,5 mL larutan elektrolit dan ditambahkan 0,3 mL kalkon sesuai kondisi dan konsentrasi optimum yang telah didapatkan. Diatur potensial akumulasi, waktu akumulasi, pH, elektrolit pendukung dan konsentrasi pengompleks sesuai dengan kondisi optimum yang didapatkan. Dilakukan pengukuran untuk mendapatkan nilai arus puncak (Ip). Pengukuran dilakukan dengan menggunakan metoda standar adisi untuk mendapatkan konsentrasi Cd(II) dan Cu(II) dalam sampel.

Tabel 1. Set Alat Pengukuran Cd(II) 50 µg/L dan Cu(II) 100 µg/L secara serentak

Parameter	Set Pengukuran
Elektroda kerja	HMDE
Drop Size	4
Metoda	DP
Waktu purging	300 s
Waktu setimbang	10 s
Amplitudo	0,05 V
Potensial Awal	-0,1 V
Potensial Akhir	-0,6 V
Sweep Rate	0,015 V/s
Scan Rate	-0,1 - -0,6 V

Penentuan Standar Deviasi Relatif¹⁸

Dilakukan pengukuran larutan standar sebanyak 6 kali berturut-turut. Ditentukan nilai standar deviasi relatif dengan menggunakan rumus :

$$SDR = \frac{S}{x} \times 100 \%$$
$$S = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Keterangan :

S = Standar deviasi/simpangan baku

\bar{x} = nilai rata-rata

Penentuan Perolehan Kembali¹⁸

Penentuan perolehan kembali dilakukan dengan menggunakan sampel yang telah diketahui konsentrasinya kemudian dilakukan adisi standar dengan konsentrasi tertentu. Persen perolehan kembali diperoleh dari perbandingan konsentrasi sampel setelah adisi dengan sejumlah konsentrasi standar dan sampel.

% perolehan kembali dihitung dengan rumus :

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

Ket : A = Konsentrasi sampel

B = Konsentrasi sampel setelah penambahan standar

C = Konsentrasi standar yang ditambahkan

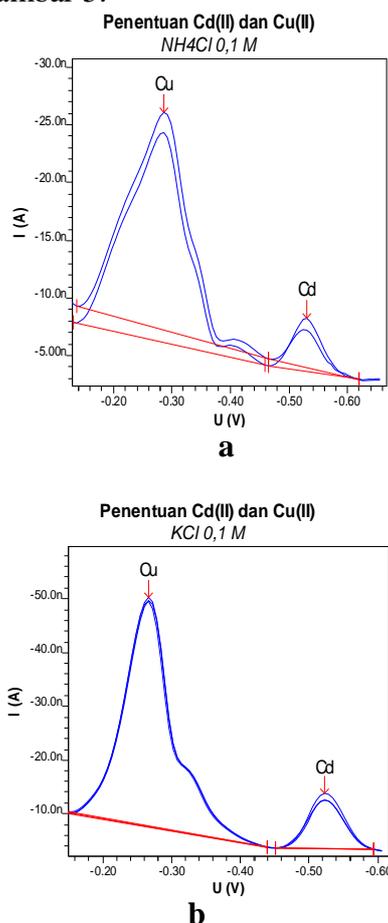
HASIL DAN PEMBAHASAN

Kondisi Optimum Pengukuran

Pada penelitian ini dilakukan penentuan kondisi optimum untuk pengukuran Cd(II) dan Cu(II) secara serentak dengan Voltametri Stripping Adsorptif (AdSV). Penentuan kondisi optimum telah dilakukan terhadap lima parameter, yaitu variasi larutan elektrolit, pH larutan, variasi konsentrasi kalkon, potensial akumulasi, dan waktu akumulasi.

Variasi Elektrolit Pendukung

Pada penelitian ini dipelajari pengaruh variasi larutan elektrolit pendukung terhadap kondisi optimum pengukuran. Larutan elektrolit yang digunakan adalah NH_4Cl 0,1 M dan KCl 0,1 M. Hasil pengukuran kedua elektrolit pendukung pada penentuan Cd(II) dan Cu(II) secara serentak dengan AdSV dapat dilihat pada Gambar 5.



