

OPTIMASI PENENTUAN LOGAM Fe(II) DAN Fe(III) SECARA SIMULTAN DENGAN METODA ADSORPTIVE STRIPPING VOLTAMMETRY (AdSV)

Nanda Rade Putra^a, Hamzar Suyani^b, Deswati^b

^aJurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

^bLaboratorium Kimia Instrument, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

e-mail: gtot.evo@gmail.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract

Research about optimization of Fe(II) and Fe(III) determination simultaneously by adsorptive voltammetry stripping (AdSV) has been done. Researched concentration of calcon, pH, potential of accumulation, and optimum time of accumulation as standard used in this method. From the result, optimum condition of kalkon concentration was 0,6 mM, pH 7, potential of accumulation - 0,6 V and time of accumulation was 70 second. The result of relative deviation standard in standard solution of 10 µg/L Fe(II), and 10 µg/L Fe(III) was 1,33% for Fe(II) and 3,48 % for Fe(III). It showed that accuracy level of method was good enough with 10 accuracy. The method was applied in 3 samples with recovery level 98,6% for Fe(III), and 0% for Fe(II).

Key word: iron, calcon, adsorptive voltammetry stripping

I. Pendahuluan

Di muka bumi ini sedikitnya terdapat 80 jenis dari 109 unsur kimia yang telah teridentifikasi sebagai jenis logam berat. Berdasarkan sudut pandang toksikologi, logam berat ini dapat dibagi dalam dua jenis. Jenis pertama adalah logam berat esensial, di mana keberadaannya dalam jumlah tertentu sangat dibutuhkan oleh organisme hidup, namun dalam jumlah yang berlebihan dapat menimbulkan efek racun. Contoh logam berat ini adalah Zn, Cu, Fe, Co, Mn dan lain sebagainya. Sedangkan jenis kedua adalah logam berat tidak esensial atau beracun, di mana keberadaannya dalam tubuh masih belum diketahui manfaatnya atau bahkan dapat bersifat racun, seperti Hg, Cd, Pb, Cr dan lain-lain.¹

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)². 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.²

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 lainnya⁴. Selain itu, tahap prekonsentrasi dari metoda AdSV lebih singkat dibanding metoda lain yang umumnya kurang dari satu menit⁵. 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 ng/L ³.

Voltametri Stripping Adsorptif dapat digunakan untuk analisa molekul organik seperti dopamin, dibuton, dan untuk kompleks-kompleks logam yang sulit dianalisa dengan Voltametri Stripping Anodik, seperti: Kobal, Nikel maupun Besi. Pada AdSV, ion logam direaksikan terlebih dahulu dengan ligan tertentu, sehingga membentuk senyawa kompleks dan kemudian baru mengalami deposisi (prekonsentrasi pada permukaan elektroda).^{4,5}

Voltametri Stripping merupakan metoda yang sangat sensitif dan dapat digunakan untuk menganalisa spesies dalam larutan dalam konsentrasi yang sangat kecil hingga mencapai konsentrasi $\mu\text{g/L}$. Alat voltametri stripping disusun dengan suatu larutan bebas oksigen yang mengandung satu ion atau lebih yang dapat direduksi pada elektroda kerja (seperti elektroda tetapan merkuri menggantung). Jika kemudian voltametri stripping diletakkan pada nilai tetap yang lebih negatif daripada potensial yang dijumpai di antara ion yang dapat direduksi, maka akan terjadi elektrolisis. Pada elektroda kerja terjadi pengendapan logam. Jika pengendapan logam terjadi pada elektroda merkuri seperti HMDE, biasanya akan terbentuk amalgam (suatu paduan antara logam merkuri dengan logam lainnya). Laju pembentukan amalgam ini akan dipengaruhi oleh besarnya arus yang mengalir oleh konsentrasi ion-ion tereduksi oleh laju perjalanan ion tersebut ke elektroda. Yang terakhir ini akan dikendalikan oleh pengadukan larutan. Jika

waktu deposisi cukup, boleh dikatakan seluruh kadar ion yang direduksi dari larutan dapat dipindahkan ke elektroda.^{5,6,7}

Teknik voltametri stripping terdiri atas beberapa tahap, yaitu Tahap Pertama *Deposition Step* (Tahap Prekonsentrasi). Pada tahap ini ion logam dalam larutan tereduksi dan terkonsentrasi pada elektroda kerja dengan cara memberikan potensial terkontrol (E_{dep}) yang jauh lebih negatif dibandingkan $E_{1/2}$ ion logam. Pengadukan larutan (stirrer) selama tahap ini dapat meningkatkan efisiensi proses deposisi.

