



**PENGEMBANGAN SENSOR KIMIA BERBASIS REAGEN KERING
TAR [4-(2-thiazolylazo) resorcinol] UNTUK ANALISIS KUANTITATIF
ION TEMBAGA (II) DALAM SAMPEL AIR SECARA
SPEKTROFOTOMETRI**

KARYA ILMIAH TERTULIS

(SKRIPSI)

Diajukan untuk Memenuhi Persyaratan Penyelesaian Program Sarjana Sains
Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Jember



Aspek:	Mata kuliah	Kelas
Terima Tgl:	25 FEB 2002	546.3
No. Induk	0314	SOL
Oleh:	KLASIP / PENYALIN	P
		2-1

DWI IMARATUL SOLECHA

NIM. 971810301064

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS JEMBER**

Februari, 2002

MOTTO

“Jadikanlah sabar dan sholat sebagai penolongmu. Dan sesungguhnya yang demikian itu sungguh berat, kecuali bagi orang-orang yang khusyu’ ”
(Al Baqarah 45)

“Dan kami tinggikan bagimu sebutan (nama)mu. Karena sesungguhnya sesudah kesulitan itu ada kemudahan. Maka apabila kamu telah selesai (dari suatu urusan), kerjakanlah dengan sungguh-sungguh (urusan) yang lain”
(Alam Nasyrah 4-7)

“Kesulitan tak mungkin dielakkan, setiap orang akan menjumpainya. Kesulitan adalah bingkisan kehidupan. Tak ada orang yang mencapai kemajuan, tanpa melewati kesulitan dan perjuangan”

***“Jangan membuat orang lain menjadi ukuranmu!
Jadilah diri sendiri”***
(Robert Louis Stevenson)

MOTTO

“Jadikanlah sabar dan sholat sebagai penolongmu. Dan sesungguhnya yang demikian itu sungguh berat, kecuali bagi orang-orang yang khusyu’ ”
(Al Baqarah 45)

“Dan kami tinggikan bagimu sebutan (nama)mu. Karena sesungguhnya sesudah kesulitan itu ada kemudahan. Maka apabila kamu telah selesai (dari suatu urusan), kerjakanlah dengan sungguh-sungguh (urusan) yang lain”
(Alam Nasyrah 4-7)

“Kesulitan tak mungkin dielakkan, setiap orang akan menjumpainya. Kesulitan adalah bingkisan kehidupan. Tak ada orang yang mencapai kemajuan, tanpa melewati kesulitan dan perjuangan”

***“Jangan membuat orang lain menjadi ukuranmu!
Jadilah diri sendiri”***
(Robert Louis Stevenson)

*Dengan Nama Allah Yang Maha Pengasih dan Maha Penyayang ,
kupersembahkan karyaku ini dengan segenap kasih dan sayang untuk:*

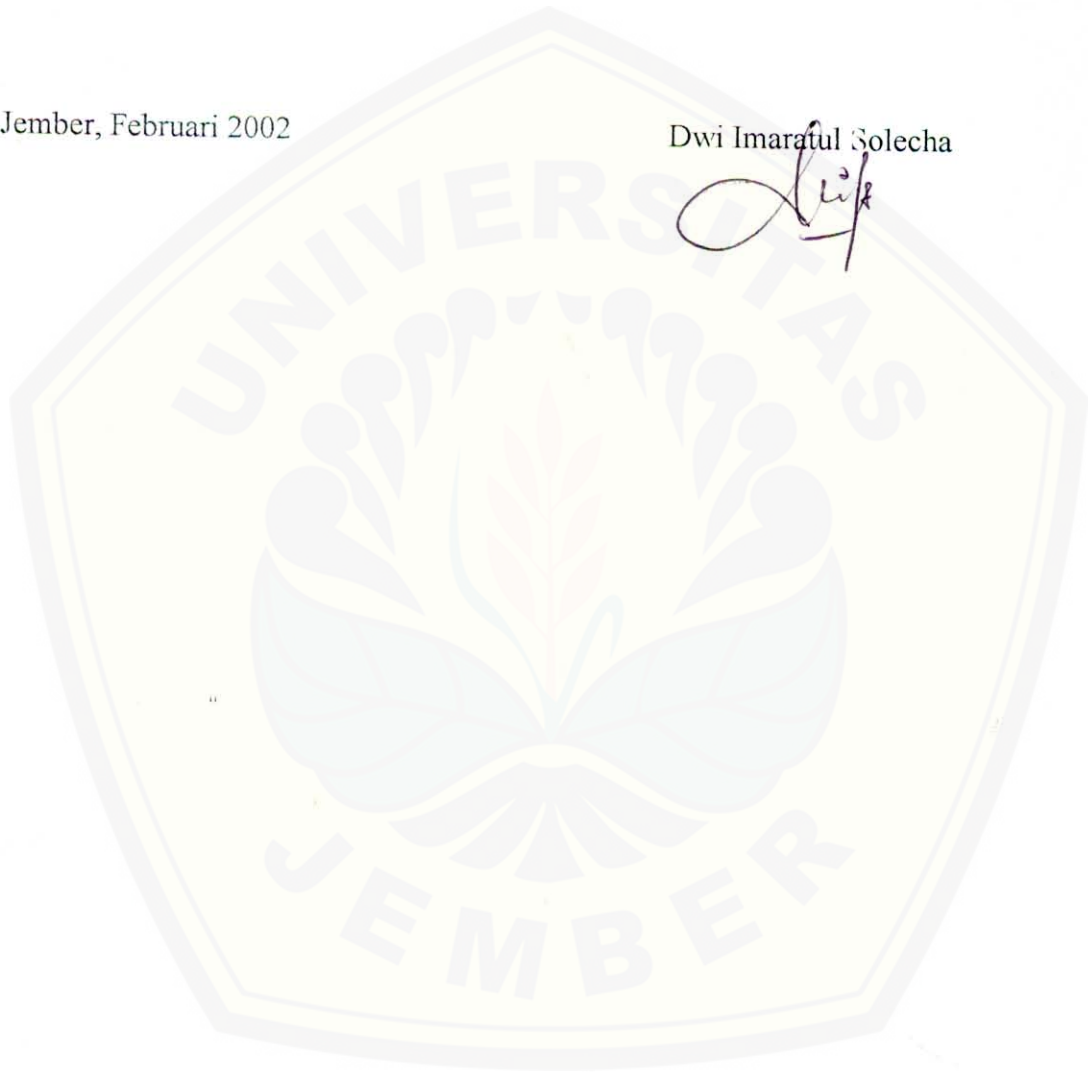
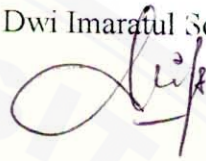
- ❖ *Kedua orang tuaku Bapak Djuma'in dan Ibuku Susilowati yang selalu memberikan kasih sayang dan do'a untuk keberhasilanku. Salam hormat dan sembah sujud buat beliau.*
- ❖ *Mas Rofik, pendamping hidupku. Thank's untuk kasih sayang, perhatian, spirit dan do'anya selama ini. Kamu adalah seseorang yang sangat berarti dalam hidupku, I love you so much.*
- ❖ *Kakakku Andi', adikku Wicak and Catur ojo nakal yo, aku sangat menyayangi kalian semua.*
- ❖ *Bapak Mahat beserta Ibu, salam hormat buat beliau.*
- ❖ *Sahabatku satu team: Udin, Indah and Rina yang mengukir kenangan manis dan pahit selama penelitian. Trim's untuk kebersamaannya.*
- ❖ *Arek-arek angkatan '97 and arek-arek kost 5B, tanpa kalian aku tidak akan seperti ini.*
- ❖ *Almamaterku, Universitas Jember yang tercinta.*

DEKLARASI

Skripsi ini berisi hasil kerja/penelitian mulai bulan Mei 2001 sampai dengan bulan Agustus 2001 di Laboratorium Kimia Analitik FMIPA UNEJ. Bersama ini saya menyatakan bahwa isi skripsi ini adalah hasil pekerjaan saya sendiri kecuali jika disebutkan sumbernya dan skripsi ini belum pernah diajukan pada institusi lain.

Jember, Februari 2002

Dwi Imaratul Solecha



ABSTRAK

Dwi Imaratul Solecha, 971810301064, Februari 2002, “**Pengembangan Sensor Kimia Berbasis Reagen Kering TAR [4-(2-thiazolylazo) resorcinol] Untuk Analisis Kuantitatif Ion Tembaga(II) Dalam Sampel Air Secara Spektrofotometri**”, Skripsi Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam.

Pembimbing:

1. DPU: Drs. Bambang Kuswandi, MSc., PhD
2. DPA: Drs. Mukh. Mintadi, MSc.

Sensor kimia telah dikembangkan untuk mendeteksi ion tembaga(II) berbasis reagen TAR [4-(2-thiazolylazo)resorcinol] yang diimmobilisasikan pada polimer PVC [Poly (vinyl chloride)] sebagai reagen kering dan metode spektrofotometri digunakan sebagai metode pendeteksi. Dalam penelitian ini sebagai pembanding digunakan metode konvensional yaitu metode larutan. Penelitian dengan menggunakan metode larutan TAR menunjukkan panjang gelombang maksimum terjadi pada 544 nm dan pH optimum 8. Sedangkan untuk konsentrasi range linier adalah 0,2 ppm-2 ppm ($3,15 \cdot 10^{-6}$ M- $3,15 \cdot 10^{-5}$ M) dengan batas deteksi sebesar $6,88 \cdot 10^{-4}$ ppm ($1,08 \cdot 10^{-8}$ M), nilai sensitivitas 0,015 ppm ($2,36 \cdot 10^{-7}$ M), nilai reproduisibilitas 4,099% dan logam interferensi adalah nikel(II), kobal(II), timbal(II). Selanjutnya dengan menggunakan metode reagen kering TAR menunjukkan panjang gelombang maksimum terjadi pada 460 nm dan pH optimum 8. Sedangkan konsentrasi range linier adalah 0,2-0,8 ppm ($3,15 \cdot 10^{-6}$ M- $1,26 \cdot 10^{-5}$ M) dengan batas deteksi $1,41 \cdot 10^{-5}$ ppm ($2,20 \cdot 10^{-10}$ M), nilai sensitivitas 0,032 ppm ($5,04 \cdot 10^{-7}$ M), nilai reproduisibilitas 1,642%, dan logam interferensi adalah hidrargyrum(II), seng(II), nikel(II). Dapat disimpulkan bahwa metode reagen kering TAR mempunyai nilai batas deteksi yang lebih bagus dibandingkan metode reagen larutan TAR. Dan sensitivitas metode reagen larutan TAR lebih bagus dibandingkan metode reagen kering TAR. Walaupun metode reagen kering mempunyai kelemahan dibandingkan metode larutan namun mempunyai beberapa keuntungan yaitu mudah digunakan sebagai metode analisis secara kualitatif, dapat dibawa kemana saja, dapat diregenerasi serta mempunyai nilai reproduisibilitas yang lebih bagus dibandingkan metode reagen larutan.

Kata Kunci: 4-(2-thiazolylazo) resorcinol (TAR), ion tembaga(II), reagen kering dan metode spektrofotometri

Skripsi ini diterima oleh Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Jember pada:

Hari : Sabtu

Tanggal : 9 Februari 2002

Tempat : Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Jember

Tim Penguji

Ketua



(Drs. Bambang Kuswandi, MSc., PhD)
NIP. 132 094 129

Sekretaris




(Drs. Mukh. Mintadi, MSc)
NIP. 131 945 804

Anggota I




(drh. Wuryanti Handayani, MSi)
NIP. 131 459 744

Anggota II



(S.K. Susi Wijaya, SSi, MSi)
NIP. 132 258 182

Mengesahkan
Dekan FMIPA UNEJ



(Ir. Sumadi, MS)
NIP. 130 368 784

KATA PENGANTAR

Syukur Alhamdulillah penulis panjatkan kehadirat Allah SWT atas segala rahmat dan hidayah-Nya dengan selesainya Karya Ilmiah Tertulis (Skripsi) yang berjudul “ Pengembangan Sensor Kimia Berbasis Reagen Kering TAR [*4-(2-thiazolylazo) resorcinol*] Untuk Analisis Kuantitatif Ion Tembaga(II) Dalam Sampel Air Secara Spektrofotometri ”.

Karya Ilmiah Tertulis ini disusun guna memenuhi salah satu syarat untuk menyelesaikan pendidikan program Sarjana Sains Jurusan Kimia pada Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Jember.

Terwujudnya Karya Ilmiah Tertulis ini berkat adanya bantuan dari berbagai pihak, sehingga penulis ingin menyampaikan rasa terima kasih kepada yang terhormat:

1. Bapak Ir. Sumadi, MS, selaku Dekan Fakultas MIPA Universitas Jember yang telah memberikan kesempatan selama menimba ilmu di bangku kuliah.
2. Ibu drh. Wuryanti Handayani, M.Si, selaku Ketua Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Jember yang telah membantu tersedianya fasilitas dalam melaksanakan penelitian.
3. Bapak Drs. Bambang Kuswadi, MSc., PhD selaku Dosen Pembimbing Utama dan Bapak Drs. Mukh. Mintadi, MSc selaku Dosen Pembimbing Anggota yang telah membimbing dengan sabar, membantu, mengarahkan, memberi petunjuk, serta saran selama penelitian dan penyusunan Karya Tertulis Ilmiah ini.
4. Ketua Laboratorium Kimia Analitik yang telah memberikan ijin penelitian dan teknisi laboratotium yang telah membantu menyiapkan bahan dan peralatan penelitian.
5. Rekan-rekanku satu team: Udin, Indah, Rina yang sangat kompak dalam penelitian sampai penyusunan Karya Ilmiah Tertulis ini.

6. Keluarga yang telah memberikan dukungan serta doa dengan sepenuh hati sehingga penulis dapat menyelesaikan Karya Ilmiah Tertulis ini.

Semoga amal baik yang telah diberikan kepada penulis mendapat balasan dari Allah SWT, Amin. Akhirnya penulis berharap skripsi ini dapat memberi kontribusi dan manfaat terhadap kemajuan ilmu pengetahuan alam khususnya ilmu Kimia Analitik.