Gambar 5. Voltammogram variasi larutan elektrolit pendukung, a. NH_4Cl 0,1 M; n. KCl 0,1 M. Kondisi pengukuran: campuran larutan standar Cd(II) 50 $\mu\text{g/L}$; larutan standar Cu(II) 100 $\mu\text{g/L}$; waktu akumulasi 70 detik; dan scan rate -0,1 V hingga -0,6 V.

Elektrolit pendukung dibutuhkan dalam eksperimen potensial terkontrol sebagai pengantar arus listrik dalam larutan sehingga analit tidak terpengaruh oleh perbedaan perubahan potensial yang diberikan dengan cepat, untuk meminimalkan efek elektromigrasi, dan untuk mempertahankan kekuatan ionik agar konstan. Gambar 5 menunjukkan voltammogram pengukuran Cd(II) dan Cu(II) secara serentak menggunakan variasi elektrolit pendukung NH_4Cl 0,1 M (Gambar 5.a) dan KCl 0,1 M (Gambar 5.b).

Pada penelitian sebelumnya, NH_4Cl digunakan sebagai elektrolit pendukung dalam penentuan logam Cd(II) dan Cu(II) tunggal dengan AdSV. Sedangkan dalam penelitian ini juga digunakan elektrolit pendukung KCl sebagai pembanding, dari hasil yang didapatkan KCl lebih baik dibandingkan dengan NH_4Cl sebagai elektrolit pendukung dalam pengukuran. Hal ini dapat terlihat pada voltammogram (Gambar 5), bahwa replikasi yang dihasilkan dengan elektrolit KCl lebih baik dibandingkan dengan menggunakan elektrolit NH_4Cl , dan arus yang dihasilkan oleh elektrolit KCl juga lebih tinggi. Hal ini mungkin disebabkan karena mobilitas KCl yang memiliki ukuran kation yang lebih kecil di dalam larutan lebih cepat dibandingkan NH_4Cl . Berdasarkan data tersebut maka larutan KCl 0,1 M dipilih sebagai larutan elektrolit pendukung untuk kondisi optimum pengukuran, dan digunakan untuk pengukuran selanjutnya. Nilai arus puncak pengukuran Cd(II) dan Cu(II) dengan variasi elektrolit pendukung diperlihatkan pada tabel 2 berikut ini.

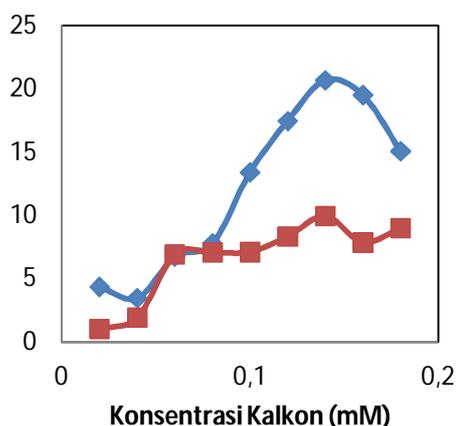
Tabel 2. Hubungan variasi elektrolit pendukung terhadap arus puncak (I_p)

Elektrolit Pendukung	Arus Puncak (I_p)	
	Cd(II)	Cu(II)
NH_4Cl 0,1 M	3,25	18,86
b	4,61	18,19
KCl 0,1 M	9,03	41,93
	9,01	42,39

Konsentrasi Kalkon

Dalam penelitian ini kemudian dipelajari pengaruh konsentrasi kalkon terhadap kondisi optimum pengukuran. Kalkon sebagai pengompleks, akan membentuk kompleks dengan 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 dengan ion logam akan menghasilkan arus puncak yang tinggi. Pemilihan kalkon sebagai pengompleks dalam penelitian ini didasarkan pada penelitian sebelumnya dimana telah dilakukan pengukuran variasi pengompleks dan didapatkan hasil optimumnya yaitu kalkon. Dapat disimpulkan bahwa kalkon memiliki selektivitas yang tinggi terhadap logam Cd(II) dan Cu(II). Dalam penelitian ini kemudian dilakukan penentuan kondisi optimum untuk konsentrasi kalkon yang digunakan.

Penentuan konsentrasi optimum kalkon dilakukan pada variasi konsentrasi 0,02 mM; 0,04 mM; 0,06 mM; 0,08 mM; 0,1 mM; 0,12 mM; 0,14 mM; 0,16 mM; dan 0,18 mM. Hasilnya dapat dilihat pada Gambar 6.