Tahap selanjutnya Quiet Step (Tahap Tenang) Pada tahap ini, proses pengadukan larutan dihentikan untuk beberapa saat (sekitar 10 – 15 s) dan sistem dibiarkan mencapai kesetimbangan.

Tahap Terakhir *Stripping* (Pelepasan) Pada tahap ini, terjadi pelepasan electron kembali. Artinya, analit yang sudah menempel atau teradsorpsi dilepaskan kembali dari elektroda kerja dengan memberikan potensial mendadak, atau secara tiba-tiba.^{8,9}

II. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi
Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah garam mohr ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KCl, kalkon, HNO_3 pekat, NH_4OH , metanol, gas N_2 , akuabides dan 3 buah sampel yaitu air kran, air sungai Batu Busuk, dan air laut muara Padang.

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah Metrohm 797 Computrace dengan elektroda kerja HMDE, elektroda pembanding berupa $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$, dan elektroda Pt sebagai elektroda pendukung, pH meter Griffin model 80 Griffin & George Loughborough, Inggris; dan neraca analitis Mettler AE 200, Toledo OH-USA; serta peralatan gelas yang biasa digunakan dilaboratorium seperti gelas ukur, gelas piala, pipet gondok dan yang lainnya.

2.2. Prosedur penelitian

2.2.1. Pembuatan Reagen

Pembuatan Larutan Induk KCl 0,1 M

Ditimbang KCl sebanyak 0,3725 g, dan dilarutkan dengan akuabides dalam labu takar 50 mL sampai tanda batas.

2.2.2. Pembuatan Larutan Induk Fe(II) 1000 mg/L

Ditimbang kristal $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sebanyak 0,7 g, dan dilarutkan dengan akuabides dalam labu 100 mL sampai tanda batas.

2.2.3. Pembuatan Larutan Standar induk Fe(III) 1000 mg/L

Ditimbang logam $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sebanyak 0,48 gram dan dilarutkan dengan akuabides dalam labu 100 mL sampai tanda batas.

2.2.4. Pembuatan larutan standar campuran Fe(II) - Fe(III) 100 mg/L

Larutan standar campuran Fe(II) dan Fe(III) 100 mg/L dibuat dengan mencampurkan 10 mL larutan induk Fe(II) 1000 mg/L dan 10 mL larutan induk Fe(III) 1000 mg/L diencerkan dalam labu 100 mL dengan akuabides sampai tanda batas. Kemudian dibuat larutan standar campuran 10 mg/L dengan melarutkan 10 mL larutan standar campuran 100 mg/L dengan akuabides dengan labu ukur 100 mL. Pengenceran tingkat teras dilakukan sampai konsentrasi 10 $\mu\text{g}/\text{L}$

2.2.5. Pembuatan Larutan Induk Kalkon 1 mM

Ditimbang kalkon sebanyak 0,04163 g, dan dilarutkan dengan metanol dalam labu 100 mL sampai tanda batas.

2.2.6. Pembuatan buffer asetat

Untuk pembuatan Larutan Asam Asetat 0,2 M dapat dibuat dari 11,55 mL asam asetat 17,5 M yang dilarutkan dalam labu 1000 mL sedangkan untuk Larutan Amonium Asetat 0,2 M dapat dibuat dengan 1,5416 g amonium asetat dilarutkan dalam labu 100 mL.

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

Tabel 1. Perbandingan volume asam asetat dan amonium asetat

X	y	pH
49,0	2,0	3
41,0	9,0	4
14,8	35,2	5
2,0	48	6

2.2.7. Pembuatan Buffer Amoniak

Untuk pembuatan Larutan amoniak 0,2 M dapat dibuat dari 30,8 mL amoniak 6,5 M dilarutkan dalam labu 1000 mL, sedangkan untuk Larutan amonium asetat 0,2 M dapat dibuat dengan 1,5416 g amonium asetat dilarutkan dalam 100 mL akuabides¹⁶
 x mL A + y mL B, dilarutkan sampai volume total 100 mL

Tabel 2. Perbandingan volume amoniak dan amonium asetat

X	Y	pH
0,4	49,6	7
2,0	48	8
17,8	32,2	9

2.3. Prosedur Kerja

Disiapkan larutan Fe(II) dan Fe(III), larutan pengompleks, elektrolit pendukung, diatur pH larutan optimum, konsentrasi pengompleks optimum, dan pada alat diatur waktu akumulasi optimum, potensial akumulasi optimum, dan potensial *scan*. Dilakukan pengukuran, sehingga didapat Voltamogram Fe(II) dan Fe(III) pada potensial *scan* yang telah diatur.