Jember, Februari 2002

Penulis



DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN JUDUL.....	i
MOTTO.....	ii
PERSEMBAHAN.....	iii
DEKLARASI.....	iv
ABSTRAK.....	v
PENGESAHAN.....	vi
KATA PENGANTAR.....	vii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR TABEL.....	xii
DAFTAR GAMBAR.....	xiii
DAFTAR GRAFIK.....	xiv
DAFTAR LAMPIRAN.....	xvi
I PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Batasan Masalah.....	2
1.3 Perumusan Masalah.....	3
1.4 Tujuan.....	3
1.5 Manfaat.....	3
II TINJAUAN PUSTAKA.....	4
2.1 Logam Berat Cu.....	4
2.1.1 Pengertian Logam Berat.....	4
2.1.2 Toksisitas Logam Berat Cu.....	4
2.1.3 Sifat Logam Berat Cu.....	5
2.1.4 Bentuk Logam Berat Cu dalam Air.....	6
2.1.5 Kandungan Logam Berat Cu dalam Air Minum.....	6
2.2 Spektrometri.....	7

2.2.1	Spektrometri Absorpsi dalam Daerah Tampak dan Ultraviolet	8
2.2.2	Interaksi Radiasi Elektromagnetik dengan Benda	9
2.2.3	Hukum Lambert-Beer	10
2.2.4	Penyimpangan Hukum Lambert-Beer	11
2.2.5	Spektronik Genesys	13
2.2.6	Reagen Spektrofotometri	14
	a. Struktur Kimia dan Sifat Reagen TAR	14
	b. Reaksi Keseimbangan Asam dan Basa Reagen TAR	15
2.2.7	Keuntungan Teknik Analisis Spektrometri	16
2.3	Teknik Immobilisasi	16
2.3.1	Adsorpsi	17
2.3.2	Mikroencapsulasi	18
2.3.3	Entrapment	19
2.3.4	Crosslinking	19
2.3.5	Ikatan Kovalen	19
2.4	Mekanisme Sensor Kimia	19
2.5	Polimer PVC [<i>Poly(Vinyl Chloride)</i>]	21
III METODE PENELITIAN		22
3.1	Tempat Penelitian	22
3.2	Bahan dan Alat Penelitian	22
3.2.1	Bahan Penelitian	22
3.2.2	Alat Penelitian	22
3.3	Pelaksanaan Penelitian	23
3.3.1	Persiapan Penelitian	23
	a. Preparasi Larutan TAR 0,1 %	23
	b. Preparasi Larutan Cu(II) Standar	23
	c. Preparasi Larutan Buffer	23
3.3.2	Penentuan Panjang Gelombang Maksimum	24
3.3.3	Optimasi pH	25

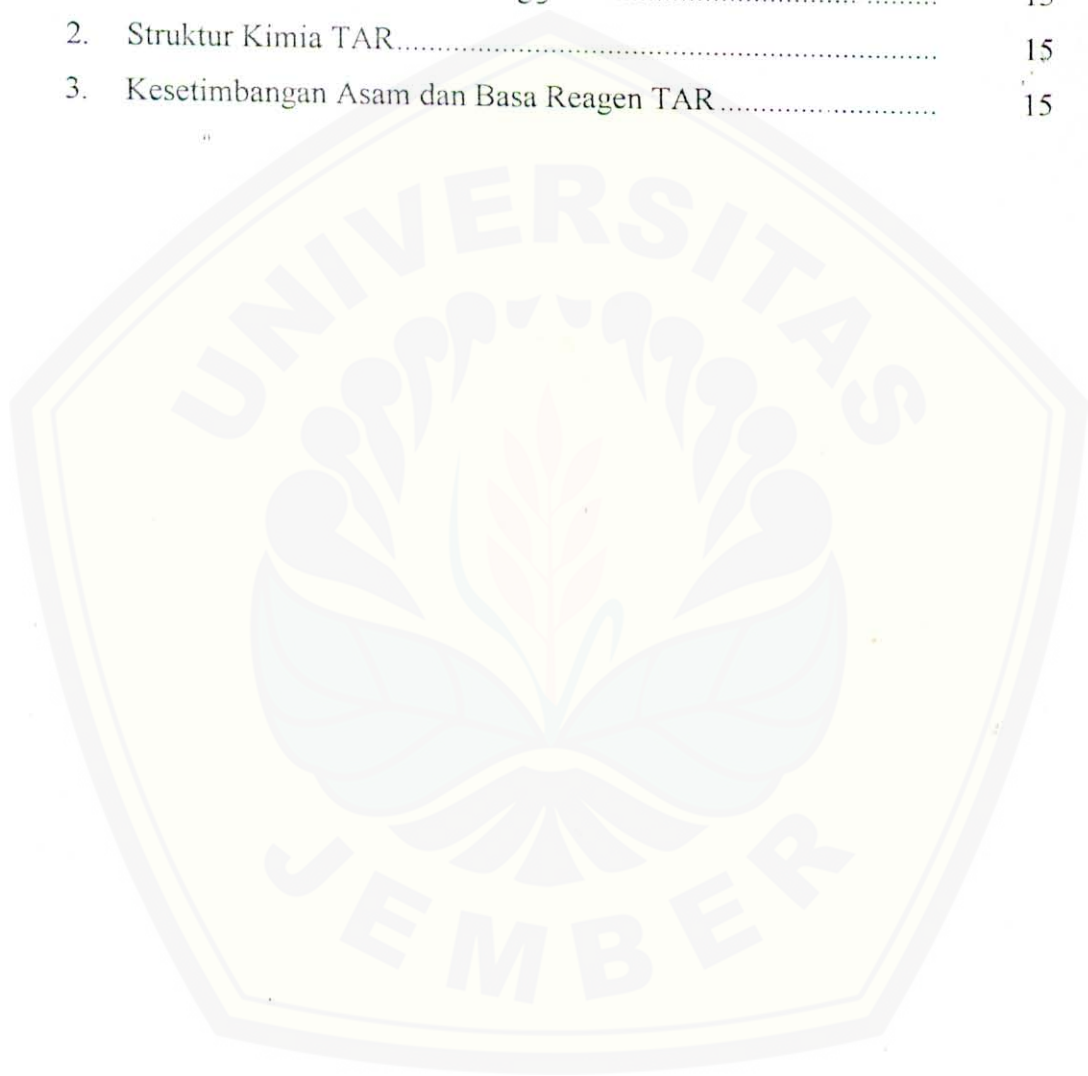
3.3.4	Pembuatan Kurva Kalibrasi	25
3.3.5	Penentuan Batas Deteksi.....	27
3.3.6	Penentuan Sensitivitas	27
3.3.7	Penentuan Selektivitas	27
3.3.8	Prosedur Immobilisasi	28
3.4	Metode Analisis Data.....	28
IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....		31
4.1	Hasil Penelitian.....	31
4.1.1	Analisis Logam Berat Cu(II) Menggunakan Metode Reagen Larutan	31
4.1.2	Analisis Logam Berat Cu(II) Menggunakan Metode Reagen Kering.....	38
4.2	Pembahasan	46
V KESIMPULAN DAN SARAN		54
5.1	Kesimpulan.....	54
5.2	Saran	55
DAFTAR PUSTAKA.....		56
LAMPIRAN.....		59

DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
1. Hubungan antara Panjang Gelombang, Warna dan Warna Komplementer dalam Daerah Tampak (Visible).....	10
2. Data Absorbansi Kompleks Cu(II) dan TAR pada Panjang Gelombang 544 nm dengan Buffer pH Bervariasi.....	32
3. Data Absorbansi Kompleks Cu(II) dan TAR pada Panjang Gelombang 544 nm, pH 8.....	33
4. Data Reprodusibilitas (RSD) Hasil Analisis Metode Reagen Larutan.....	34
5. Data Perbedaan Serapan antara Logam Ion Cu(II) dengan Logam Ion Cu(II) Ditambah Logam lain pada Panjang Gelombang 544 nm.....	38
6. Data Absorbansi Kompleks Cu(II) dan TAR pada Panjang Gelombang 460 nm dengan Buffer pH Bervariasi.....	39
7. Data Absorbansi Kompleks Cu(II) dan TAR pada Panjang Gelombang 460 nm, pH 8.....	40
8. Data Absorbansi Kompleks Cu(II) dan TAR dengan log [C].....	41
9. Data Reprodusibilitas (RSD) Hasil Analisis Metode Reagen Kering.....	42
10. Data Perbedaan Serapan antara Logam Ion Cu(II) dengan Logam Ion Cu(II) Ditambah Logam lain pada Panjang Gelombang 460 nm.....	45
11. Data Hasil Penelitian.....	48
12. Data Jari-jari Ion Logam Berat.....	53

DAFTAR GAMBAR

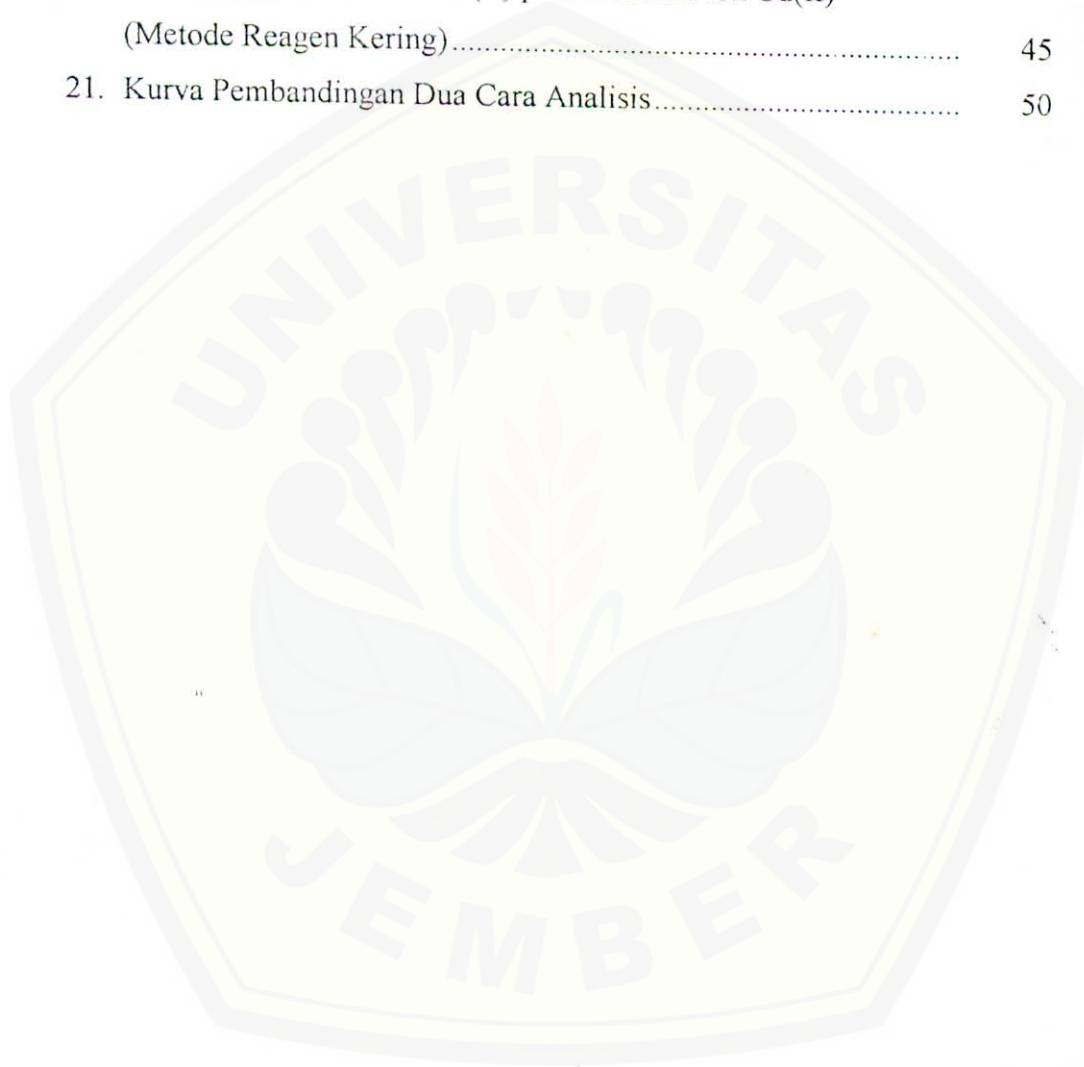
Gambar	Halaman
1. Diagram Blok yang Menunjukkan Komponen Sebuah Spektrofotometer Berkas Tunggal.....	13
2. Struktur Kimia TAR.....	15
3. Kestimbangan Asam dan Basa Reagen TAR.....	15



DAFTAR GRAFIK

Grafik	Halaman
1. Kurva Hubungan antara Absorbansi dan Konsentrasi	12
2. Kurva antara Absorbansi dengan Panjang Gelombang (Metode Larutan)	31
3. Kurva Penentuan pH Optimum (Metode Larutan).....	32
4. Kurva Kalibrasi Analisis Ion Cu(II) (Metode Larutan)	34
5. Kurva Penambahan Ion Co(II) pada Analisis Ion Cu(II) (Metode Larutan)	36
6. Kurva Penambahan Ion Pb(II) pada Analisis Ion Cu(II) (Metode Larutan).....	36
7. Kurva Penambahan Ion Zn(II) pada Analisis Ion Cu(II) (Metode Larutan).....	36
8. Kurva Penambahan Ion Cd(II) pada Analisis Ion Cu(II) (Metode Larutan).....	37
9. Kurva Penambahan Ion Ni(II) pada Analisis Ion Cu(II) (Metode Larutan).....	37
10. Kurva Penambahan Ion Hg(II) pada Analisis Ion Cu(II) (Metode Larutan).....	37
11. Kurva antara Absorbansi dengan Panjang Gelombang (Metode Reagen Kering).....	38
12. Kurva Penentuan pH Optimum (Metode Reagen Kering).....	40
13. Kurva Kalibrasi Analisis Ion Cu(II) (Metode Reagen Kering).....	41
14. Kurva Kalibrasi Analisis Ion Cu(II).....	42
15. Kurva Penambahan Ion Co(II) pada Analisis Ion Cu(II) (Metode Reagen Kering).....	43
16. Kurva Penambahan Ion Cd(II) pada Analisis Ion Cu(II) (Metode Reagen Kering).....	43
17. Kurva Penambahan Ion Pb(II) pada Analisis Ion Cu(II) (Metode Reagen Kering).....	44

18. Kurva Penambahan Ion Zn(II) pada Analisis Ion Cu(II) (Metode Reagen Kering).....	44
19. Kurva Penambahan Ion Hg(II) pada Analisis Ion Cu(II) (Metode Reagen Kering).....	44
20. Kurva Penambahan Ion Ni(II) pada Analisis Ion Cu(II) (Metode Reagen Kering).....	45
21. Kurva Perbandingan Dua Cara Analisis.....	50



DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	Halaman
1. Data Absorbansi Larutan Blanko dan Larutan Kompleks Cu(II) dan TAR pada pH 7 untuk Menentukan Panjang Gelombang Maksimum (Metode Larutan)	59
2. Data Absorbansi Penentuan Selektifitas Cu(II) Terhadap Logam Lain pada Perbandingan 1:10, pada Panjang Gelombang 544 nm (Metode Larutan)	61
3. Data Absorbansi Larutan Blanko dan Larutan Kompleks Cu(II) dan TAR pada pH 7 untuk Menentukan Panjang Gelombang Maksimum (Metode Reagen Kering)	62
4. Data Absorbansi Penentuan Selektifitas Cu(II) Terhadap Logam Lain pada Perbandingan 1:10, pada Panjang Gelombang 460 nm (Metode Reagen Kering)	65
5. Perhitungan Batas Deteksi ($Y_{(LOD)}$) dan Sensitivitas (S)	66
6. Uji Keberartian Koefisien Korelasi dengan Uji-t	68
7. Uji Keberartian Batas Deteksi dengan Uji-t	70
8. Uji Keberartian Sensitivitas dengan Uji-t Berpasangan	71
9. Tabel Uji-t	73

I. PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Dewasa ini masalah pencemaran lingkungan adalah suatu fenomena yang masih hangat dibicarakan oleh masyarakat dan pemerintah. Pencemaran lingkungan digolongkan menjadi tiga macam berdasarkan lokasi pencemaran yaitu pencemaran air, pencemaran udara, dan pencemaran tanah (Amsyari, 1986). Salah satu bahan penyebab pencemaran air adalah logam berat.

Pencemaran logam berat terhadap lingkungan air merupakan suatu proses yang erat hubungannya dengan penggunaan logam berat tersebut oleh manusia. Suatu proses produksi dalam industri yang memerlukan suhu tinggi, seperti pertambangan batu bara, pemurnian minyak, pembangkit tenaga listrik dengan energi minyak, dan pengecoran logam, banyak mengeluarkan limbah pencemaran, terutama logam-logam yang relatif mudah menguap dan larut dalam air (bentuk ion) (Darmono, 1995). Salah satu logam berat yang mencemari lingkungan perairan adalah logam berat tembaga (Cu).