Gambar 6. Kurva hubungan konsentrasi kalkon (mM) Vs arus puncak (I_p). Kondisi pengukuran: campuran larutan standar Cd(II) 50 $\mu\text{g/L}$ (—◆—); larutan standar Cu(II) 100 $\mu\text{g/L}$ (—■—); KCl 0,1 M; waktu akumulasi 70 detik; potensial akumulasi -0,7 V dan *scan rate* -0,1 V hingga -0,6 V.

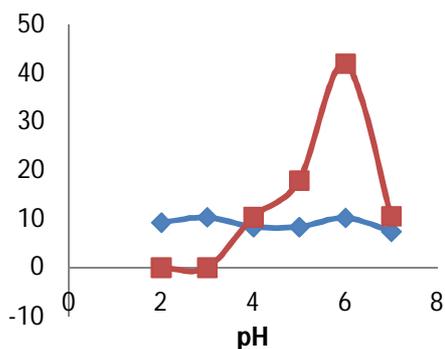
Pada penelitian sebelumnya, konsentrasi kalkon optimum yang digunakan dalam

penentuan logam Cd(II) dan Cu(II) tunggal dengan AdSV adalah 0,12 mM. Sedangkan pada penelitian ini, yaitu penentuan kedua logam secara serentak didapatkan konsentrasi kalkon optimum yaitu 0,14 mM. Hal ini terlihat pada kurva hubungan konsentrasi kalkon dengan arus puncak (Gambar 6) bahwa terjadi peningkatan arus pada rentang konsentrasi 0,02 mM sampai 0,14 mM dan menurun pada rentang konsentrasi 0,16 mM sampai 0,18 mM. Artinya, konsentrasi pengompleks 0,14 mM memberikan arus puncak maksimum.

Pada konsentrasi pengompleks lebih kecil belum terjadi kompleks sempurna antara logam dan pengompleks sehingga arus yang didapat masih kecil. Pada konsentrasi optimum, logam dan pengompleks telah terkompleks sempurna sehingga memberikan arus optimum. Pada konsentrasi lebih besar dimungkinkan terjadi kompetisi antar pengompleks sebagai ligan dalam berikatan dengan ion logam sehingga arus menurun. Selain itu dimungkinkan terbentuk lapisan tebal di elektroda sehingga menghalangi terjadinya transfer elektron. Berdasarkan hal tersebut, konsentrasi 0,14 mM dipilih sebagai kondisi optimum dalam penentuan konsentrasi kalkon, dan digunakan untuk pengukuran selanjutnya.

Pengaruh pH Larutan

Penentuan kondisi optimum berikutnya adalah pengaruh pH larutan. Dalam pengukuran menggunakan metoda AdSV ini, pH merupakan parameter yang sangat penting karena berkaitan dengan pembentukan senyawa kompleks antara kalkon dengan logam Cd(II) dan Cu(II) di dalam larutan. pH berperan dalam meningkatkan kestabilan kompleks yang terbentuk. Optimasi penentuan pH dilakukan pada rentang pH 2 sampai pH 7. Hasilnya dapat dilihat pada Gambar 7.



Gambar 7. Kurva hubungan pH larutan Vs arus puncak (Ip). Kondisi pengukuran: larutan standar Cd(II) 50 µg/L (—◆—); larutan standar Cu(II) 100 µg/L (—■—); KCl 0,1 M; kalkon 0,14 mM; waktu akumulasi 70 detik; potensial akumulasi -0,7 V dan *scan rate* -0,1 V hingga -0,6 V.

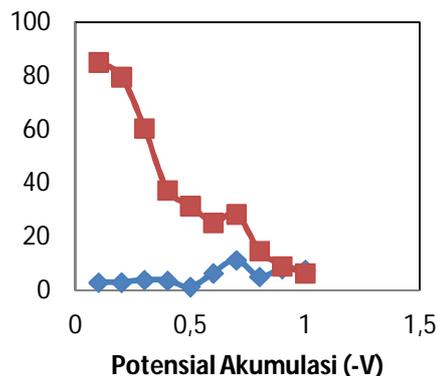
Pada penentuan secara tunggal, didapatkan pH optimum untuk Cd(II) yaitu pada pH 7 dan Cu(II) pada pH 6. Sedangkan pada penentuan kedua logam secara serentak, pH yang didapatkan untuk kondisi optimum adalah pH 6, dimana pH tersebut merupakan rentang pH kompromi untuk kedua logam. Hal ini dapat dilihat pada kurva hubungan pH larutan dengan arus puncak (Gambar 7).