2.3.1. Variasi konsentrasi pengompleks

Dimasukkan 10 mL larutan standar campuran Fe(II) dan Fe(III) 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ ke dalam vessel voltammeter, ditambahkan 0,2 mL KCl 0,1 M. Kemudian ditambahkan masing-masing 0,2 mL kalkon dengan variasi konsentrasi 0,1: 0,2: 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9 mM dan ditambahkan 0,2 mL larutan buffer asetat pH 7. Lalu dilakukan pengukuran arus pada potensial -0,7 V dengan waktu 60 detik. Dilakukan pengukuran untuk mendapatkan nilai arus puncak (*I_p*). Dialurkan kurva antara variasi konsentrasi kalkon dengan arus puncak (*I_p*) untuk menentukan konsentrasi kalkon optimum pengukuran.

2.3.2. Variasi pH

Sebanyak 10 mL larutan standar campuran Fe(II) dan Fe(III) 10 µg/L dimasukkan ke dalam vessel voltammeter dan ditambahkan 0,2 mL KCl 0,1 M, ditambah 0,2 mL buffer pH 3 kemudian ditambahkan 0,2 mL kalkon 0,6 mM. Diatur waktu akumulasi 60 s dan potensial akumulasi -0,7 V. Dilakukan pengukuran untuk mendapatkan nilai arus puncak (Ip). Hal yang sama juga dilakukan pengukuran untuk variasi pH 4, 5, 6, 7, 8, 9 kemudian dialurkan kurva antara variasi pH dengan arus puncak (Ip) untuk menentukan pH larutan optimum pengukuran.

2.3.3. Penentuan Kondisi Optimum dengan Variasi Potensial Akumulasi

Dimasukkan 10 mL larutan standar campuran Fe(II) dan Fe(III) 10 µg/L ke dalam vessel voltammeter, ditambahkan 0,2 mL KCl 0,1 M dan 0,2 mL buffer pH 7, kemudian ditambahkan 0,2 mL kalkon 0,6 mM. Dilakukan pengukuran larutan dengan variasi potensial akumulasi -0,2 sampai -0,8 V, dengan waktu akumulasi 70 detik. Selanjutnya dialurkan kurva antara potensial akumulasi Vs arus puncak (Ip). Kemudian ditentukan potensial akumulasi optimum .

2.3.4. Penentuan Kondisi Optimum dengan Variasi Waktu Akumulasi

Dimasukkan 10 mL larutan standar campuran Fe(II) dan Fe(III) 10 µg/L ke dalam vessel voltammeter, ditambahkan 0,2 mL KCl 0,1 M dan 0,2 mL buffer pH 7, kemudian ditambahkan 0,2 mL kalkon 0,6 mM. Diatur potensial akumulasi optimum yang didapatkan. Selanjutnya dilakukan pengukuran larutan dengan variasi waktu akumulasi 20 sampai 120 detik. Selanjutnya dialurkan kurva antara potensial akumulasi Vs arus puncak (Ip). Kemudian ditentukan waktu akumulasi optimum.

2.3.5. Pengukuran Sampel

Sebanyak 10 mL larutan sampel dan 0,2 mL KCl 0,1 M dimasukkan ke dalam voltammeter vessel. Setelah itu baru dilakukan pengukuran sampel dengan menggunakan pH, konsentrasi kalkon, potensial, dan waktu akumulasi yang

didapatkan pada keempat prosedur di atas. Dilakukan pengukuran dengan menggunakan metoda standar adisi untuk mendapatkan konsentrasi Fe(II) dan Fe(III) dalam sampel.

Tabel 3. Set alat penentuan Fe(II) dan Fe(III) secara simultan dengan secara AdSV.

Parameter	Set Pengukuran
Elektroda Kerja	HMDE
Drop Size	7
Amplitudo	0,05 V
Metoda	DP
Waktu Purgung	300 s
Waktu Setimbang	5 s
Potensial Awal	-0,9 V
Potensial Akhir	-1,3 V
Sweep rate	0,0132 V/s

2.3.6. Penentuan Standar Deviasi Relatif

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

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

Keterangan: S = Standar deviasi
/simpangan baku
x = nilai rata-rata

2.3.7. Penentuan Perolehan Kembali

Penentuan perolehan kembali dilakukan dengan menggunakan sampel yang diukur. Persen perolehan kembali diperoleh dari perbandingan konsentrasi sampel yang diperoleh dari pengukuran dengan sejumlah konsentrasi standar dan sampel. % perolehan kembali dihitung dengan rumus:

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

Keterangan :

B = Konsentrasi sampel yang diperoleh

A = Konsentrasi sampel

C = Konsentrasi standar ditambahkan

III. Hasil dan Pembahasan

3.1. Kondisi Optimum Pengukuran

Pada penelitian ini dilakukan penentuan Fe(II) dan Fe(III) secara Voltametri Stripping Adsorptif (AdSV) dengan menggunakan kalkon sebagai pengompleks dan potensial *scan* dari -0.3 V sampai -1,2 V. Dalam penentuan ini diperlukan suatu kondisi optimum pengukuran. Empat parameter yang dilakukan dalam penelitian ini, yaitu potensial akumulasi, waktu akumulasi, pH, dan konsentrasi kalkon,

3.1.1. Variasi Konsentrasi Kalkon

Dalam penelitian ini dipelajari pengaruh konsentrasi kalkon sebagai pengompleks terhadap logam. Kalkon akan membentuk kompleks dengan ion logam dalam hal ini yang berperan yaitu ion Fe(II) dan Fe(III) yang sekaligus berperan sebagai basa lewis yang menyumbangkan pasangan elektron sunyi pada ion logam.

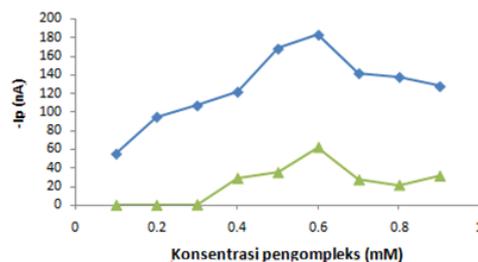
Kestabilan kompleks akan menentukan jumlah analit yang terakumulasi pada permukaan elektroda kerja. Pembentukan kompleks yang stabil akan menghasilkan arus puncak yang tinggi.

Adapun variasi konsentrasi pengompleks dalam larutan uji antara lain 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8 dan 0,9 mM. Hasilnya dapat dilihat pada Gambar 1. Dilihat dari gambar mengalami peningkatan arus dari konsentrasi kalkon 0,2 mM sampai 0,6 mM. Hal ini disebabkan karena masih ada ion Fe(II) dan Fe(III) yang belum membentuk senyawa kompleks yang sempurna dengan kalkon sehingga arus yang dihasilkan lebih kecil.

Sedangkan pada konsentrasi kalkon diatas 0,7 mM terjadi penurunan arus puncak. Hal ini disebabkan karena terjadinya kejenuhan pada permukaan elektroda kerja, sehingga pada saat stripping tidak semua analit terlepas dari permukaan elektroda

yang mengakibatkan arus yang dihasilkan kecil¹⁷.

Selain itu dimungkinkan terbentuk lapisan tebal di elektroda sehingga menghalangi terjadinya transfer elektron. Berdasarkan hal tersebut, konsentrasi 0,6 mM dipilih sebagai kondisi optimum.



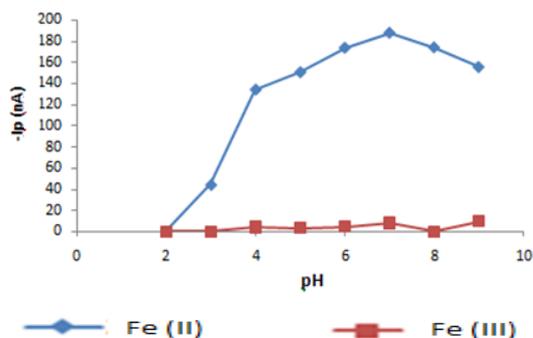
Gambar 1. Hubungan konsentrasi kalkon terhadap arus puncak (I_p)
Kondisi pengukuran: Fe(II) 10 µg/L dan Fe(III) 10 µg/L; KCl 0,1 M ;waktu akumulasi 60 s; potensial akumulasi -0,7 V; pH 7.

3.1.2. Variasi pH

Penentuan kondisi optimum berikutnya adalah pengaruh pH terhadap larutan Fe(II) dan Fe(III) 10 µg/L. Optimalnya penentuan ini dipelajari pada pH 2 sampai 9. Penentuan pH sangat penting karena berkaitan dengan pembentukan senyawa kompleks antar kalkon dengan logam. pH berperan dalam meningkatkan kestabilan kompleks yang terbentuk. Hasilnya digambarkan pada Gambar 2.