Semua logam berat dapat menyebabkan pengaruh negatif terhadap organisme air dan manusia pada batas konsentrasi tertentu. Logam berat Cu yang masuk ke dalam mulut akan merusak ginjal, hati dan pusat syaraf. Gejala-gejala yang nampak adalah hawa mulut berbau, kerongkongan dan perut kering, rasa ingin muntah dan diare terus-menerus selama berhari-hari, terdapat darah pada kotoran (*feces*), pusing-pusing dan demam (Gayo, 1998). Toksikasi dari ion tembaga(II) atau ion Cu(II) pernah terjadi pada masyarakat India akibat garam CuSO_4 dengan salah satu gejalanya yaitu rasa terbakar pada epigastrium dan muntah yang terjadi berulang-ulang (Palar, 1994). Logam berat yang tertimbun di dalam tubuh akan bersenyawa dengan enzim, sehingga senyawanya disebut *metaloenzim*. Ikatan logam dengan enzim (*metaloenzim*) tidak dapat melepaskan ion logam (*irreversible*) ke dalam jaringan yang memerlukan atau mengekskresikan logam tersebut sehingga menyebabkan toksik dalam tubuh (Darmono, 1995).

Logam berat Cu dalam lingkungan perairan umumnya berada dalam bentuk ion. Keberadaan Cu di lingkungan perlu mendapat perhatian mengingat kecilnya batas konsentrasi yang diijinkan. Berdasarkan keputusan menteri negara KLH Kep. 02/ Men-KLH/1998 tentang Pedoman Penetapan Baku Mutu Lingkungan, keberadaan Cu dalam lingkungan diharapkan nihil, sedangkan batas maksimal yang diperbolehkan adalah 1 ppm. Mengingat kecilnya batas konsentrasi yang diperbolehkan dan pengaruh dari toksisitas logam berat Cu, maka diperlukan adanya metode analisis yang memiliki ketelitian dan ketepatan tinggi (Khasanah dkk., 1998).

Metode analisis kuantitatif yang dapat dilakukan adalah sensor kimia berbasis reagen kering dengan pendeteksian secara spektrofotometri yang merupakan pengembangan dari metode analisis menggunakan reagen larutan. Reagen kering dapat dibuat dengan cara mengimmobilisasikan secara entrapment reagen TAR [*4-(2-thiazolylazo)resorsinol*] pada matriks polimer PVC [*poly(vinyl chloride)*]. Reagen TAR dapat membentuk senyawa kompleks dengan ion Cu(II) yang memiliki warna tertentu. Analisis dilakukan dengan mengukur absorbansi pada daerah tampak, sehingga pada penelitian ini berlaku persamaan Lambert-Beer yang menyatakan besarnya radiasi sinar tampak yang diserap sebanding dengan konsentrasi analit. Pada penelitian ini akan dipelajari penggunaan reagen kering untuk analisis kandungan logam berat Cu dalam air dengan metode spektrofotometri.

1.2 Batasan Masalah

Batasan masalah pada penelitian ini adalah penelitian dilakukan hanya untuk mencari kondisi-kondisi yang memungkinkan terbentuknya kompleks Cu(II) dengan TAR sebagai reagen kering. Hasil dari penelitian belum diaplikasikan untuk sampel air yang diambil dari lingkungan namun hanya diaplikasikan untuk sampel yang dibuat di laboratorium.

1.3 Perumusan Masalah

Permasalahan yang terdapat dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Berapakah panjang gelombang maksimum metode larutan dan metode reagen kering secara spektrofotometri.
2. Bagaimanakah pH kerja yang sesuai untuk analisis kuantitatif ion Cu(II) secara spektrofotometri.
3. Bagaimanakah reproduibilitas metode larutan dan metode reagen kering secara spektrofotometri.
4. Bagaimanakah batas deteksi metode larutan dan metode reagen kering terhadap ion Cu(II) secara spektrofotometri.
5. Bagaimana tingkat sensitivitas metode larutan dan metode reagen kering terhadap ion Cu(II) secara spektrofotometri.
6. Bagaimanakah tingkat selektivitas metode larutan dan metode reagen kering terhadap ion Cu(II) secara spektrofotometri.

1.4 Tujuan

Penelitian ini bertujuan untuk mendeteksi keberadaan ion Cu(II), menentukan panjang gelombang maksimum, pH kerja, reproduibilitas, batas deteksi, tingkat sensitivitas dan selektivitas metode analisis sensor kimia berbasis reagen kering yang dideteksi secara spektrofotometri.

1.5 Manfaat

Hasil penelitian diharapkan dapat menjadi dasar bagi pengujian logam berat menggunakan reagen lain, sehingga dapat digunakan untuk monitoring logam berat dalam lingkungan air sebagai metode analisis yang sederhana.

1.3 Perumusan Masalah

Permasalahan yang terdapat dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Berapakah panjang gelombang maksimum metode larutan dan metode reagen kering secara spektrofotometri.
2. Bagaimanakah pH kerja yang sesuai untuk analisis kuantitatif ion Cu(II) secara spektrofotometri.
3. Bagaimanakah reproduibilitas metode larutan dan metode reagen kering secara spektrofotometri.
4. Bagaimanakah batas deteksi metode larutan dan metode reagen kering terhadap ion Cu(II) secara spektrofotometri.
5. Bagaimana tingkat sensitivitas metode larutan dan metode reagen kering terhadap ion Cu(II) secara spektrofotometri.
6. Bagaimanakah tingkat selektivitas metode larutan dan metode reagen kering terhadap ion Cu(II) secara spektrofotometri.

1.4 Tujuan

Penelitian ini bertujuan untuk mendeteksi keberadaan ion Cu(II), menentukan panjang gelombang maksimum, pH kerja, reproduibilitas, batas deteksi, tingkat sensitivitas dan selektivitas metode analisis sensor kimia berbasis reagen kering yang dideteksi secara spektrofotometri.

1.5 Manfaat

Hasil penelitian diharapkan dapat menjadi dasar bagi pengujian logam berat menggunakan reagen lain, sehingga dapat digunakan untuk monitoring logam berat dalam lingkungan air sebagai metode analisis yang sederhana.



II. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Logam Berat Cu

2.1.1 Pengertian Logam Berat

Logam berat adalah suatu istilah unsur kimia yang berada diantara logam dan metaloid dengan densitas atom lebih besar 6 g/cm^3 (Alloway dan Ayres, 1997). Logam berat masih termasuk golongan logam dengan kriteria-kriteria yang sama dengan logam lain. Yang membedakan adalah pengaruh yang ditimbulkan jika logam berat berikatan dan atau masuk ke dalam tubuh organisme hidup. Misalnya, bila unsur logam besi (Fe) masuk ke dalam tubuh dalam jumlah yang agak berlebihan, biasanya tidak menimbulkan pengaruh yang buruk terhadap tubuh. Karena Fe(II) masih dibutuhkan oleh tubuh untuk mengikat oksigen (Palar, 1994).

Logam berat beracun yang dipentingkan seperti tembaga (Cu) atau logam berat beracun seperti hidrargyrum (Hg), bila masuk ke dalam tubuh dalam jumlah yang berlebihan akan berpengaruh buruk terhadap fungsi fisiologis tubuh bahkan akan langsung keracunan (Palar, 1994).

2.1.2 Toksisitas Logam Berat Cu

Logam berat Cu merupakan jenis logam berat essential dimana bila logam berat essential ini tidak terpenuhi dalam tubuh akan berakibat fatal bagi kelangsungan hidupnya. Pada tubuh manusia logam Cu dibutuhkan untuk sistem enzim oksidatif seperti enzim askorbat oksidase dan polifenol oksidase, untuk kompleks Cu protein yang berfungsi sebagai pembentukan haemoglobin, kolagen dan pembuluh darah. Toksisitas yang dimiliki oleh logam berat Cu baru akan bekerja dan memperlihatkan pengaruhnya bila logam ini telah masuk ke dalam tubuh organisme dalam jumlah besar melebihi nilai toleransi organisme terkait. Pada manusia dewasa membutuhkan sekitar $30 \mu\text{g}$ Cu perkilogram berat tubuh, pada anak-anak membutuhkan $40 \mu\text{g}$ Cu perkilogram berat tubuh serta pada bayi membutuhkan $80 \mu\text{g}$ Cu perkilogram berat tubuh (Palar, 1994).

Toksisitas logam berat Cu dibagi menjadi dua bentuk yaitu toksisitas secara akut dan kronis. Perbedaan tersebut didasarkan pada besarnya dosis yang masuk dan kemampuan organisme untuk menetralkan dosis tersebut. Efek toksisitas akut akibat garam CuSO_4 pernah terjadi pada masyarakat di New Delhi, India yaitu dengan gejala-gejala sebagai berikut: adanya rasa logam pada pernafasan penderita, adanya rasa terbakar pada epigastrium dan muntah yang terjadi berulang-ulang, terjadi diare, terjadi pendarahan pada jalur gastroiritestinal, terjadinya centrobularneorosis dan binary statis. Efek toksisitas kronis pada manusia dapat menimbulkan penyakit Wilson dan Kinsky. Gejala dari penyakit Wilson adalah terjadinya penurunan kerja ginjal dan pengendapan Cu dalam kornea mata. Penyakit Kinsky dapat diketahui dengan terbentuknya rambut yang kaku dan berwarna kemerahan pada penderita (Palar, 1994).

2.1.3 Sifat Logam Berat Cu

Logam Cu memiliki nomor atom 29 dengan massa atom relatif adalah 63,54 g/mol. Konfigurasi elektron logam Cu adalah sebagai berikut $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$. Logam Cu mempunyai sifat fisika sebagai berikut: densitas 8,97 g/cm³, titik leleh 1083°C, titik didih 2,310°C, jari-jari atom 1,28Å dan warna logam adalah merah (Pauling, 1964).

Secara kimia, senyawa-senyawa yang dibentuk oleh logam Cu mempunyai bilangan valensi +1 dan +2. Berdasarkan pada bilangan valensi yang dibawanya, logam Cu dinamakan juga kupro untuk yang bervalensi +1 dan kupri untuk yang bervalensi +2. Kedua jenis ion Cu tersebut dapat membentuk kompleks ion yang sangat stabil (Palar, 1994).

Stereokimia senyawaan Cu(II) yang penting adalah sebagai berikut:

- Segiempat seperti dalam $\text{CuO}_{(s)}$, $\text{Cu}[\text{py}]_4^{2+}$, atau CuCl_4^{2-}
- Oktahedral terdistorsi dengan dua ikatan trans yang lebih panjang, sebagai contoh $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, dan $\text{CuCl}_2_{(s)}$

Senyawaan Cu(I) cukup mudah teroksidasi menjadi Cu(II), namun oksidasi selanjutnya menjadi Cu(III) adalah sulit. Sejumlah besar garam berbagai anion mudah didapatkan dan banyak diantaranya larut dalam air yang menambah

perbendaharaan kompleks. Akibat stereokimia dari konfigurasi d^9 dari Cu(II) adalah Cu(II) cenderung mengalami distorsi bila diletakkan dalam lingkungan simetri kubus (yaitu, oktahedral atau tetrahedral biasa). Distorsi adalah pemanjangan pada suatu sumbu (Cotton dan Wilkinson, 1989).

2.1.4 Bentuk Logam Berat Cu dalam Air

Logam berat Cu di dalam lingkungan perairan umumnya berada dalam bentuk ion. Ion-ion tersebut ada yang merupakan ion bebas, pasangan ion anorganik dan ion-ion kompleks. Dalam bentuk ion bebas misalnya Cu^{2+} dan bentuk pasangan ion anorganik misalnya $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ (Palar, 1994).

Kemampuan logam diadsorpsi oleh lingkungan perairan bergantung pada sifat logam (yaitu: valensi, jari-jari, derajat hidrasi, dan koordinasi dengan oksigen), lingkungan fisik dan kimianya (pH dan redoks), adsorben alami (bergantung pada pH dan pembentukan kompleks dengan ligand), adanya kehadiran logam lain dan kelarutan ligand dalam fluida yang mengelilinginya (Alloway dan Ayres, 1997).

2.1.5 Kandungan Logam Berat Cu dalam Air Minum

Air segar dibedakan menjadi 2 macam yaitu air lunak dan air sadah. Perbedaan kandungan logam berat Cu pada air lunak dan air sadah disebabkan oleh konsentrasi Ca ($< 500\text{mg/L}$ sebagai CaCO_3) dan Mg yang tinggi pada air sadah. Sedangkan pada air lunak konsentrasi tertinggi adalah Al, Mn dan Pb. Ketika air lunak menjadi asam maka konsentrasi Cu akan semakin tinggi. pH air minum pada rumah tangga antara 6,5 dan 8,5 (Alloway dan Ayres, 1997). Kandungan logam berat dalam air di rumah-rumah bergantung pada faktor-faktor berikut (Mattson, dalam Alloway, 1997):

- Kandungan logam alami, pH, kandungan logam alkali dan oksigen, dan temperatur air.
- Lamanya air dalam pipa air minum (pada saat air berhenti dalam pipa).
- Panjang pipa dan lamanya gejolak air setelah berhenti.
- Adanya material lain, usia air, diameter pipa dan jenis pateri

2.2 Spektrometri

Spektroskopi merupakan studi interaksi antara radiasi gelombang elektromagnetik dengan materi (Surdia, dalam Gani, 2000). Spektrometri adalah batas istilah dari spektroskopi dan mencatat kuantitas dari intensitas radiasi elektromagnetik dengan satu atau lebih panjang gelombang menggunakan detektor fotolistrik. Teknik analisis spektroskopi yang meliputi daerah ultraviolet dekat sampai dengan inframerah jauh dinamakan spektrofotometri (Ingle, dalam Gani, 2000). Teknik analisis spektrofotometri ada dua macam yaitu spektrofotometri atom dan spektrofotometri molekul. Spektrofotometri atom digunakan untuk mengidentifikasi keberadaan suatu atom dalam suatu senyawaan. Spektrofotometri molekul digunakan untuk mengidentifikasi keberadaan gugus-gugus fungsi atau ikatan-ikatan kovalen antar atom dalam suatu senyawaan (Gani, 2000). Suatu spektrofotometer standar terdiri atas spektrometer untuk menghasilkan cahaya dengan panjang gelombang terseleksi yaitu bersifat monokromatik serta suatu fotometer yaitu suatu piranti untuk mengukur intensitas berkas monokromatik, digabungkan bersama dinamakan sebagai spektrofotometer. Bentuk spektrometri optik muncul ketika absorpsi energi dan emisi energi dapat diamati dan dikuantitaskan dengan menggunakan energi dalam bentuk cahaya yaitu dalam daerah spektrum elektromagnetik pada 180 nm (uv), 400-700 nm (visible), dan 25 μm (IR) (Khopkar, 1990).

Spektrum merupakan gambaran nyata dari intensitas radiasi emisi, absorpsi atau refleksi oleh suatu senyawaan terhadap kuantitas senyawaan yang berkaitan dengan energi foton (Skoog dan Leary, dalam Gani, 2000). Molekul suatu senyawaan memiliki energi yang merupakan gabungan dari energi rotasi, vibrasi, dan elektronik (Harjono, dalam Gani, 2000).