Gambar 7 memperlihatkan pada rentang pH 2 – 5 terjadi kenaikan arus namun tidak terlalu signifikan. Pada pH 6 arus Cu(II) meningkat tajam dan terjadi penurunan arus pada pH 7. Sedangkan untuk logam Cd(II) pengaruh kenaikan pH tidak terlalu signifikan atau arus yang dihasilkan cenderung konstan. Berdasarkan hal ini, pH 6 dipilih sebagai pH optimum dan digunakan untuk pengukuran selanjutnya.

Potensial Akumulasi

Penentuan kondisi optimum selanjutnya yaitu pengaruh potensial akumulasi terhadap kondisi optimum pengukuran. Potensial akumulasi dipilih potensial yang lebih negatif dari nilai potensial setengah puncak Cd(II) dan Cu(II). Dimana potensial setengah puncak untuk kedua logam berturut-turut adalah -0,22 V dan -0,55 V. Pada saat pengukuran, potensial awal dipilih potensial yang lebih positif dari potensial setengah puncak, kemudian *scan* potensial berlangsung ke potensial yang lebih negatif. Penentuan potensial akumulasi

optimum pengukuran divariasikan mulai dari potensial akumulasi -0,1 V sampai -1 V. Hasilnya dapat dilihat pada Gambar 8.



Gambar 8. Kurva hubungan potensial akumulasi Vs arus puncak (Ip). Kondisi pengukuran: larutan standar Cd(II) 50 µg/L (—◆—); larutan standar Cu(II) 100 µg/L (—■—); KCl 0,1 M; kalkon 0,14 mM; pH 6; waktu akumulasi 70 detik dan *scan rate* -0,1 V hingga -0,6 V.

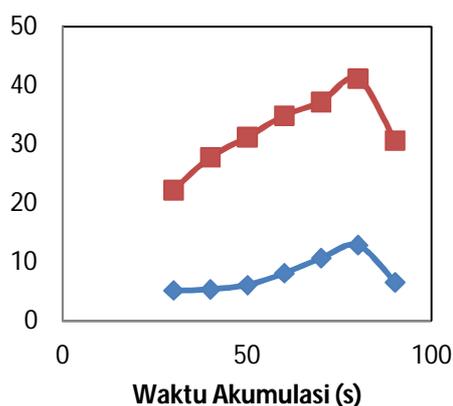
Potensial akumulasi adalah potensial pada saat analit terakumulasi atau terdeposisi pada permukaan elektroda kerja. Dimana potensial akumulasi dipilih potensial yang lebih negatif dari potensial setengah puncak dari ion atau ion-ion yang akan dianalisa.

Gambar 8 memperlihatkan bahwa pada range potensial -0,1 V sampai -0,5 V terjadi penurunan arus puncak dengan meningkatnya potensial ke arah potensial yang lebih negatif. Dimana arus puncak Cu(II) lebih tinggi dibandingkan arus puncak Cd(II). Hal ini disebabkan karena potensial -0,3 V telah memasuki range yang lebih negatif dari potensial setengah puncak Cu(II) yang terletak pada potensial -0,22 V, sedangkan untuk Cd(II) yang potensial setengah puncaknya terletak pada potensial -0,6 V belum tercapai. Oleh karena itu, arus puncak Cd(II) pada range tersebut rendah. Kemudian pada saat pertukaran potensial -0,6 V hingga -0,7 V terjadi peningkatan arus puncak pada kedua logam, dimana Cd(II) telah memasuki range potensial yang lebih negatif dari potensial setengah puncaknya. Kemudian menurun kembali pada range -0,8 V sampai -1 V. Berdasarkan kurva di atas potensial -0,7 V dipilih sebagai potensial akumulasi optimum dan digunakan untuk pengukuran berikutnya. Potensial akumulasi yang diperoleh dengan

pengukuran Cd(II) dan Cu(II) secara serentak ini, sama dengan potensial akumulasi yang diperoleh dalam pengukuran kedua logam secara tunggal yaitu -0,7 V.