Dari Gambar 2 terlihat pengaruh pH terhadap arus puncak (I_p) pada analisa Fe(II) dan Fe(III) didapatkan kondisi optimum pada pH 7. Pada kondisi optimum terbentuk kompleks yang stabil antara ion Fe(II) dan Fe(III) sehingga dapat meningkatkan arus puncak. Pada pH yang lebih kecil dari 7, arus puncak lebih kecil karena pada pH tersebut kondisi larutan bersifat asam yang mengandung jumlah proton (H^+) yang lebih banyak menyebabkan ligan (kalkon) lebih dominan mengikat proton (H^+) dibandingkan Fe(II) dan Fe(III). Sedangkan pH yang lebih besar dari 7 terjadinya penurunan nilai arus puncak akibatnya adanya ion OH^- yang

menyebabkan ion logam membentuk hidroksidanya sehingga arus yang dihasilkan menurun. Untuk itu pH 7 dipilih sebagai kondisi optimum yang akan digunakan untuk analisa selanjutnya.

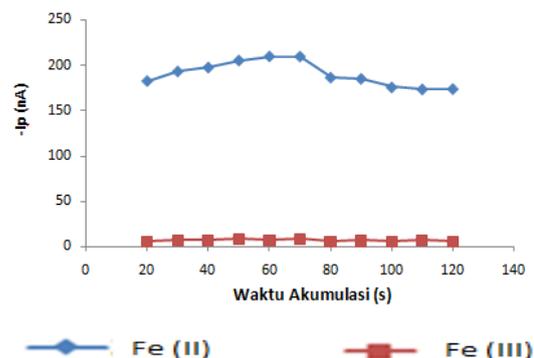


Gambar 2. Hubungan pH terhadap arus puncak (Ip). Kondisi pengukuran: Fe(II) 10 µg/L dan Fe(III) 10 µg/L; KCl 0,1 M ; waktu akumulasi 60 s; potensial akumulasi -0,7 V; kalkon 0,6 mM.

3.1.3. Variasi Waktu

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

Penentuan kondisi optimum untuk parameter akumulasi dilakukan dengan memvariasikan waktu akumulasi pengukuran yaitu 20 detik sampai 120 detik. Hasil pengukuran dilihat pada Gambar 3.

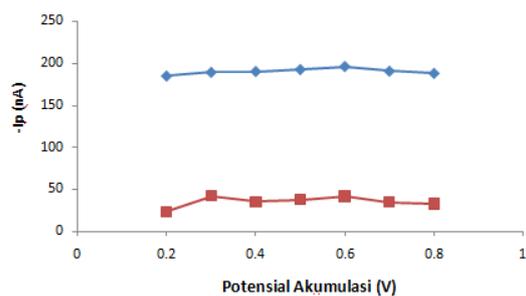


Gambar 3. Hubungan waktu terhadap arus puncak (Ip). Kondisi pengukuran : larutan standar Fe(II) 10 µg/L dan Fe(III) 10 µg/L ; KCl 0,1 M; kalkon 0,6 mM; Potensial akumulasi -0,7 V ; pH 7.

Gambar 3 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 terabsorpsi 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 70 s. Hal ini karena pada saat waktu deposisi 70 s tahap deposisi semua analit teradsorpsi lebih banyak ke permukaan elektroda sehingga menghasilkan arus puncak yang tinggi. Dilanjutkan pengukuran pada waktu akumulasi 80 s menghasilkan arus puncak lebih rendah dibandingkan pada waktu akumulasi 70 s, hal ini disebabkan karena terjadinya kejenuhan pada permukaan elektroda sehingga pada saat stripping tidak semua analit yang terlepas dari permukaan elektroda.

3.1.4. Variasi Potensial Akumulasi

Dari penelitian ini dilakukan penentuan hubungan antara potensial akumulasi dan arus puncak terhadap larutan standar Fe(II) dan Fe(III) 10 µg/L yang diuji pada rentang -0,2 volt sampai -0,8 volt. Hasil dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Hubungan potensial akumulasi (V) terhadap arus puncak (Ip). Kondisi pengukuran: Fe(II) 10 µg/L dan Fe(III) 10 µg/L, KCl 0,1 M ; pH 7; waktu akumulasi 70 s; kalkon 0,6 mM.