Pada spektroskopi terdapat tiga model susunan dasar yang digunakan untuk membuat peralatan spektrometri yaitu model emisi, absorpsi dan fluoresensi, yang masing-masing mempunyai bentuk tingkat energi tertentu. Dalam spektrometri emisi, intensitas cahaya diemisikan secara proporsional ke konsentrasi spesies yang dieksitasi. Hal ini bergantung pada temperatur sampel, T , sehingga akan memberikan persamaan Boltzman sebagai berikut:

$$\frac{N^*}{N^0} = \left(\frac{g^*}{g^0} \right) e^{-E/kT} \dots \dots \dots (2.1)$$

Dimana N^* dan N^0 adalah parameter untuk yang dieksitasi dan keadaan dasar, N adalah nomer atom atau molekul, g adalah faktor pemecahan (splitting) spektroskopi, E adalah energi transisi dan k adalah konstanta Boltzman. Pada spektrometri absorpsi, spesies yang akan ditentukan mengabsorpsi energi cahaya yang diberikan kepadanya. Selanjutnya penurunan intensitas cahaya diukur, dan dapat dihubungkan dengan konsentrasi spesies yang mengabsorpsi, C , panjang lubang optik, l , dan konstanta dimana akan sesuai dengan sifat spesies pada λ yang spesifik. Hubungan diatas dapat diberikan dalam Hk Lambert-Beer:

$$\log I_0 / I_t = \epsilon \cdot C \cdot l \dots \dots \dots (2.2)$$

Dimana I_0 adalah intensitas cahaya yang terjadi, I_t adalah intensitas cahaya yang ditransmisikan dan ϵ adalah absorptivitas molar. Dalam fluoresensi, spesies yang akan ditentukan dieksitasi sehingga mengalami absorpsi dan radiasi. Molekul kemudian kehilangan energi internal yang sama dan molekul atau atom mengalami deaktivasi tumbukan. Keduanya dapat kembali ke keadaan yang energinya lebih rendah dengan mengemisikan cahaya energi rendah pada panjang gelombang yang lebih panjang. Teknik tersebut seharusnya emisi, tapi bergantung pada efisiensi absorpsi untuk menghasilkan keadaan spesies yang dieksitasi. Persamaan kuantitatif yang mengikuti spektrometri fluoresensi yaitu:

$$I_f = I_{ex} \cdot C \cdot \phi_f \cdot k \dots \dots \dots (2.3)$$

Dimana I_{ex} adalah intensitas radiasi eksitasi, ϕ_f adalah efisiensi kuantum transisi, k adalah konstanta awal geometri instrumen, dan C adalah konsentrasi yang ditentukan (analit) (Hewitt, 1991).

2.2.1 Spektrometri Absorpsi dalam Daerah Tampak dan Ultraviolet

Spektrometri absorpsi dalam daerah tampak dapat dipakai secara luas untuk semua metode instrumen analisis, khususnya untuk kerja secara terus-menerus pada konsentrasi yang rendah. Sebagai penentu bukanlah warna analit sendiri, melainkan analit harus direaksikan dengan spesies lain dimana ion logam

dapat direaksikan dengan reagen kromoforik seperti dithizone atau diethyldithio carbamate. Misalnya ion logam Cu direaksikan dengan reagen dithizone dan diethyldithiocarbamate pada panjang gelombang berturut-turut adalah 550 nm dan 436 nm (Hewitt, 1991).

Prinsip spektrometri tampak dan ultraviolet adalah absorpsi radiasi elektromagnetik dalam daerah visible dan uv yang menghasilkan spektrum dalam struktur elektronik ion dan molekul yang berbeda. Instrumen yang digunakan dalam spektrometri tampak dan ultraviolet adalah fotometer-filter atau prisma yang digabung dengan spektrofotometer atau kisi monokromator, phototube photomultiplier atau sinar diode, glass, sel plastik atau kuarsa. Biasanya teknik ini digunakan secara luas untuk analisis sensor secara kuantitatif. Digunakan sebagai teknik gabungan dengan teknik spektrometri yang lain dalam analisis identifikasi dan struktur senyawa organik. Kerugian teknik ini adalah campuran sulit dianalisis tanpa lebih dulu dipisahkan dari unsur-unsur utamanya. Absorpsi radiasi dalam daerah tampak dan ultraviolet menghasilkan spektrum elektromagnetik dalam transisi elektronik antara orbital molekul. Perubahan energi relatif besar, kira-kira 10^5 j/mol (Fifield dan Kealay, 1995).

2.2.2 Interaksi Radiasi Elektromagnetik dengan Benda

Bila suatu cahaya jatuh pada senyawa, maka sebagian dari cahaya tersebut diserap oleh molekul-molekul sesuai dengan strukturnya. Setiap senyawa mempunyai tingkatan tenaga yang spesifik.

Bila cahaya mempunyai tenaga yang sama dengan perbedaan tenaga antara tingkat dasar (G) dengan tingkat tereksitasi (E_1, E_2, E_3, \dots) jatuh pada senyawa, maka elektron-elektron pada tingkat dasar dieksitasikan ke tingkat yang lebih tinggi dan sebagian tenaga yang sesuai dengan panjang gelombang ini diserap. Elektron yang tereksitasi dapat dan kembali ke tingkat dasar. Perbedaan tenaga antara tingkat dasar dan tingkat tereksitasi untuk tiap-tiap bahan atau senyawa adalah spesifik, sehingga frekuensi yang diserap juga spesifik (Handoko, 1996).

2.2.3 Hukum Lambert- Beer

Hukum kekekalan intensitas, hukum refleksi-refraksi, serta hukum absorpsi mendasarai kerja spektroskopik optik (Khopkar, dan Skoog dan Leary, dalam Gani, 2000). Hukum absorpsi dikemukakan oleh Lambert, Beer dan Bouger (Buchari, dalam Gani 2000).

Hukum Lambert-Beer mengemukakan tentang serapan sinar atau tenaga radiasi oleh materi secara kuantitatif. Ketika suatu berkas sinar polikromatis (cahaya putih) dilewatkan pada suatu objek maka akan terjadi refleksi, absorpsi atau transmisi oleh objek. Jika sebagian dari radiasi tersebut diabsorpsi, ditransmisikan atau direfleksikan oleh objek maka cahaya akan nampak sebagai warna komplementer pada panjang gelombang tertentu.

Tabel 1. Hubungan antara Panjang Gelombang, Warna dan Warna Komplementer dalam Daerah Tampak (Visible)

Panjang Gelombang (nm)	Warna	Warna Komplementer
380-435	Ungu	Kuning-hijau
435-480	Biru	Kuning
480-490	hijau-biru	Orange
490-500	biru-hijau	Merah
500-560	Hijau	Purple
560-580	Kuning-hijau	Ungu
580-595	Kuning	Biru
595-650	Orange	Hijau-biru
610-750	Merah	Biru-hijau

Sumber : Weiss, Experiment in General Chemistry 1993

Ketika intensitas cahaya, I_0 , dikenakan pada sel transparan yang berisi larutan, beberapa cahaya akan dihamburkan atau dipantulkan oleh dinding sel dan oleh partikel dalam larutan, I_s , beberapa akan diabsorpsi, I_a , dan kemudian akan ditransmisikan, I_t . Hubungan diatas dapat dituliskan sebagai berikut:

$$I_0 = I_s + I_a + I_t \dots\dots\dots(2.4)$$

I_s bernilai kecil dan dapat dijaga konstan dengan menggunakan sel yang sesuai dan dengan selalu menempatkan sel pada kondisi yang sama dalam instrumen. Sehingga $I_0 - I_s$ dapat dianggap sebagai I_0 . Intensitas cahaya yang diabsorpsi, I_a , berhubungan dengan konsentrasi material yang mengabsorpsi dalam larutan. Dengan mengukur I_0 dan I_t maka I_a dapat dihitung, konsentrasi material yang mengabsorpsi dapat ditentukan. I_a tidak dapat diukur secara langsung tapi dapat ditunjukkan dengan persen transmittan, %T, yang didefinisikan sebagai $I_t / I_0 \times 100$ dimana diukur dengan phototube.

Absorbansi, A , didefinisikan sebagai $\log I_0 / I_t$, yang berbanding lurus dengan konsentrasi material yang mengabsorpsi, c . Hukum Lambert-Beer memberikan hubungan secara matematik antara absorbansi dengan konsentrasi yaitu:

$$A = abc \dots\dots\dots(2.5)$$

a dan b bernilai konstan sehingga $A \sim c$. Konstanta a disebut sebagai absorptivitas molar atau estingsi molekuler yang biasanya disimbolkan dengan (ϵ) dan merupakan karakterisasi dari material yang mengabsorpsi sedangkan b adalah lebar dari sel yang digunakan. Jika sel yang digunakan tetap, maka absorbansi bergantung linear dengan konsentrasi material yang mengabsorpsi, dimana a juga akan bernilai konstan (Weiss, 1993).

Berdasarkan rumusan 2.5 tersebut, maka berarti:

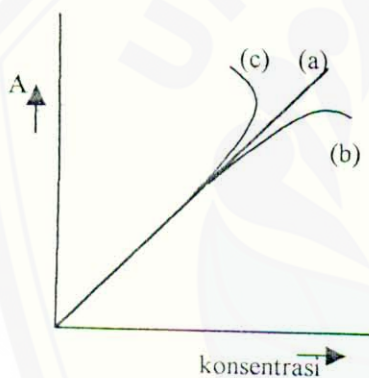
- a) Setiap lapisan kecil medium akan menurunkan intensitas sinar monokromatik yang menembus medium secara tegak lurus;
- b) Besarnya pengurangan intensitas berbanding lurus dengan tebal medium;
- c) Berkurangnya intensitas berbanding lurus dengan eksponen bertambahnya konsentrasi (Gani, 2000).

2.2.4 Penyimpangan Hukum Lambert-Beer

Menurut hukum Lambert-Beer, suatu alur absorbansi vs konsentrasi molar akan berupa garis lurus dengan arah lereng ϵb . Tetapi seringkali pengukuran terhadap sistem kimia nyata menghasilkan alur hukum Beer yang tidak linear sepanjang seluruh jangka konsentrasi yang dikehendaki. Kelengkungan semacam

itu menunjukkan bahwa ϵ bukanlah suatu tetapan, yang tak bergantung pada konsentrasi. Nilai ϵ diharapkan bergantung pada sifat dasar spesies penyerap dalam larutan dan pada panjang gelombang radiasi. Kebanyakan penyimpangan dari hukum Beer yang dijumpai dalam praktek analitis disebabkan karena ketidakmampuan mengawasi kedua aspek tersebut, dan karena itu dapat dikatakan sebagai penyimpangan semu karena penyimpangan ini lebih mencerminkan kesukaran eksperimen daripada tidak memadainya hukum Beer itu sendiri (Day dan Underwood, 1990).

Dalam bentuk kurva, penyimpangan hukum Lambert-Beer dapat ditunjukkan pada Grafik 1.



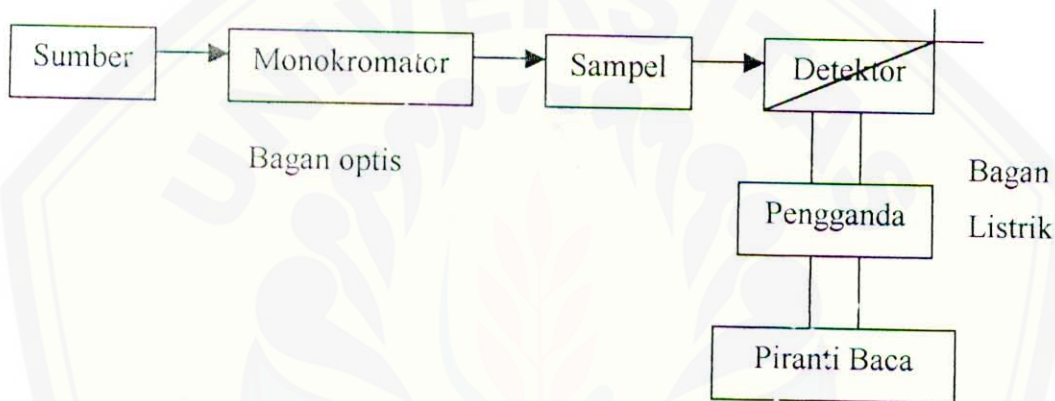
Grafik 1. Kurva Hubungan antara Absorbansi dan Konsentrasi

Kurva akan berbentuk linear (kurva a) jika hukum Lambert-Beer tidak mengalami penyimpangan. Penyimpangan hukum Lambert-Beer mempunyai dua sifat yaitu simpangan dapat bersifat positif (b) atau negatif (c). Untuk keperluan analisa biasanya dibuat kurva kalibrasi atau kurva standar yang diperoleh dari pengamatan absorbansi sederet larutan standar. Larutan yang akan ditentukan konsentrasinya, diukur absorbansinya kemudian dikalibrasi terhadap kurva standar. Pengamatan dilakukan pada panjang gelombang tertentu yang memberikan serapan maksimum (λ_{maks}). Konsentrasi larutan yang terlalu pekat dapat menyebabkan penyimpangan hukum Lambert-Beer. Hal ini dapat disebabkan karena interaksi molekul-molekul zat terlarut dengan pelarut atau karena faktor-faktor alat. Faktor lain yang mempengaruhi kelinearan kurva adalah

adanya disosiasi zat pada pengenceran, terjadinya polimerisasi dan pH larutan (Handoko, 1996).

2.2.5 Spektrometri

Instrumentasi spektrofotometri dalam penelitian ini adalah spektrometri yang merupakan spektrofotometer berkas tunggal. Komponen yang penting dalam spektrofotometer berkas tunggal secara skema ditunjukkan dalam Gambar 1 dibawah ini (Day dan Underwood, 1990):



Gambar 1. Diagram Blok yang Menunjukkan Komponen Sebuah Spektrofotometer Berkas Tunggal.

Anak panah melambangkan energi cahaya, garis lurus melambangkan hubungan listrik. Bagan optis dan bagan listrik dari instrumen itu bertemu pada detektor, suatu transducer yang mengubah energi cahaya menjadi energi listrik.

Komponen instrumentasi diatas dapat diuraikan sebagai berikut:

1. Suatu sumber energi cahaya yang berkesinambungan yang meliputi daerah spektrum dimana instrumen itu dirancang untuk beroperasi.
2. Suatu monokromator, yakni suatu piranti untuk memencilkan pita sempit panjang-panjang gelombang dari spektrum lebar yang dipancarkan oleh sumber cahaya (tentu saja kemonokromatikan yang benar-benar, tidaklah tercapai).
3. Suatu wadah sampel.
4. Suatu detektor, yang berupa transducer yang mengubah energi cahaya menjadi suatu isyarat listrik.

5. Suatu pengganda (amplifier) dan rangkaian yang berkaitan yang membuat isyarat listrik memadai untuk dibaca.
6. Suatu sistem baca dimana diperagakan besarnya isyarat listrik.