Waktu Akumulasi

Pada penelitian selanjutnya dilakukan penentuan kondisi optimum waktu akumulasi. Waktu akumulasi merupakan waktu yang dibutuhkan analit untuk terakumulasi atau terdeposisi pada permukaan elektroda merkuri. Semakin lama waktu akumulasi maka semakin banyak analit yang terakumulasi atau terdeposisi pada elektroda merkuri, sehingga arus yang dihasilkan besar. Penentuan kondisi optimum untuk parameter waktu akumulasi dilakukan dengan memvariasikan waktu akumulasi pengukuran, yaitu 30 detik sampai 90 detik. Hasil pengukurannya dapat dilihat pada Gambar 9.



Gambar 9. Kurva hubungan waktu akumulasi Vs arus puncak (I_p). Kondisi pengukuran: larutan standar Cd(II) 50 $\mu\text{g/L}$ (—◆—); larutan standar Cu(II) 100 $\mu\text{g/L}$ (—■—); KCl 0,1 M; kalkon 0,14 mM; pH 6; potensial akumulasi -0,7 V dan *scan rate* -0,1 V hingga -0,6 V.

Gambar 9 memperlihatkan pada rentang waktu 30 detik sampai 80 detik terlihat arus puncak meningkat seiring meningkatnya waktu akumulasi yang digunakan, namun pada waktu akumulasi 90 detik terjadi penurunan arus puncak yang dihasilkan. Secara teori, semakin lama waktu akumulasi maka semakin banyak analit yang terakumulasi pada permukaan elektroda merkuri sehingga pada saat stripping dihasilkan arus yang besar. Namun setelah waktu akumulasi 90 detik arus puncak menurun. Hal ini disebabkan karena

terjadi kejenuhan pada permukaan elektroda, sehingga pada saat stripping tidak semua analit terlepas dari permukaan elektroda yang mengakibatkan arus yang dihasilkan kecil. Dengan demikian waktu akumulasi 80 detik dipilih sebagai waktu akumulasi optimum pengukuran dan digunakan untuk penelitian selanjutnya. Hasil ini berbeda dengan pengukuran secara tunggal, dimana waktu akumulasi yang didapatkan adalah 60 detik.

Standar Deviasi Relatif (SDR)

Standar deviasi relatif (SDR) digunakan untuk melihat ketelitian suatu metoda dalam kondisi operasi yang sama dalam interval waktu yang tidak terlalu lama. Penentuan standar deviasi relatif dilakukan pada konsentrasi larutan Cd(II) 50 $\mu\text{g/L}$ dan Cu(II) 100 $\mu\text{g/L}$ dengan 6 kali pengulangan ($n = 6$). Kondisi pengukuran diatur sesuai dengan kondisi optimum yang telah didapatkan yaitu; larutan elektrolit pendukung KCl 0,1 M; konsentrasi pengompleks kalkon 0,14 mM; pH larutan 6; potensial akumulasi -0,7 V dan waktu akumulasi 80 detik. Hasilnya dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Hasil Pengukuran Larutan Standar Cd(II) 50 $\mu\text{g/L}$ dan Cu(II) 100 $\mu\text{g/L}$

Pengulangan	Arus Puncak	Arus Puncak
	(nA) Cd	(nA) Cu
1	8,74	41,88
2	9,94	39,53
3	10,08	39,28
4	9,83	39,68
5	10,38	39,26
6	10,15	39,10
Rata-rata	9,853	39,781
Standar Deviasi	0,5769	1,0294
SDR	5,85%	2,58%

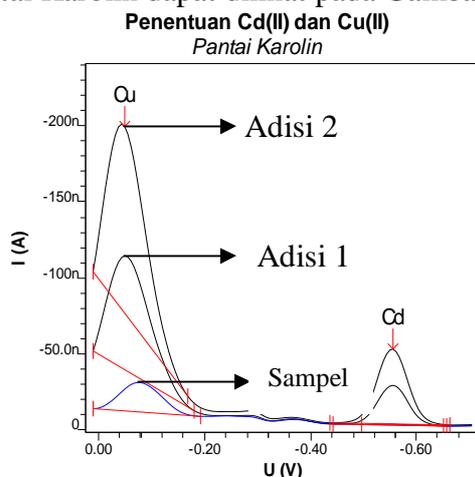
Pada tabel 3 dapat dilihat bahwa standar deviasi relatif yang didapatkan untuk penentuan logam Cd(II) dan Cu(II) secara serentak masing-masing adalah 5,85% untuk logam Cd(II) dan 2,58% untuk logam Cu(II). Semakin kecil nilai SDR, maka semakin tinggi ketelitian dari metoda tersebut. Berdasarkan metoda AOAC¹⁹, nilai SDR yang baik untuk