—●— Fe (II) —■— Fe (III)

Potensial akumulasi adalah potensial pada saat analit terdeposisi pada elektroda kerja. Dilihat pada gambar 5, bahwa setiap variasi potensial yang diberikan memberikan nilai arus puncak yang berbeda. Pada potensial akumulasi -0,2 V sampai -0,6 V terjadi kenaikan arus puncak secara signifikan, hal ini disebabkan terjadinya proses deposisi kompleks analit pada permukaan elektroda kerja yang belum mencapai maksimum. Kemudian menurun kembali pada potensial -0,7 V sampai -0,8 V, hal ini disebabkan karena terjadinya proses deposisi kompleks analit pada permukaan elektroda kerja yang mencapai maksimum. Berdasarkan kurva diatas potensial -0,6 V dipilih sebagai potensial akumulasi optimum yang digunakan untuk pengukuran selanjutnya.

3.1.5. Standar Deviasi Relatif (SDR)

Standar deviasi relatif (SDR) digunakan untuk melihat ketelitian suatu metoda pada kondisi operasi yang sama dalam interval waktu yang tidak lama. Penentuan standar deviasi relatif dilakukan pada konsentrasi larutan Fe(II) 10 µg/L dan Fe(III) 10 µg/L dengan 9 kali pengulangan ($n = 10$), hasilnya dapat dilihat pada Tabel 4:

Tabel 4. Hasil Pengukuran Larutan Standar Fe(II) 10 µg /L dan Fe(III) 10 µg/L

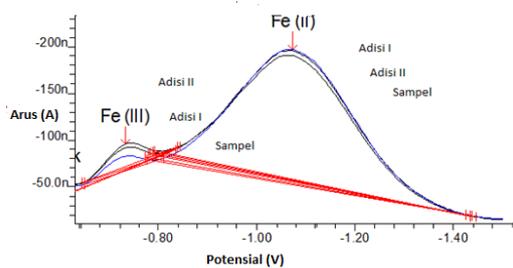
Pengulangan	Arus Puncak Fe(II)	Arus Puncak Fe(III)
1	255,4	29,87
2	262,4	32,01
3	256,8	32,52
4	257,1	31,74
5	254,1	29,14
6	261,7	31,87
7	260,8	31,78
8	261,8	31,08
9	264,7	30,33
10	259,4	30,09
Rata-rata	259,4	31,09
Standar Deviasi	3,455	1,084
SDR	1,33 %	3,48 %

Dari tabel 4 diatas dapat dilihat didapatkan arus puncak rata-rata 259,4 nA untuk Fe(II) dan 31,09 nA untuk Fe(III). sehingga didapatkan standar deviasi relatif secara serentak masing-masing 1,33% untuk logam Fe(II) dan 3,48% Fe(III). Semakin kecil nilai SDR, maka semakin tinggi ketelitian dari metoda tersebut. Berdasarkan metoda AOAC, nilai SDR yang baik untuk larutan dengan konsentrasi 10 µg/L adalah kecil dari 15 %. Berdasarkan nilai SDR yang diperoleh tersebut dapat disimpulkan, metode ini memiliki ketelitian yang tinggi karena SDR yang diperoleh untuk masing-masing logam kecil dari 15 %.

3.2. Aplikasi pada Sampel

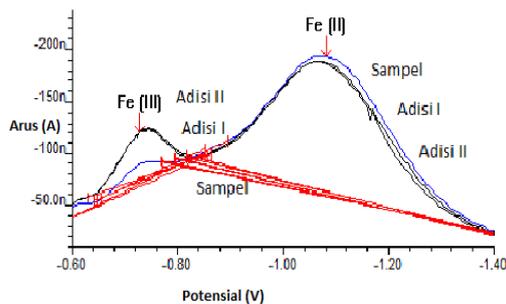
Aplikasi metoda ini dalam penentuan Fe(II) dan Fe(III) dilakukan pada 3 buah sampel yakni Air Kran Laboratorium Kimia Pengukuran, Air Sungai Batu Busuk, dan Air Laut Muara Padang dengan menggunakan kondisi optimum pengukuran yang telah didapatkan, yaitu pada potensial akumulasi -0,6 V, waktu akumulasi 70 detik, pH 7 dan konsentrasi kalkon 0,6 mM. Pengukuran sampel dilakukan dengan menggunakan metoda standar adisi.

Hasil pengukuran sampel untuk penentuan Fe(II) dan Fe(III) pada sampel ditunjukkan pada Gambar 5, 6, dan 7



Gambar 5. Voltammogram sampel air Kran Laboratorium, dengan metoda standar adisi pada potensial $-0,6$ V, waktu akumulasi 70 detik, pH larutan 7, konsentrasi kalkon 0,6 mM.