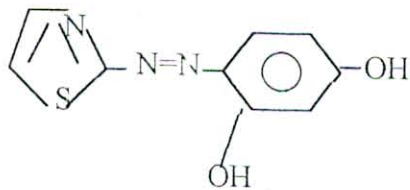
2.2.6 Reagen Spektrofotometri

Reagen dimana memberikan reaksi warna yang didasarkan pada metode spektrofotometri disebut dengan reagen spektrofotometri. Reagen tersebut dapat dikelompokkan dalam dua kategori yaitu organik dan anorganik. Biasanya pada metode spektrofotometri digunakan reagen organik karena mempunyai kesensitifan yang lebih baik. Pada akhir tahun ini, ditemukan aplikasi beberapa reagen organik baru yang sensitif dalam analisis spektrofotometri. Misalnya: Thio-Michler's keton, chromogenic macro cycles dan turunan halida dari reagen pyridylaso (Zenko, 1986).

a. Struktur Kimia dan Sifat Reagen TAR

Thiazole adalah salah satu senyawa organik heterosiklik (biasanya berbentuk 1,3-thiazole) dimana terbentuk dari lima cincin yang mengandung satu atom nitrogen dan satu atom sulfur pada posisi yang tidak berdekatan. Cincin thiazole mengalami stabilitas resonansi aromatik. Cincin relatif kurang tahan terhadap hidrolisis dan oksidasi oleh asam nitrat. Senyawa thiazole berwarna pada bb $117^{\circ}C$ ($243^{\circ}F$), larut dalam air yang mirip dengan pyridine. Walaupun thiazole merupakan basa lemah, namun juga terdapat bentuk asam dari garam sederhana (Parker, 1989).

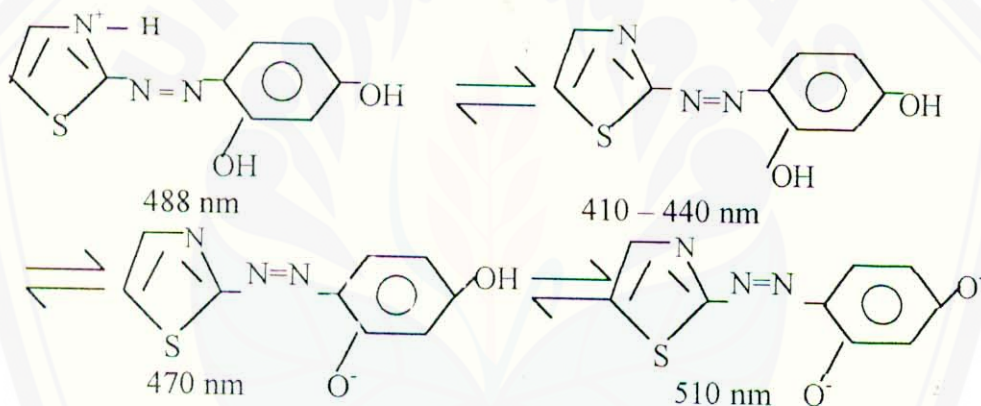
Reagen thiazole azo selektif dalam bereaksi dengan logam, sebagai akibat dari stabilitas yang lebih rendah dari kompleksnya. Sebagai contoh reagen senyawa thiazole azo adalah TAN [1-(2-thiazolyazo 2-naftol)] dan TAR [4-(2-thiazolyazo) resorcinol] (Zenko, 1986). Reagen TAR merupakan serbuk berwarna kuning kecoklatan yang dilarutkan dalam alkohol atau aseton 50 % dan air (Burton dan Williams, 1959). Sedangkan rumus struktur dari reagen TAR dapat dilihat pada Gambar 2 dibawah ini (Zenko, 1986):



Gambar 2. Struktur Kimia TAR

b. Reaksi Ksetimbangan Asam dan Basa Reagen TAR

Reaksi kesetimbangan asam dan basa akibat protonasi dan ionisasi reagen TAR mengakibatkan pergeseran batokrom dan hipsokrom, ditunjukkan pada Gambar 3 dibawah ini (Hovind, 1975):



Gambar 3. Ksetimbangan Asam dan Basa Reagen TAR

Sistem (gugus atom) yang menyebabkan terjadinya absorpsi cahaya disebut kromofor (*chromophore*) atau gugus kromofor. Transisi tersebut terjadi pada sistem yang mempunyai elektron baik pada orbital molekul bebas maupun pada π . Senyawa yang mempunyai orbital molekul n maupun π ialah senyawa-senyawa yang mengandung atom yang mempunyai pasangan elektron sunyi dan orbital π atau atom yang mempunyai pasangan elektron sunyi terkonjugasi dengan atom lain yang mempunyai orbital π . Agar terjadi transisi diatas dibutuhkan absorpsi maksimum sesuai dengan panjang gelombang cahaya yang diperlukan. Pada kesetimbangan reagen TAR (lihat Gambar 2), terjadi pergeseran batokrom (pergeseran merah) dan hipsokrom (pergeseran biru). Terjadi pergeseran batokrom karena pada transisi: $\pi \rightarrow \pi^*$ keadaan tereksitasi lebih

terkutub (polar) daripada keadaan dasar. Akibatnya, pada transisi $\pi \rightarrow \pi^*$, dalam pelarut terkutub, absorpsi akan bergeser ke panjang gelombang lebih besar, disebut efek batokrom. Molekul yang mempunyai elektron bebas dapat berinteraksi dengan pelarut berikatan hidrogen lebih baik dalam keadaan dasar daripada dalam keadaan tereksitasi. Akibatnya, absorpsi transisi $n \rightarrow \pi^*$ akan bergerak ke panjang gelombang lebih kecil bila kemampuan pelarut untuk membentuk ikatan hidrogen bertambah, disebut efek hipsokrom (Creswel, 1982).

2.2.7 Keuntungan Teknik Analisis Spektrometri

Teknik analisis spektrofotometri didasarkan pada radiasi ultraviolet dan sinar tampak merupakan salah satu metode yang paling banyak digunakan dalam analisis kuantitatif. Kelebihan dari metode spektrofotometri adalah (Skoog, dkk, 1991):

- a. Sensitifitas tinggi. Batas deteksi dari spektroskopi serapan sekitar 10^{-4} sampai 10^{-5} M. Range ini dapat juga mencapai 10^{-6} atau 10^{-7} M dengan melalui modifikasi prosedural.
- b. Mempunyai akurasi yang baik. Kesalahan relatif yang kecil dapat ditemukan dengan metode spektrofotometri pada kisaran 1% sampai 5%.
- c. Operasi peralatan mudah. Peralatan spektrofotometri penggunaannya sangat mudah dan pada saat ini telah dilengkapi dengan peralatan yang modern.
- d. Digunakan secara luas. Banyak spesi anorganik, organik, dan biokimia menyerap radiasi sinar tampak dan ultraviolet, sehingga kuantitasnya dapat ditentukan secara langsung. Telah dipastikan bahwa lebih dari 90% proses analisis dalam laboratorium kesehatan menggunakan metode spektroskopi yang berdasarkan serapan sinar tampak dan ultraviolet.

2.3 Teknik Immobilisasi

Teknik immobilisasi adalah suatu cara bagaimana mengikat reagen dalam sebuah matriks polimer dengan syarat aktifitas reagen tetap ada. Terdapat lima teknik immobilisasi yang telah dikembangkan dalam sensor kimia yaitu: adsorpsi,

microencapsulasi, *entrapment*, *crosslinking*, dan ikatan kovalen (Egins dan Brian, 1996).

2.3.1 Adsorpsi

Teknik immobilisasi adsorpsi ini sangat sederhana dengan persiapan yang sangat sederhana. Namun proses terimmobilisasi reagen mungkin terikat sangat lemah dengan matriks polimer (Egins dan Brian, 1996).

Adsorpsi merupakan suatu istilah yang diambil dari bahasa latin "*sorbere*" dimana gas, uap atau cair (adsorbat) diserap pada permukaan atau antar permukaan (adsorben) (Othmer, 1963). Adsorpsi adalah penarikan dan pelekatan molekul suatu benda ke permukaan benda lain tanpa terjadi perubahan kimiawi (Soewandi dkk., 1977). Kalau ditinjau satu molekul, maka molekul ini akan dikelilingi molekul lain yang tidak mempunyai daya tarik seimbang, karena pada salah satu arah tidak ada molekul lain yang menarik, sebagai akibatnya pada permukaan itu akan mempunyai gaya tarik yang akan menarik molekul lain disekitarnya (Handoko, 1996). Semua proses adsorpsi disertai penurunan energi bebas Gibbs dan entropi, sehingga proses tersebut bersifat eksotermis. Kebalikannya yaitu desorpsi bersifat endotermis (Soewandi dkk., 1977).

Proses adsorpsi secara umum dapat kita bagi menjadi dua kelas yaitu adsorpsi secara fisika (*physical adsorption: physisorption*) dan kimia (*chemical adsorption: chemisorption*). Dalam *physisorption* terjadi ikatan yang sangat lemah melalui gaya Van Der Waals, dapat pula berupa ikatan hidrogen dan gaya elektrostatik antara reagen dengan matriks polimer. *Chemisorption* memiliki ikatan yang lebih kuat, umumnya reagen dengan matriks polimer terikat secara ikatan kovalen (Egins dan Brian, 1996). Energi yang dibutuhkan adsorpsi secara fisika kurang lebih 15-20 kcal/mol (63-84 kJ/mol), sedangkan untuk adsorpsi secara kimia dibutuhkan energi kurang lebih 20-30 kcal/mol (84-126 kJ/mol) (Parker, 1989). Untuk adsorpsi fisika merupakan suatu proses reversibel dan pada adsorpsi kimia terbentuk pesenyawaan pada permukaan. Namun hanya setebal satu molekul, sedang pada adsorpsi fisika tebalnya dapat beberapa molekul (Handoko, 1996).

Adsorpsi membran terhadap ion logam dapat terjadi dengan mekanisme sebagai berikut:

1. Penukar kation (Adsorpsi non-spesifik)

Selektifitas pergantian jumlah kation, ditentukan oleh valensi dan derajat hidrasi. Ion yang mempunyai valensi yang lebih tinggi, kekuatan menggantinya lebih kuat; ion H^+ suka akan ion polivalen dan lebih tinggi derajat hidrasinya. Adsorpsi penukar kation dapat digambarkan sebagai pembentukan kompleks *outer-sphere* dengan group fungsi permukaan adsorben secara elektrostatik.

2. Adsorpsi spesifik

Adsorpsi spesifik termasuk penukar kation logam berat dan kebanyakan terjadi pada anion dengan ligand permukaan untuk membentuk ikatan kovalen dengan ion kisi. Adsorpsi spesifik tergantung dari kekuatan pH dan berhubungan dengan hidrolisis ion logam berat. Logam sangat mungkin membentuk kompleks hidroksi dengan adsorpsi secara khusus. Adsorpsi spesifik naik dengan turunnya nilai pK, tetapi nilai pK dari Cu dan Pb sama, Pb dengan ukuran ion lebih besar maka lebih kuat teradsorpsi.

3. Kompleksasi organik

Kompleksasi organik mengadsorpsi logam membentuk kompleks kelat. Ligand organik dengan berat molekul rendah, dapat membentuk kompleks terlarut dengan logam dan menghalang dari adsorpsi atau pengendapan. Seperti hidroksil, phenoksil dan karboksil pada humus membentuk kompleks koordinasi dengan ion logam (Alloway, 1995).

2.3.2 Mikroencapsulasi

Mikroencapsulasi merupakan metode immobilisasi dimana reagen material terperangkap kedalam membran inert yang selanjutnya dilekatkan pada transducer. Membran dapat melindungi reagen sehingga menghasilkan sensor yang tahan terhadap perubahan pH, temperatur, ionic strength dan secara tidak langsung membran memiliki pori-pori dengan ukuran yang relatif kecil sehingga hanya dapat dilewati oleh molekul yang berukuran kecil, gas dan ion. Keuntungan dari metode ini adalah reagen yang terperangkap dalam membran berada dalam

keadaan terkontak langsung dengan transducernya; mudah dipreparasi; sangat reliabel, mudah dirawat, stabil, dan tidak mudah terdegradasi; sangat mudah dikembangkan. Beberapa jenis membran yang sering digunakan adalah selulosa asetat, polycarbonat, kolagen, polytetrafluoroethylene (teflon), nafion, dan polyurethan (Egins dan Brian, 1996).

2.3.3 Entrapment

Pada metode ini reagen terperangkap didalam sel-sel membran, sehingga proses preparasi membutuhkan teknik yang sangat spesifik. Membran yang paling sering digunakan adalah bentuk gel poliacrilamida, starch gel, nylon dan silastic gel. Kelemahan dari metode ini adalah kesulitan analit untuk berdifusi kedalam membran untuk bereaksi dengan reagen sehingga *response time* dan *recovery sensor* cukup panjang (Egins dan Brian, 1996).

2.3.4 Crosslinking

Dalam metode ini reagen diikat secara kimia dengan membran atau bahan pendukung padat lainnya. Senyawa dengan dua gugus fungsi (*bifunctional reagent*) dapat mengikat reagen dan membran atau bahan pendukung lainnya. Kekurangan dari teknik *crosslinking* adalah menyebabkan kerusakan pada kespesifikan reagen dan hasil *crosslinking* merupakan senyawa yang sangat rigid (Egins dan Brian, 1996).

2.3.5 Ikatan Kovalen

Dalam ikatan kovalen, ikatan dirancang dengan memberikan gugus fungsi terhadap membran ataupun bahan pendukung lainnya, sehingga memungkinkan terjadinya ikatan antara reagen dengan gugus fungsi yang ditambahkan (Egins dan Brian, 1996).

2.4 Mekanisme Sensor Kimia

Ketika reagen immobilisasi bereaksi dengan analit, kompleks ion logam dengan kromofor (ligan) menyebabkan perubahan warna, dimana hal tersebut

akan menyebabkan perubahan spektrum absorpsi. Keduanya menyebabkan kesetimbangan, dan hasilnya respon warna yang reversibel pada reagen immobilisasi. Jika kromofor bereaksi sebagai indikator langsung (Ind) dengan ion logam analit (M) secara reversibel maka akan membentuk kompleks MInd, dengan perbedaan ciri optik akan menghasilkan perubahan warna:



Reaksi diatas mempunyai konstanta kesetimbangan K_e :

$$K_e = \frac{[\text{MInd}]}{[\text{M}][\text{Ind}]} \dots\dots\dots(2.7)$$

Dalam keadaan kesetimbangan, diukur salah satu parameter dari jumlah [MInd] atau jumlah [Ind] atau rasio keduanya. Jika $[\text{Ind}]_{\text{total}}$ merupakan total kromofor atau total konsentrasi indikator maka:

$$[\text{Ind}]_{\text{total}} = [\text{MInd}] + [\text{Ind}] \dots\dots\dots(2.8)$$

Kemudian dapat dirumuskan sebagai berikut:

$$\frac{[\text{MInd}]}{[\text{Ind}]_{\text{total}}} = \frac{[\text{M}]K_e}{(1 + [\text{M}]K_e)} \dots\dots\dots(2.9)$$

$$\frac{[\text{Ind}]}{[\text{Ind}]_{\text{total}}} = \frac{1}{(1 + [\text{M}]K_e)} \dots\dots\dots(2.10)$$

Sebagai contoh variasi kekuatan ionik mempengaruhi K_e beberapa reaksi ion. Sehingga perkembangan optode untuk ion logam difokuskan pada memperbaiki pK_e dari indikator yang digunakan, salah satunya dengan seleksi pendukung polimer yang sesuai untuk digunakan dalam immobilisasi indikator atau dengan mensintesis senyawa baru sebagai indikator. Tentunya, beberapa contoh diatas merupakan perbaikan proses transduksi dengan elektronik dan spektroskopi, namun perbaikan dapat juga dilakukan pada optode-nya sendiri. Selanjutnya respon sensor tidak bergantung pada total jumlah indikator, namun bergantung pada konstanta kesetimbangan.

$$[\text{M}] = \frac{[\text{MInd}]}{([\text{Ind}]K_e)} \dots\dots\dots(2.11)$$

Pada saat konsentrasi logam tidak bergantung pada total jumlah indikator $[\text{Ind}]_{\text{total}}$, sensor tidak sensitif pada hilangnya indikator atau kromofor secara

perlahan, namun sensitif terhadap fluktuasi instrumen (Kuswandi dan Narayanaswamy, 1999).