larutan dengan konsentrasi 50 µg/L dan 100 µg/L adalah kecil dari 8%. Berdasarkan nilai SDR tersebut dapat disimpulkan, metoda ini memiliki ketelitian yang tinggi karena SDR yang diperoleh untuk masing-masing logam kecil dari 8%.

Pada penelitian sebelumnya, untuk penentuan logam Cd(II) dan Cu(II) secara tunggal dengan metoda AdSV didapatkan SDR 4,61% untuk logam Cd(II) dan 4,27% untuk logam Cu(II). Nilai SDR yang diperoleh kecil dari 8% menunjukkan bahwa metoda AdSV untuk pengukuran logam secara serentak dan secara tunggal, keduanya memiliki ketelitian yang tinggi.

Aplikasi pada Sampel

Kondisi optimum penentuan Cd(II) dan Cu(II) secara serentak dengan AdSV yang telah didapatkan dalam penelitian ini, kemudian diaplikasikan untuk pengukuran sampel air laut. Sampel di ambil pada beberapa titik di daerah perairan Bungus Padang, antara lain pantai karolin (bagian tepi dan tengah), teluk pandan, Teluk Buo, dan tempat penangkapan ikan (TPI). Pengukuran sampel dilakukan dengan metoda standar adisi menggunakan kondisi optimum yang telah didapatkan, yaitu pada potensial akumulasi -0,7 V, waktu akumulasi 80 detik, pH 6 dan konsentrasi kalkon 0,14 mM. Hasil pengukuran sampel untuk penentuan Cd(II) dan Cu(II) di daerah Pantai Karolin dapat dilihat pada Gambar 10.



Gambar 10. Voltammogram pengukuran sampel air laut pada daerah Pantai Karolin bagian tepi dengan metoda standar adisi dengan kondisi pengukuran: KCl 0,1 M; kalkon 0,14 mM; pH 6; potensial akumulasi -0,7 V dan scan rate -0,1 V hingga -0,6 V.

Gambar 10 memperlihatkan voltammogram pengukuran sampel air laut pada daerah pantai karolin bagian tepi dengan metoda standar adisi menggunakan alat voltameter *Methrom 797 Computrace*, dengan kondisi pengukuran diatur sesuai kondisi optimum yang telah didapatkan sebelumnya. Dari gambar dapat terlihat bahwa terjadi kenaikan arus setelah penambahan dua kali adisi larutan standar Cd(II) 5 mg/L dan Cu(II) 10 mg/L sebanyak 0,4 mL. Hal ini menunjukkan bahwa di dalam sampel tersebut terdapat Cd(II) dan Cu(II). Selain itu, dari gambar voltammogram yang diperoleh, dapat disimpulkan bahwa metoda ini selektif untuk kedua analit yang di analisa. Hal ini dapat dibuktikan dari puncak voltammogram yang terpisah sempurna antara Cd(II) dan Cu(II).

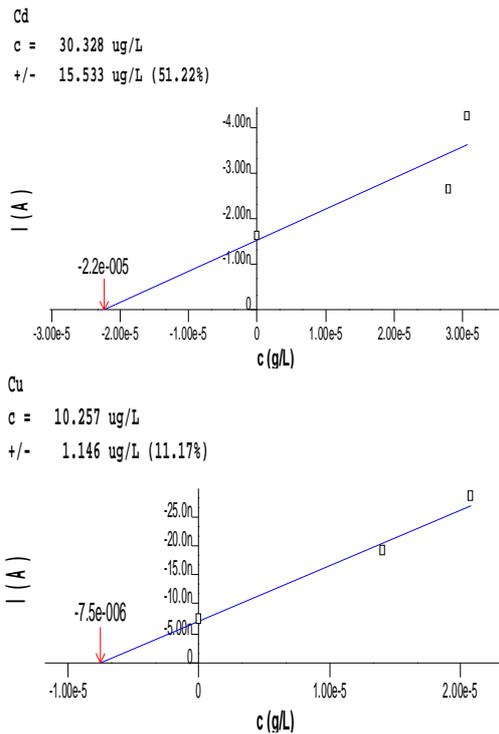
Tabel 4 memperlihatkan kandungan Cd(II) dan Cu(II) pada sampel air laut yang diambil pada beberapa titik di daerah perairan Bungus Padang, menggunakan metoda AdSV.