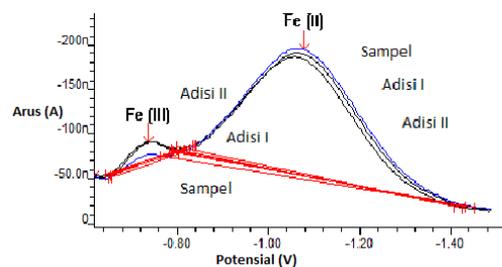
Gambar 5 memperlihatkan voltammogram pengukuran sampel air Kran Laboratorium dengan metoda standar adisi menggunakan alat voltameter *Methrom 797 Computrace*, dengan kondisi pengukuran yang diatur sesuai dengan kondisi optimum yang telah didapatkan sebelumnya. Dari gambar dapat dilihat bahwa terjadi kenaikan arus setelah penambahan dua kali adisi larutan standar Fe(III) 1 mg /L dan penurunan arus setelah penambahan dua kali adisi larutan Fe(II) 1 mg /L sebanyak 0,4 mL. Konsentrasi sampel air Kran Laboratorium yang diperoleh adalah 67,6 ng/L Fe(III) dan tidak ditemukan pada Fe(II). Hal ini diakibatkan karena Fe(II) yang ditambahkan telah teroksidasi pada Fe(III).



Gambar 6. Voltammogram sampel air Laut Muaro Padang, dengan metoda standar adisi pada potensial $-0,6$ V, waktu akumulasi 70 detik, pH larutan 7, konsentrasi kalkon 0,6 mM.

Gambar 6 memperlihatkan voltammogram pengukuran sampel air Laut Muaro Padang dengan metoda standar adisi menggunakan alat voltameter *Methrom 797 Computrace*,

dengan kondisi pengukuran yang diatur sesuai dengan kondisi optimum yang telah didapatkan sebelumnya. Dari gambar dapat dilihat bahwa terjadi kenaikan arus setelah penambahan dua kali adisi larutan standar Fe(III) 1 mg /L dan penurunan arus setelah penambahan dua kali adisi larutan Fe(II) 1 mg /L sebanyak 0,4 mL. Konsentrasi sampel air Laut Muaro Padang yang diperoleh adalah 278,5 ng/L Fe(III) dan tidak ditemukan pada Fe(II). Hal ini diakibatkan karena Fe(II) yang ditambahkan telah teroksidasi pada Fe(III).



Gambar 7. Voltammogram sampel air Sungai Batu Busuak, dengan metoda standar adisi pada potensial $-0,6$ V, waktu akumulasi 70 detik, pH larutan 7, konsentrasi kalkon 0,6 mM.

Gambar 7 memperlihatkan voltammogram pengukuran sampel air Sungai Batu Busuak dengan metoda standar adisi menggunakan alat voltameter *Methrom 797 Computrace*, dengan kondisi pengukuran yang diatur sesuai dengan kondisi optimum yang telah didapatkan sebelumnya. Dari gambar dapat dilihat bahwa terjadi kenaikan arus setelah penambahan dua kali adisi larutan standar Fe(III) 1 mg /L dan penurunan arus setelah penambahan dua kali adisi larutan Fe(II) 1 mg /L sebanyak 0,4 mL. Konsentrasi sampel air Sungai Batu Busuak yang diperoleh adalah 28,7 ng/L Fe(III) dan tidak ditemukan pada Fe(II). Hal ini diakibatkan karena Fe(II) yang ditambahkan telah teroksidasi pada Fe(III).

Konsentrasi Fe(II) tidak ditemukan konsentrasinya karena pada saat penambahan larutan standart Fe(II), larutan tersebut langsung teroksidasi ke Fe(III) yaitu bentuk stabilnya. Konsentrasi Fe(III) ditemukan paling tinggi pada sampel air

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

Secara rinci dapat digambarkan dalam tabel 5 dengan hasil pada keadaan optimal pada 3 sampel yakni Air Kran Laboratorium, Air Sungai dan Air Laut..

Tabel 5. Hasil Pengukuran Larutan Standar Fe(II) 10 µg /L dan Fe(III) 10 µg/L

No	Sampel	Konsentrasi (µg/L)	
		Fe(II)	Fe(III)
1	Air Kran Laboratorium	-	67,6
2	Air Sungai Batu Busuak	-	28,7
3	Air Laut Padang	-	278,5

4.2.1. Penentuan Perolehan Kembali

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

Penentuan perolehan kembali dilakukan dengan menambahkan 1 mL larutan standar Fe(II) 1 mg /L dan Fe(III) 1 mg /L kedalam 100 mL sampel air Kran Laboratorium. Nilai perolehan kembali Fe(II) dan Fe(III) dengan metoda Stripping Voltametri Adsorptif dan diatur pada kondisi optimum yang telah diteliti adalah 98,6% dan 0%. Nilai perolehan kembali pada penelitian ini cukup baik karena menurut metoda AOAC nilai perolehan kembali yang dibolehkan berada pada rentang 70% sampai 120%¹⁸. Artinya, metoda ini memiliki ketepatan yang cukup baik dan cocok untuk penentuan logam dalam skala runtu seperti Fe(II) dan Fe(III).