2.5 Polimer PVC [*Poly (Vinyl Chloride)*]

Sampel polimer mengandung dua daerah yaitu daerah berkrystal dan daerah nirbentuk, sehingga sifat polimer dapat berubah dalam rentangan suhu yang kecil, sebagai akibat adanya dua proses pada daerah tersebut. Dua proses tersebut adalah sebagai berikut:

- a. Akibat pelelehan kristalit, yang pada dasarnya merupakan pemisahan rantai-rantai dalam daerah berkrystal.
- b. Akibat peralihan kaca (gejala pada daerah nirbentuk), sehingga mengakibatkan polimer yang semula sifatnya keras dan mudah hancur berubah menjadi lunak dan kenyal dengan naiknya suhu, yaitu melewati suhu peralihan kaca (T_K).

Berkaitan dengan proses yang kedua, polimer yang nirbentuk dan berkrystal mempunyai harga T_L dan T_K tertentu. Seperti T_L , kenaikan gaya antar rantai dan kekakuan rantai meningkatkan T_K karena gerakan bagian rantai terbatas. Sambungan silang menjadikan gerakan rantai lebih sukar dan akibatnya T_K naik. Sebaliknya, T_K dapat turun dengan menggunakan bahan pelentuk, yaitu zat yang ditambahkan ke dalam polimer untuk mengurangi gaya antar rantai sehingga gerakan bagian rantai lebih mudah. Melalui cara tersebut PVC dapat diubah dari bahan yang keras dan kaku menjadi kenyal pada suhu kamar.

PVC memiliki rumus molekul $(\text{CHClCH}_2)_n$, dimana PVC memiliki beberapa sifat sebagai berikut:

- tahan terhadap asam dan basa, serta tak terbakar
- tak mantap terhadap bahang dan cahaya, dan warna menggelap bersamaan dengan pelepasan HCl
- PVC tak pernah murni karena kepadanya ditambahkan pemantap, pelentuk, pewarna dan sebagainya, sehingga PVC berbeda-beda sifat kimia dan fisiknya (Cowd, 1996).



III. METODE PENELITIAN

3.1 Tempat Penelitian

Penelitian dilakukan di laboratorium Kimia Analitik Fakultas MIPA Universitas Jember pada bulan Mei – Agustus 2001.

3.2 Bahan dan Alat Penelitian

3.2.1 Bahan Penelitian

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut.

- a. larutan ion Cu(II) standart
- b. larutan buffer pH 4, 5, 6, 7, 8 dan 9
- c. larutan etanol 50%
- d. akuabides
- e. serbuk reagen TAR
- f. tetrahydro furan (THF)
- g. fasa pendukung polimer PVC yang terdiri dari PVC murni dan tributil fosfat (TBP)

3.2.2 Alat Penelitian

Alat yang digunakan adalah sebagai berikut:

- a. spektronik Genesys dan kuvet
- b. peralatan gelas seperti: beaker glass, labu ukur (10 mL dan 100 mL), pipet volume (5-25 mL), pipet mohr (10-5 mL) dan pipet tetes.
- c. buret mikro
- d. stirer magnetik
- e. pH meter
- f. neraca analitik Ohaus

3.3 Pelaksanaan Penelitian

3.3.1 Persiapan Penelitian

Persiapan penelitian meliputi preparasi larutan TAR 0,1%, preparasi larutan Cu(II) standar dan preparasi larutan buffer.

a. Preparasi Larutan TAR 0,1%

Preparasi reagen dilakukan dengan cara melarutkan 0,103 g serbuk TAR dalam 10 mL etanol 99,8%, kemudian larutan yang dihasilkan diencerkan dengan etanol 50% sampai 100 mL dalam labu ukur.

b. Preparasi Larutan Cu(II) Standar

Larutan $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dipreparasi untuk mendapatkan larutan Cu(II) standar 100 ppm, yaitu dengan cara melarutkan 0,0393 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dengan akuabides dalam labu ukur 100 mL.

c. Preparasi Larutan Buffer.

Larutan buffer pH yang akan dipreparasi yaitu buffer pH 4, 5, 6, 7, 8 dan 9. Cara preparasi beberapa larutan buffer pH diatas adalah scbagai berikut:

1) Larutan Buffer pH 4

Larutan buffer pH 4 dipreparasi dengan cara menambahkan 9 mL CH_3COONa 0,2 M ke dalam 41 mL CH_3COOH 0,2 M, kemudian diencerkan menjadi 100 mL dengan akuabides dalam labu ukur 100 mL. Pada saat penambahan CH_3COONa pH dikontrol oleh pH meter.

2) Larutan Buffer pH 5

Larutan Buffer pH 5 dipreparasi dengan cara menambahkan 22,6 mL NaOH 0,1 M ke dalam 50 mL KH-phtalate 0,1 M, kemudian diencerkan menjadi 100 mL dengan akuabides dalam labu ukur 100 mL.

3) Larutan Buffer pH 6

Larutan Buffer pH 6 dipreparasi dengan cara menambahkan 5,6 mL NaOH 0,1 M ke dalam 50 mL KH_2PO_4 0,1 M, kemudian diencerkan menjadi 100 mL dengan akuabides dalam labu ukur 100 mL.

4) Larutan Buffer pH 7

Larutan buffer pH 7 dipreparasi dengan cara menambahkan 29,1 mL NaOH 0,1 M ke dalam 50 mL KH_2PO_4 0,1 M, kemudian larutan tersebut diencerkan menjadi 100 mL dengan akuabides dalam labu ukur 100 mL.

5) Larutan Buffer pH 8

Larutan buffer pH 8 dipreparasi dengan menambahkan 46,1 mL NaOH 0,1 M ke dalam 50 mL KH_2PO_4 0,1 M, kemudian diencerkan menjadi 100 mL dengan akuabides dalam labu ukur 100 mL.

6) Larutan Buffer pH 9

Larutan buffer pH 9 dipreparasi dengan cara menambahkan 50 mL asam borax 0,1 M, 20,8 mL NaOH 0,1 M dan KCl 0,1 M, kemudian diencerkan menjadi 100 mL dengan akuabides dalam labu ukur 100 mL.

3.3.2 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum

Penentuan panjang gelombang maksimum untuk logam Cu(II) dilakukan pada konsentrasi 10 ppm dan pada pH 7. Perlakuan larutan adalah sebagai berikut: diambil 1 mL larutan Cu(II) 100 ppm, ditambahkan 2 tetes TAR 0,1% kemudian diencerkan dengan larutan buffer pH 7 pada labu ukur 10 mL. Larutan didiamkan selama 5 menit. Larutan yang dihasilkan diukur absorbansinya pada daerah tampak dengan interval 3 nm mulai panjang gelombang 400-700 nm, menggunakan spektrometri Genesys. Untuk larutan blanko diperlakukan tanpa logam Cu(II).

Prosedur kerja metode reagen kering yaitu dimasukkan 1 mL larutan Cu(II) 100 ppm ke dalam labu ukur 10 mL, kemudian diencerkan dengan buffer pH 7. Untuk analisis logam, dimasukkan reagen kering ke dalam kuvet yang terdapat larutan diatas. Larutan didiamkan selama 30 menit, kemudian diukur absorbansinya dengan spektrometri Genesys. Untuk larutan blanko, reagen kering dimasukkan ke dalam kuvet yang berisi buffer pH 7 kemudian diukur absorbansinya. Dibuat kurva hubungan absorbansi dengan panjang gelombang.

3.3.3 Optimasi pH

Optimasi pH dilakukan untuk memperoleh pH kerja optimum, dimana C(II) dan TAR bereaksi dengan baik. Pengukuran absorbansi dilakukan pada konsentrasi larutan Cu(II) 10 ppm dengan perlakuan sebagai berikut: diambil 1 mL larutan Cu(II) 100 ppm, ditambahkan 2 tetes TAR 0,1% selanjutnya diencerkan dengan larutan buffer pH yang bervariasi yaitu pH 4, 5, 6, 7, 8 dan 9 dalam labu ukur 10 mL. Larutan yang tercampur ditunggu selama 5 menit. Pengukuran absorbansi dilakukan pada panjang gelombang maksimum dengan 3 kali pengulangan.

Prosedur kerja untuk metode reagen kering adalah dimasukkan 1 mL larutan Cu(II) 100 ppm ke dalam labu ukur 10 mL, kemudian diencerkan dengan buffer pH yang bervariasi yaitu pH 4, 5, 6, 7, 8 dan 9. Larutan diatas dimasukkan ke dalam kuvet kemudian reagen kering juga dimasukkan ke dalam kuvet, ditunggu selama 30 menit. Pengukuran absorbansi menggunakan spektrometri Genesys. Dibuat kurva hubungan pH dengan absorbansi.

3.3.4 Pembuatan Kurva Kalibrasi

Variasi konsentrasi untuk membuat kurva kalibrasi adalah konsentrasi 0,2 ppm; 0,4 ppm; 0,6 ppm; 0,8 ppm; 1 ppm; 2 ppm; 4 ppm; 6 ppm; 8 ppm dan 10 ppm. Perlakuan larutan adalah diambil beberapa mL larutan Cu(II) 100 ppm (sesuai dengan konsentrasi yang diinginkan), ditambahkan 2 tetes TAR 0,1% kemudian diencerkan dengan buffer pH optimum pada labu ukur 10 mL. Volume

larutan Cu(II) 100 ppm yang harus diambil untuk variasi konsentrasi Cu(II) 0,2 ppm; 0,4 ppm; 0,6 ppm; 0,8 ppm; 1 ppm; 2 ppm; 4 ppm; 6 ppm; 8 ppm dan 10 ppm berturut-turut adalah 0,02 mL; 0,04 mL; 0,06 mL; 0,08 mL; 0,1 mL; 0,2 mL; 0,4 mL; 0,6 mL; 0,8 mL dan 1 mL. Larutan tersebut ditunggu selama 5 menit untuk bereaksi. Pengukuran absorbansi dilakukan pada panjang gelombang maksimum menggunakan spektrometri Genesys dengan 3 kali pengulangan. Dibuat kurva hubungan absorbansi dengan konsentrasi Cu.

Variasi konsentrasi metode reagen kering sama dengan metode reagen larutan. Perlakuan larutan adalah diambil beberapa mL larutan Cu(II) 100 ppm (sesuai dengan konsentrasi yang diinginkan) kemudian diencerkan dengan buffer pH optimum. Larutan tersebut dimasukkan ke dalam kuvet, kemudian reagen kering juga dimasukkan ke dalam kuvet. Ditunggu reaksi selama 30 menit. Reagen kering yang digunakan adalah sama yang artinya satu reagen kering selalu dipindahkan dari konsentrasi terkecil ke yang terbesar. Pengukuran absorbansi dilakukan pada panjang gelombang maksimum menggunakan spektrometri Genesys sebanyak 3 kali pengulangan. Dibuat kurva hubungan absorbansi dengan konsentrasi Cu.

Dari data absorbansi yang diperoleh dalam tiga kali pengulangan, dicari reproduktibilitas metode larutan dan metode reagen kering. Reproduktibilitas menggambarkan ketelitian hasil analisis dari metode yang digunakan (Khasanah dkk., 1998). Persamaan yang digunakan adalah sebagai berikut (Miller dan Miller, 1991):

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\% \dots \dots \dots (2.12)$$

dimana s adalah simpangan baku (standar deviasi) dan \bar{x} adalah rata-rata absorbansi.

3.3.5 Penentuan Batas Deteksi

Batas deteksi dapat ditentukan menggunakan perumusan dari lembaga umum IUPAC yaitu (Miller dan Miller, 1991):

$$Y_{(LOD)} = Y_B + 3S_B \dots\dots\dots(2.13)$$

Dimana $Y_{(LOD)}$ adalah batas deteksi, Y_B adalah signal blanko dan S_B adalah simpangan baku blanko.

3.3.6 Penentuan Sensitivitas

Sensitivitas (S) metode ditentukan menggunakan rumus (Buchari, dalam Khasanah, 1998):

$$S = \frac{0,0044}{m} \dots\dots\dots(2.14)$$

dengan ketentuan m adalah slope kurva kalibrasi.

3.3.7 Penentuan Selektivitas

Prosedur kerja penentuan selektivitas adalah diukur absorbansi ion tembaga(II) yang ditambah dengan ion logam berat lain seperti kadmium(II), kobal(II), nikel(II), hidrargyrum(II), seng(II) dan timbal(II) dengan perbandingan ion Cu^{2+} terhadap logam lain adalah 1:10.

Perbandingan 1:10 artinya dimasukkan 1 mL Cu^{2+} 1 ppm dalam labu ukur 10 mL, kemudian ditambahkan 1 mL logam berat lain dengan konsentrasi 10 ppm. Selanjutnya ke dalam campuran logam tersebut diencerkan menggunakan buffer pH optimum. Diukur absorbansi dari larutan diatas pada daerah tampak dengan interval panjang gelombang 3 nm juga untuk larutan yang hanya mengandung 1 mL Cu^{2+} 1 ppm dalam buffer pH optimum. Dilakukan plot antara absorbansi dengan panjang gelombang, kedua kurva yang didapat dibandingkan.

3.3.8 Prosedur Immobilisasi

Metode immobilisasi yang dipakai adalah metode immobilisasi entrapment. Prosedur kerjanya adalah sebagai berikut: 0,025 g reagen TAR dilarutkan dalam 10 mL tetrahydro furan (THF). Serbuk 0,08 g PVC dilarutkan dalam 0,16 mL tributyl fosfat (TBP), kemudian ditambahkan 2 mL reagen TAR yang telah dilarutkan dalam THF. Campuran dari larutan diatas distirer hingga homogen. Setelah diperkirakan homogen, diteteskan 0,1 mL campuran larutan tersebut pada plastik transparan (plastik transparan dilekatkan pada bidang datar yang telah diletakkan pada alat sentrifuga), kemudian diputar agar menyebar rata dan kering. Transparan dipotong sebesar kuvet, selanjutnya dapat digunakan untuk analisis ion logam menggunakan reagen kering.

3.4 Metode Analisis Data

Metode analisis data regresi metode reagen larutan dan metode reagen kering menggunakan metode statistika uji-t. Dimana metode statistika uji-t ini memanfaatkan garis regresi yang diperoleh dari kurva perbandingan antara metode analisis menggunakan reagen larutan TAR dan menggunakan reagen kering TAR. Tujuan dari analisis data semacam ini adalah menemu kenali galat sistem-apakah cara baru memberikan hasil yang lebih tinggi atau lebih rendah daripada cara yang telah mapan. Persamaan statistika yang digunakan adalah sebagai berikut (Miller dan Miller, 1991):

$$S_{y/x} = \left\{ \frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2} \right\}^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots(2.15)$$

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\left\{ \sum_i (x_i - \bar{x})^2 \right\}^{\frac{1}{2}}} \dots\dots\dots (2.16)$$

$$S_a = S_{y/x} \left\{ \frac{\sum_i x_i^2}{n \sum_i (x_i - \bar{x})^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (2.17)$$

dimana S_b adalah simpangan baku untuk lereng garis regresi (b) dan S_a adalah simpangan baku untuk titik potong garis regresi (a). Selanjutnya untuk menyimpulkan apakah kedua metode tersebut berbeda secara berarti atau tidak dari nilai “ideal” 1 dan 0, digunakan nilai-t tabel pada (n-2) derajat kebebasan dan batas kepercayaan yang diinginkan. Batas kepercayaan untuk lereng berupa $b \pm tS_b$ dan batas kepercayaan untuk titik potong berupa $a \pm tS_a$.