Tabel 4. Kandungan Cd(II) dan Cu(II) pada sampel Air Laut

No.	Daerah Pengambilan Sampel	Cd(II) µg/L	Cu(II) µg/L
1.	Karolin Tepi	30,328	10,257
2.	Karolin Tengah	10,638	18,907
3.	Teluk Pandan	2,431	47,120
4.	Teluk Buo	16,295	19,461
5.	TPI	21,822	21,562

Konsentrasi Cd(II) dan Cu(II) yang diperoleh pada daerah Pantai Karolin bagian tepi cukup tinggi. Tingginya kandungan logam pada daerah ini kemungkinan berasal dari limbah domestik serta sampah-sampah yang mengandung logam yang dibuang ke pantai. Selain itu, pengikisan atau abrasi yang terjadi pada batuan mineral disekitar pantai juga dapat menjadi penyebab tingginya kadar logam di daerah tersebut.

Konsentrasi sampel air laut pada daerah pantai karolin diperoleh berdasarkan kurva kalibrasi yang diperlihatkan pada Gambar 11.



Gambar 11. Kurva kalibrasi pengukuran sampel air laut pada pantai Karolin bagian tepi dengan metoda standar adisi.

Penentuan Perolehan Kembali

Penentuan nilai perolehan kembali dilakukan untuk mengetahui tingkat ketepatan suatu metoda. Perolehan kembali ditentukan dengan cara menambahkan sejumlah larutan standar dengan konsentrasi tertentu ke dalam salah satu larutan sampel yang telah diketahui konsentrasinya melalui metoda standar adisi. Hasil pengukuran kemudian di bandingkan dengan konsentrasi sampel dan standar yang ditambahkan. Pada penelitian ini nilai perolehan kembali dipelajari dari sampel air laut yang diambil di daerah pantai karolin bagian tepi.

Penentuan nilai perolehan kembali dilakukan dengan menambahkan 10 mL larutan standar Cd(II) 50 $\mu\text{g/L}$ dan Cu(II) 100 $\mu\text{g/L}$ ke dalam 80 mL sampel air laut. Hasil perolehan kembali dapat dilihat pada Tabel 5.

Tabel 5. Data Perolehan Kembali Cd(II) dan Cu(II) dengan metoda AdSV

No.	Cd(II)			Cu(II)		
	A ($\mu\text{g/L}$)	B ($\mu\text{g/L}$)	C Recovery (%)	A ($\mu\text{g/L}$)	B ($\mu\text{g/L}$)	C Recovery (%)
1.	0,4256	5,333	95,29	2,8088	12,198	10
2.	0,4256	4,591	91,59	2,8088	12,137	10
3.	0,4256	5,665	104,41	2,8088	12,359	10
	Jumlah		294,59	Jumlah		286,54
	Rata-rata		95,23	Rata-rata		95,51

Keterangan:

Ket: A = Konsentrasi sampel

B = Konsentrasi sampel setelah penambahan standar

C = Konsentrasi standar yang ditambahkan

Dari Tabel 5 terlihat bahwa nilai persen perolehan kembali Cd(II) dan Cu (II) dengan metoda Stripping Adsorptif masing-masing adalah 98,23% dan 95,51%. Nilai perolehan kembali pada penelitian ini cukup baik, karena berdasarkan literatur nilai persen perolehan kembali untuk larutan dengan konsentrasi 10-100 $\mu\text{g/L}$ berada pada rentang 70% sampai 110%.¹⁹ Artinya, metoda ini memiliki ketepatan yang cukup baik.

Pada penelitian sebelumnya, untuk penentuan logam Cd(II) dan Cu(II) secara tunggal didapatkan persen perolehan kembali yaitu 99,04% untuk Cd(II) dan 98,31% untuk Cu(II). 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% - 110%.

KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, yaitu Optimasi Penentuan Cd(II) dan Cu(II) secara Serentak dengan Voltametri Stripping Adsorptif didapatkan kondisi optimum pengukuran yaitu; elektrolit pendukung KCl

0,1 M; konsentrasi pengompleks kalkan 0,14 mM; pH larutan 6; potensial akumulasi -0,7 V; dan waktu akumulasi 80 detik. Hasil penentuan standar relatif yang didapatkan adalah 5,85% untuk logam Cd(II) dan 2,58% untuk logam Cu(II). Dari hasil SDR ini dapat disimpulkan bahwa metoda penentuan Cd(II) dan Cu(II) secara serentak ini memiliki tingkat ketelitian yang tinggi berdasarkan metoda AOAC karena SDR yang diperoleh untuk masing-masing logam kecil dari 8%.

Penentuan nilai perolehan kembali juga dilakukan dalam penelitian ini untuk mengetahui ketepatan metoda yang digunakan, dan diperoleh persen perolehan kembali untuk kedua logam adalah 98,23% untuk Cd(II) dan 95,51% untuk Cu(II). Berdasarkan hasil perolehan kembali yang didapatkan, dapat disimpulkan bahwa metoda ini memiliki ketepatan yang cukup tinggi.

DAFTAR PUSTAKA

1. A. Rahman, Kandungan Logam Berat Timbal (Pb) dan Kadmium (Cd) pada Beberapa Jenis Krustasea di Pantai Batakan dan Takisung Kabupaten Tanah Laut Kalimantan Selatan, *Bioscientiae*, 3 : 93-101, (2006).
2. Fardiaz, S., *Polusi Air dan Udara*, Penerbit Kanisius, Yogyakarta, 1995.
3. J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, John Willey and Sons, Inc. Publications, New York, 2000, 81-84 dan 108-110.
4. L. Meijes, *Handbook of Analytical Chemistry*, Mc.Grow Hill, New York. 1962.
5. Plambeck, *Electroanalytical Chemistry*, Willey-Inter Science, 1962.
6. C. Buhatika, *Studi Optimasi Penentuan Cd(II) secara Voltametri Stripping Adsorptif*, Skripsi, FMIPA Unand, Padang, 2010.
7. Y. S. Ritonga, *Studi Optimasi Penentuan Cu(II) secara Voltametri Stripping Adsorptif*, Skripsi, FMIPA Unand, Padang, 2010.
8. R. Apriliani, *Studi Penggunaan Kurkumin Sebagai Modifier Elektroda Pasta Karbon Untuk Analisis Timbal(II) secara Stripping Voltammetry*, Skripsi, FMIPA Universitas Sebelas Maret, Surakarta, 2009.
9. Taufiq Andrianto T, *Audit Lingkungan*, Global Pustaka Utama Yogyakarta, 2002.
10. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advance Inorganic Chemistry A Comprehensive text*. Interscience Publisher, London, 1996.
11. M.Waldichuck, *Pollution and Psysiology of Marine Organism*, Academic Press, London, 1974.
12. Kantor Kementrian Negara Lingkungan Hidup, Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup No. Kep-51/2004 Tentang Pedoman Penetapan Baku Mutu Air Laut, Jakarta, 2004.
13. H. Palar, *Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat*. Rineka Cipta. Jakarta, 1994.
14. Mulyono HAM, *Kamus Kimia*, Bumi Aksara, Jakarta, 2007, 405.
15. Saryati dan Siti Wardiyati, *Aplikasi Voltametri Untuk Penentuan Logam Berat Dalam Bahan Lingkungan*, Jurnal Sains Materi Indonesia, Edisi khusus Desember, 2008, 265-270.
16. P. Proti, *Introduction to Modern Voltammetric and Polarographic Analisis Techniques* 4th ed, Amel Electrochemistry. 2001.
17. R. Kalvoda, and M. Kopanica, Adsorptive Stripping Voltammetry in Trace Analysis, *Pure & Appl. Chem*, 61: 97-112, (1989).
18. Harmita, *Petunjuk Pelaksanaan Validasi Metoda dan Cara Perhitungannya*, *Majalah Ilmu Kefarmasian*, 3(1): 117-135 (2004).
19. 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 04/07/2011.