IV. Kesimpulan

Kondisi optimum pengukuran yaitu penentuan Fe(II), dan Fe(III) secara simultan dengan Voltametri Stripping Adsorptif adalah pH larutan 7, konsentrasi kalkon 0,6 mM, potensial akumulasi -0,6 V, waktu akumulasi 70 s. Pada kondisi optimum tersebut diperoleh nilai Standar Deviasi Relatif untuk 10 kali pengulangan (n=10), pada pengukuran larutan standar Fe(II) 50 µg/L, dan Fe(III) 10 µg/L adalah 1,33% untuk Fe(II) dan 3,48 % untuk Fe(III).

Metoda ini diaplikasikan untuk penentuan Fe(II), dan Fe(III) secara langsung pada air kran Laboratorium, air laut Muaro Padang dan air sungai Lubuk Minturun. Dimana diperoleh konsentrasi Fe(III) 67,6 ng/L dan Fe(II) 0 ng/L untuk sampel air Kran Laboratorium, sedangkan pada air sungai Batu Busuak Fe(III) 28,7 ng/L dan Fe(II) 0 ng/L, sedangkan pada air Muaro Padang Fe(III) 278.5 ng/L dan Fe(II) 0 ng/L. Dengan nilai perolehan kembali 98,6% untuk logam Fe(III), dan 0% untuk logam Fe(II).

V. Ucapan terima kasih

Penyelesaian jurnal ini tidak lepas dari semua pihak yang terlibat baik secara langsung maupun tidak langsung. Kepada kedua pembimbing atas selama penulis melakukan penelitian baik itu memberi ilmu, pengarahan, maupun petunjuk. Kepada keluarga serta pihak-pihak yang tidak bisa disebutkan satu persatu yang telah membantu dalam penyelesaian jurnal ini.

Referensi

1. Suharto, Pencemaran Logam Berat Juga Terdapat Dalam Makanan. (<http://www.berbagisehat.com/index.php/artcles/food-a-nutrition/214-pencemaran-logam-berat-juga-bisaterdapat-dalam-makanan.html>) (browse pada 15 agustus 2012 pukul 19.22 WIB)
2. Deswati dan Abdullah, Z., 2006, Penggunaan sand filter dalam rangka

memperbaiki kualitas air dan meminimalisasi kandungan logam berat di perairan Balai Benih Ikan Pantai (BBIP) Teluk Buo. Laporan Penelitian Proyek Research Grant TPSDP Unand/VII

3. Amini, M. K. And Kabiri, M. **2005**, Determination of trace amounts of nickel by differential pulse adsorptive cathodic stripping voltammetry using calconcarboxylic acid as a chelating agent. *Journal of the Iranian Chemical Society*, vol 2, pp 32-39
4. Wang, J., **2000**, Analytical Electrochemistry, 2nd -ed, A John Willey and Sons, Inc., Publication, New York, pp. 81-84 and 108-110
5. Babaei, A., Shams, E. and Samadzadeh, A., **2006**, Simultaneous Determination of Copper, Bismuth and Lead by Adsorptive Stripping Voltammetry in the Presence of Thymolphthalein. *Anal. Sci.*, 22: 955-959
6. Blaser, Hossenzadeh, L., Khani, H. and Abbasi, S., **2011**, Determination of ultra trace of thiosemicarbazide by adsorptive stripping voltammetric method. *J. Iran. Chem. Res.*, 4, 117-185
7. Deswati, Suyani, H., and Safni, **2012**, The Method Development of Analysis Cd, Cu, Pb, and Zn In Sea Water by Adsorptive Stripping Voltammetry (ASV) in the Presence of Calcon as complexing Agent. *Indo, J. Chem*, vol 12, pp 20-27
8. Sana A., and Asia, A., **2012**, Voltammetry Determination Of Some Trace Elements In Tap Water Samples Of Jeddah Area In The Kingdom Of Saudi Arabia. *Journal of American Science*, Vol 7, pp. 102-103
9. Kalvoda, R., and Kopanica, M., **1989**, Adsorptive Stripping Voltammetry in Trace Analysis, *Pure & Appl. Chem*, 61 (1): 97-112