Data batas deteksi dianalisis dengan menggunakan uji-t. Dimana uji ini bertujuan untuk membandingkan hasil dari dua metode analitik yang berbeda yaitu dengan membandingkan dua rata-ran sampel. Dihitung terlebih dahulu simpangan baku gabungan dari kedua metode menggunakan persamaan:

$$s^2 = \{(n_1-1)s_1^2 + (n_2-1)s_2^2\} / (n_1 + n_2 - 2) \dots\dots\dots (2.18)$$

Uji-t menggunakan persamaan:

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{s \sqrt{\left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)}} \dots\dots\dots (2.19)$$

dimana mempunyai derajat kebebasan $n_1 + n_2 - 2$. Jika nilai $|t|$ hasil percobaan lebih besar dibandingkan nilai t tabel maka selisih hasil kedua metode berarti pada aras tertentu dan hipotesis nol ditolak, dan sebaliknya.

Metode analisis data sensitifitas digunakan uji-t berpasangan dimana uji ini bertujuan untuk membandingkan cara mengkaji sampel uji yang hasilnya sangat berbeda. Persamaan uji $-t$ yang digunakan adalah sebagai berikut:

$$t = \frac{(\bar{x}_d - \mu_d)\sqrt{n}}{s_d} \dots\dots\dots(2.20)$$

Cara mengambil kesimpulan keberartian sama dengan uji keberartian untuk batas deteksi.



V. KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian maka dapat disimpulkan bahwa:

1. Panjang gelombang maksimum untuk analisis menggunakan metode larutan dan metode reagen kering berturut-turut adalah 544 nm dan 460 nm.
2. pH kerja untuk analisis menggunakan metode larutan dan metode reagen kering adalah pH 8.
3. Dari persamaan regresi metode larutan dan metode reagen kering diperoleh harga koefisien korelasi berturut-turut adalah 0,9693 dan 0,9625 dimana koefisien korelasi tersebut mempunyai perbedaan yang berarti atau signifikan menurut uji-t. Metode larutan dan reagen kering mempunyai harga reproduibilitas berturut-turut adalah 4,099% dan 1,624% sehingga metode reagen kering mempunyai kesalahan pengukuran lebih kecil dari metode larutan.
4. Metode larutan mempunyai harga batas deteksi $6,88 \cdot 10^{-4}$ ppm ($1,08 \cdot 10^{-8}$ M) dan metode reagen kering mempunyai harga batas deteksi sebesar $1,41 \cdot 10^{-5}$ ppm ($2,20 \cdot 10^{-10}$ M), dimana perbedaan tersebut berbeda secara berarti menurut uji-t.
5. Harga sensitivitas untuk metode larutan dan metode reagen kering berturut-turut adalah 0,015 ppm ($2,36 \cdot 10^{-7}$ M) dan 0,032 ppm ($5,04 \cdot 10^{-7}$ M) sehingga metode larutan lebih sensitif dibandingkan metode reagen kering dimana perbedaan hasil tersebut berbeda secara berarti atau signifikan menurut uji-t berpasangan.
6. Interferensi utama dalam analisis ion Cu(II) menggunakan metode larutan adalah ion Ni(II), Co(II), Pb(II) yang cukup signifikan dan dengan menggunakan reagen kering adalah Hg(II), Zn(II), Ni(II) yang kurang signifikan.

7. Metode reagen kering mempunyai beberapa kelebihan dibandingkan metode reagen larutan yaitu sebagai berikut:
 - a. Metode reagen kering sangat mudah dioperasikan untuk analisis suatu sampel karena reagen sudah dalam bentuk strip-test.
 - b. Reagen kering dapat dibawa kemana saja dengan mudah karena bentuknya yang sederhana
 - c. Reagen kering yang telah dipakai dapat diregenerasi dengan larutan HCl dan dapat digunakan kembali untuk analisis sehingga dapat dikatakan bahwa metode reagen kering sangat ekonomis

5.2 Saran

Saran yang dapat diberikan dari hasil penelitian ini adalah perlu dilakukan penelitian lebih lanjut untuk mencari modifikasi cara immobilisasi yang lain agar diperoleh tebal reagen kering yang bagus dan homogen. Selain itu juga perlu dilakukan penelitian untuk mencari tingkat kestabilan terbentuknya kompleks Cu(II) dengan reagen TAR pada metode larutan dan metode reagen kering.

DAFTAR PUSTAKA

- Alloway, B.J. 1995. *Heavy Metal In Soils*. 2nd edition. New York: Blackie Academic and Profesional
- Alloway, B.J. and P.C. Ayres. 1997. *Chemical Principle of Environmental Pollution*. 2nd Edition. Britian: Blackie Academic and Profesional Gread.
- Amsyari, F. 1986. *Prinsip-prinsip Masalah Pencemaran Lingkungan*. Jakarta: Ghalia Indonesia Press.
- Badan Penerbit Universitas Jember. 1998. *Pedoman Penulisan Karya Ilmiah*. Jember: Universitas Jember.
- Burton, F.P. and M. B. Williams. 1959. Spectrophotometric Investigation of Analytical Reagent 1-(2-Pyridylazo)-2-naphtol and Ions Copper Chelate. Dalam *Journal Anal. Chem.* American Chemical Society. p. 1044-1047.
- Cotton, F.A and Wilkinson, G. 1989. *Kimia Anorganik Dasar*. Terjemahan Sahati Suharto. Jakarta: Universitas Indonesia Press.
- Cowd, M.A. 1997. *Kimia Polimer*. Terjemahan Firman Harry. Bandung: Institut Teknologi Bandung.
- Creswel, C.J. O.A. Runquist and M.M. Champbell. 1982. *Analisis Spektrum Senyawa Organik*. Terjemahan Kosasih P. Bandung: Institut Teknologi Bandung.
- Darmono. 1995. *Logam dan Sistem Biologi Makhluk Hidup*. Jakarta: Universitas Indonesia Press.
- Day, M.C. 1993. *Kimia Anorganik Teori*. Terjemahan J. Selbir. Yogyakarta: Gajah Mada University Press.
- Day, R.A. dan A.L. Underwood. 1990. *Analisa Kimia Kuantitatif*. Edisi ke-4. Terjemahan Soendoro.dkk . Jakarta: Erlangga.
- Eggins and R. Brian. 1996. *Biosensor an Introduction*. New York: John Wiley and Sons.
- Fifield, F.W and D. Kealey. 1995. *Principles and Practice of Analytical Chemistry*. 4rd. Edition. London: Blackie Academic and Profesional.
- Gani, A.A. 2000. Karakteristik Spektra Inframerah Senyawa P₂O₅. Dalam *Jurnal Ilmu Dasar*. Jember: UNEJ. I(1): 29-34.

- Gayo, I. 1998. *Buku Pintar*. Jakarta: Upaya Warga Negara.
- Handoko, D.S.P. 1996. Mempelajari Secara Kuantitatif Sifat Karbon Aktif sebagai Adsorben. Dalam *Makalah Seminar Hasil Penelitian*. Jember: Fakultas Ilmu Pendidikan Fisika UNEJ.
- Hewitt, C.N. 1991. *Instrumental Analysis of Pollutans*. New York: Elseiver Applied Scienc.
- Hovind, H.R. 1975. *The Analyst*. Oslo-Norway: Institute of Pharmacy University.
- Khasanah, M. M. Harsini. U.S. Handayani. Hartati dan G.Supriyanto. 1998. Metode Analisis Tembaga (II) dalam Air Laut secara Spektrofotometri Serapan Atom melalui Ekstraksi dengan 1-(2 pyridylazo-2-naftol)-n-butanol. Dalam *Jurnal MIPA*. Surabaya. Universitas Airlangga. III(2): 29-34.
- Khasanah, M. Hartati dan R.S. Pradipto. 1999. Penentuan Tembaga secara Spektrofotometri sebagai Senyawa Kompleks Asosiasi Ion dengan Metilen Biru melalui Ekstraksi Pelarut. Dalam *Jurnal MIPA*. Surabaya: Universitas Airlangga. IV(2): 135-139.
- Khopkar, S.M. 1990. *Konsep Dasar Kimia Analitik*. Terjemahan A.Saptoraharjo dan A. Nurhadi. Jakarta: Universitas Indonesia Press.
- Kuswandi, B. and R. Narayanaswamy. 1999. Solid-State Reagent Based on Immobilised Thiazolylazo Dyes for Optical toxic Metal Ions Sensing in Flow Systems. Dalam *Euroensors XIII*. p. 227-230.
- Miller, J.C. dan J.N. Miller. 1991. *Statistika untuk Kimia Analitik*. Edisi ke-2. Dalam Suroso (Ed). Bandung: Universitas ITB.
- Othmer, K. 1963. *Encyclopedia of chemical Technology*. 2nd Edition Vol. 1. America: John Wiley and Sons Inc.
- Palar, H. 1994. *Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat*. Jakarta: Rineka Cipta.
- Parker, S.P. 1989. *Consice Encyclopedia of Science and Technology*. 2nd Edition. New York: McGraw-Hill.
- Pauling, L. 1964. *College Chemistry*. 3rd Edition. London: WH. Freeman and Company.
- Perlin, D.D and B. Dempsay. 1974. *Buffer to pH and Metal Ion Control*. London: Champmer and Hall.

Skoog, A.G. 1991. *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 7th Edition, America: Sounders Collage Pubhling.

Soewandi. dkk. 1997. *Ensiklopedi Umum*. Yogyakarta: Yayasan Kanisius. P. 17

Weiss, G.S. et al. 1993. *Experiment in General Chemistry*. 7th Edition. New York: Macmillan Publishing Company.

Zenko, Z..M. 1986. *Separation and Spektrophotometric Determination of Element*. New York: John Wiley and Sons Inc.



Lampiran 1. Data Absorbansi dari Larutan Blanko dan Larutan Kompleks Cu(II) dan TAR pada pH 7 untuk Menentukan Panjang Gelombang Maksimum (Metode Larutan)

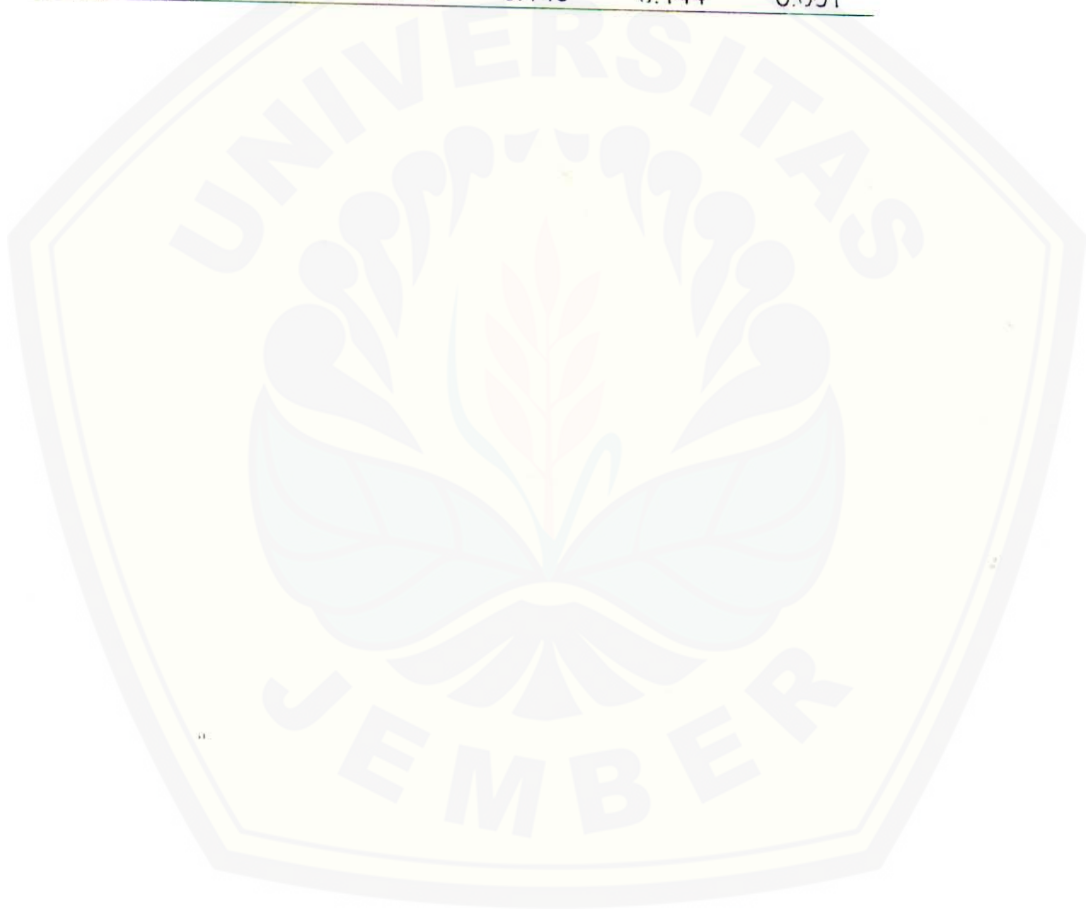
Panjang Gel (nm)	blanko			A rata-rata	Kompleks Cu(II)+TAR			A rata-rata	*
	U1	U2	U3	Blanko	U1	U2	U3	Cu(II)+TAR	
496	0.425	0.425	0.426	0.425333	0.437	0.435	0.435	0.435667	0.01033
499	0.41	0.409	0.411	0.41	0.444	0.442	0.442	0.442667	0.03267
502	0.393	0.391	0.394	0.392667	0.449	0.445	0.444	0.446	0.05333
505	0.375	0.373	0.376	0.374667	0.452	0.45	0.45	0.450667	0.076
508	0.357	0.355	0.358	0.356667	0.454	0.452	0.452	0.452667	0.096
511	0.337	0.335	0.338	0.336667	0.453	0.454	0.454	0.453667	0.117
514	0.315	0.315	0.316	0.315333	0.451	0.453	0.452	0.452	0.13667
517	0.291	0.29	0.292	0.291	0.45	0.451	0.451	0.450667	0.15967
520	0.27	0.268	0.272	0.27	0.448	0.448	0.447	0.447667	0.17767
523	0.247	0.245	0.248	0.246667	0.444	0.444	0.442	0.443333	0.19667
526	0.224	0.223	0.228	0.225	0.439	0.439	0.439	0.439	0.214
529	0.203	0.2	0.206	0.203	0.433	0.433	0.432	0.432667	0.22967
532	0.185	0.182	0.186	0.184333	0.427	0.425	0.424	0.425333	0.241
535	0.167	0.165	0.168	0.166667	0.42	0.418	0.419	0.419	0.25233
538	0.151	0.152	0.153	0.152	0.411	0.41	0.41	0.410333	0.25833
541	0.138	0.14	0.14	0.139333	0.402	0.4	0.399	0.400333	0.261
544	0.127	0.128	0.128	0.127667	0.39	0.395	0.395	0.393333	0.26567
547	0.118	0.12	0.12	0.119333	0.377	0.38	0.379	0.378667	0.25933
550	0.11	0.111	0.111	0.110667	0.362	0.361	0.361	0.361333	0.25067
553	0.103	0.104	0.105	0.104	0.346	0.345	0.34	0.343667	0.23967
556	0.097	0.098	0.098	0.097667	0.327	0.327	0.325	0.326333	0.22867
559	0.091	0.092	0.092	0.091667	0.308	0.306	0.305	0.306333	0.21467
562	0.089	0.089	0.09	0.089333	0.289	0.29	0.29	0.289667	0.20033
565	0.084	0.085	0.085	0.084667	0.268	0.265	0.265	0.266	0.18133
568	0.08	0.081	0.082	0.081	0.247	0.246	0.245	0.246	0.165
571	0.077	0.075	0.079	0.077	0.227	0.23	0.23	0.229	0.152
574	0.073	0.073	0.074	0.073333	0.211	0.21	0.209	0.21	0.13667
577	0.07	0.069	0.072	0.070333	0.192	0.192	0.191	0.191667	0.12133
580	0.067	0.065	0.068	0.066667	0.177	0.177	0.177	0.177	0.11033
583	0.064	0.062	0.065	0.063667	0.161	0.16	0.16	0.160333	0.09667
586	0.062	0.062	0.063	0.062333	0.149	0.15	0.149	0.149333	0.087
589	0.06	0.06	0.062	0.060667	0.137	0.136	0.136	0.136333	0.07567
592	0.058	0.057	0.06	0.058333	0.126	0.125	0.124	0.125	0.06667
595	0.057	0.056	0.058	0.057	0.116	0.114	0.114	0.114667	0.05767
598	0.056	0.056	0.057	0.056333	0.109	0.109	0.108	0.108667	0.05233
601	0.055	0.055	0.056	0.055333	0.102	0.1	0.1	0.100667	0.04533
604	0.054	0.054	0.055	0.054333	0.095	0.096	0.095	0.095333	0.041
607	0.054	0.053	0.054	0.053667	0.09	0.084	0.083	0.085667	0.032
610	0.053	0.053	0.054	0.053333	0.085	0.08	0.08	0.081667	0.02833
613	0.052	0.052	0.052	0.052	0.081	0.077	0.077	0.078333	0.02633
616	0.052	0.052	0.051	0.051667	0.077	0.072	0.072	0.073667	0.022
619	0.051	0.052	0.051	0.051333	0.073	0.071	0.071	0.071667	0.02033
622	0.051	0.051	0.051	0.051	0.071	0.068	0.07	0.069667	0.01867
625	0.05	0.051	0.051	0.050667	0.068	0.065	0.065	0.066	0.01533

Panjang Gel (nm)	Blanko			A rata-rata Blanko	Kompleks Cu(II)+TAR			A rata-rata Cu(II)+TAR	*
	UI 1	UI 2	UI 3		UI 1	UI 2	UI 3		
628	0.048	0.049	0.05	0.049	0.066	0.064	0.064	0.064667	0.01567
631	0.048	0.048	0.05	0.048667	0.064	0.062	0.06	0.062	0.01333
634	0.047	0.047	0.05	0.048	0.062	0.061	0.06	0.061	0.013
637	0.047	0.047	0.049	0.047667	0.061	0.06	0.06	0.060333	0.01267
640	0.047	0.046	0.049	0.047333	0.06	0.059	0.059	0.059333	0.012
643	0.046	0.046	0.049	0.047	0.059	0.058	0.058	0.058333	0.01133
646	0.046	0.046	0.049	0.047	0.058	0.057	0.056	0.057	0.01
649	0.046	0.046	0.048	0.046667	0.057	0.056	0.056	0.056333	0.00967
652	0.046	0.046	0.048	0.046667	0.056	0.055	0.056	0.055667	0.009
655	0.046	0.045	0.048	0.046333	0.055	0.055	0.055	0.055	0.00867
658	0.046	0.045	0.048	0.046333	0.055	0.055	0.055	0.055	0.00867
661	0.045	0.045	0.047	0.045667	0.055	0.055	0.055	0.055	0.00933
664	0.045	0.045	0.047	0.045667	0.054	0.054	0.054	0.054	0.00833
667	0.045	0.045	0.047	0.045667	0.054	0.053	0.054	0.053667	0.008
670	0.045	0.045	0.046	0.045333	0.053	0.053	0.053	0.053	0.00767
673	0.045	0.045	0.046	0.045333	0.053	0.052	0.053	0.052667	0.00733
676	0.045	0.045	0.046	0.045333	0.053	0.052	0.052	0.052333	0.007
679	0.045	0.045	0.046	0.045333	0.052	0.052	0.052	0.052	0.00667
682	0.045	0.045	0.046	0.045333	0.052	0.052	0.052	0.052	0.00667
685	0.045	0.045	0.046	0.045333	0.052	0.052	0.051	0.051667	0.00633
688	0.044	0.045	0.046	0.045	0.052	0.05	0.05	0.050667	0.00567
691	0.045	0.045	0.046	0.045333	0.051	0.05	0.051	0.050667	0.00533
694	0.045	0.045	0.046	0.045333	0.051	0.05	0.05	0.050333	0.005
697	0.045	0.045	0.046	0.045333	0.051	0.05	0.05	0.050333	0.005
700	0.045	0.045	0.046	0.045333	0.051	0.05	0.05	0.050333	0.005

Keterangan: * adalah absorbansi yang dihasilkan dari pengurangan absorbansi larutan kompleks Cu(II)+TAR dengan absorbansi larutan blanko.

Lampiran 2. Data Absorbansi Penentuan Selektivitas Cu(II) Terhadap Logam Lain pada Perbandingan 1:10, pada Panjang Gelombang 544 nm (Metode Larutan)

Jenis Logam (1ppm:10ppm)	Absorbansi			Absorbansi Rata-rata	Stdev
	UI 1	UI 2	UI 3		
Cu(II)	0.186	0.2	0.199	0.195	0.00781
Cu(II) : Co(II)	0.304	0.306	0.306	0.3053333	0.001155
Cu(II) : Ni(II)	0.506	0.506	0.506	0.506	0
Cu(II) : Zn(II)	0.266	0.268	0.267	0.267	0.001
Cu(II) : Pb(II)	0.106	0.116	0.118	0.1133333	0.006429
Cu(II) : Cd(II)	0.176	0.176	0.189	0.1303333	0.007506
Cu(II) : Hg(II)	0.144	0.143	0.145	0.144	0.001



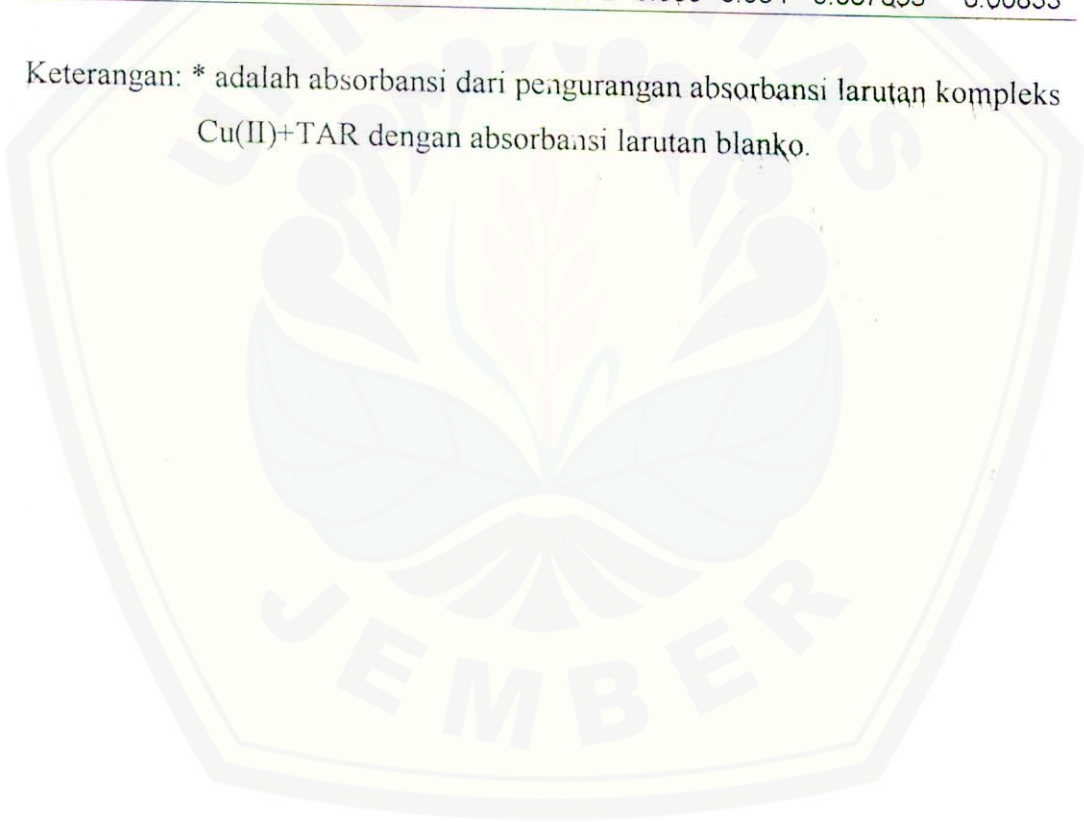
Lampiran 3. Data Absorbansi Larutan Blanko dan Larutan Kompleks Cu(II) dan TAR pada pH 7 untuk Menentukan Panjang Gelombang Maksimum (Metode Reagen Kering)

Panjang Gel (nm)	Blanko			A rata-Rata	Kompleks Cu(II)+TAR			A rata-rata	*
	U1	U2	U3	Blanko	U1	U2	U3	Cu(II)+TAR	
400	0.177	0.196	0.183	0.18533	0.599	0.624	0.537	0.586667	0.40133
403	0.179	0.199	0.186	0.188	0.603	0.637	0.548	0.596	0.408
406	0.182	0.202	0.188	0.19067	0.607	0.648	0.557	0.604	0.41333
409	0.184	0.204	0.191	0.193	0.611	0.658	0.565	0.611333	0.41833
412	0.186	0.206	0.193	0.195	0.614	0.665	0.571	0.616667	0.42167
415	0.188	0.207	0.194	0.19633	0.616	0.67	0.576	0.620667	0.42433
418	0.189	0.208	0.195	0.19733	0.619	0.674	0.58	0.624333	0.427
421	0.189	0.209	0.196	0.198	0.621	0.678	0.584	0.627667	0.42967
424	0.19	0.21	0.196	0.19867	0.624	0.681	0.588	0.631	0.43233
427	0.191	0.21	0.197	0.19933	0.626	0.685	0.592	0.634333	0.435
430	0.192	0.211	0.198	0.20033	0.629	0.689	0.596	0.638	0.43767
433	0.163	0.168	0.163	0.16467	0.637	0.718	0.58	0.645	0.43033
436	0.164	0.169	0.164	0.16567	0.64	0.723	0.584	0.649	0.43333
439	0.165	0.17	0.165	0.16667	0.643	0.726	0.588	0.652333	0.43567
442	0.166	0.171	0.166	0.16767	0.645	0.73	0.592	0.655667	0.438
445	0.166	0.171	0.166	0.16767	0.648	0.733	0.595	0.658667	0.441
448	0.166	0.171	0.166	0.16767	0.653	0.734	0.598	0.661667	0.444
451	0.166	0.171	0.166	0.16767	0.653	0.735	0.599	0.662333	0.447
454	0.165	0.17	0.165	0.16667	0.658	0.734	0.6	0.664	0.45033
457	0.164	0.168	0.164	0.16533	0.66	0.732	0.602	0.664667	0.45333
460	0.162	0.167	0.162	0.16367	0.662	0.729	0.6	0.663667	0.456
463	0.16	0.164	0.16	0.16133	0.663	0.723	0.597	0.661	0.45967
466	0.157	0.161	0.157	0.15833	0.663	0.716	0.592	0.657	0.46267
469	0.154	0.158	0.154	0.15533	0.663	0.706	0.585	0.651333	0.46567
472	0.15	0.154	0.15	0.15133	0.66	0.693	0.576	0.643	0.46867
475	0.146	0.15	0.146	0.14733	0.656	0.675	0.564	0.631667	0.47167
478	0.141	0.145	0.114	0.13337	0.647	0.652	0.548	0.615667	0.47467
481	0.136	0.139	0.136	0.137	0.635	0.625	0.529	0.596333	0.47767
484	0.131	0.134	0.131	0.132	0.62	0.592	0.506	0.572667	0.48067
487	0.125	0.128	0.125	0.126	0.597	0.555	0.48	0.544	0.48367
490	0.12	0.123	0.12	0.121	0.573	0.518	0.454	0.515	0.48667
493	0.114	0.117	0.115	0.11533	0.537	0.479	0.425	0.480333	0.48967
496	0.11	0.113	0.11	0.111	0.506	0.445	0.401	0.450667	0.49267
499	0.106	0.108	0.106	0.10667	0.467	0.406	0.372	0.415	0.49567
502	0.102	0.105	0.102	0.103	0.437	0.376	0.351	0.388	0.49867
505	0.099	0.102	0.099	0.1	0.399	0.348	0.33	0.359	0.50167
508	0.097	0.099	0.097	0.09767	0.374	0.329	0.315	0.339333	0.50467
511	0.095	0.097	0.095	0.09567	0.35	0.311	0.302	0.321	0.50767
514	0.094	0.096	0.094	0.09467	0.332	0.296	0.291	0.306333	0.51067
517	0.096	0.095	0.093	0.09467	0.317	0.286	0.283	0.295333	0.51367
520	0.092	0.094	0.092	0.09267	0.306	0.279	0.277	0.287333	0.51667
523	0.092	0.094	0.092	0.09267	0.298	0.274	0.272	0.281333	0.51967

Panjang Gel (nm)	Blanko			A rata-rata Blanko	Kompleks Cu(II)+TAR			A rata-rata Cu(II)+TAR	*
	UI 1	UI 2	UI 3		UI 1	UI 2	UI 3		
526	0.091	0.093	0.091	0.09167	0.29	0.27	0.268	0.276	0.18433
529	0.091	0.093	0.091	0.09167	0.385	0.265	0.265	0.305	0.21333
532	0.09	0.092	0.09	0.09067	0.279	0.261	0.26	0.266667	0.176
535	0.09	0.093	0.09	0.09083	0.274	0.257	0.256	0.262333	0.1715
538	0.089	0.09	0.089	0.08933	0.269	0.252	0.251	0.257333	0.168
541	0.088	0.09	0.089	0.089	0.262	0.247	0.246	0.251667	0.16267
544	0.087	0.089	0.088	0.088	0.256	0.242	0.241	0.246333	0.15833
547	0.086	0.088	0.087	0.087	0.249	0.235	0.234	0.239333	0.15233
550	0.085	0.087	0.086	0.086	0.242	0.23	0.228	0.233333	0.14733
553	0.084	0.086	0.085	0.085	0.234	0.222	0.22	0.225333	0.14033
556	0.083	0.085	0.084	0.084	0.226	0.215	0.212	0.217667	0.13367
559	0.084	0.09	0.083	0.08567	0.217	0.208	0.204	0.209667	0.124
562	0.083	0.089	0.086	0.086	0.207	0.197	0.194	0.199333	0.11333
565	0.082	0.088	0.084	0.08467	0.198	0.189	0.185	0.190667	0.106
568	0.081	0.087	0.083	0.08367	0.188	0.181	0.177	0.182	0.09833
571	0.079	0.085	0.082	0.082	0.181	0.173	0.168	0.174	0.092
574	0.078	0.084	0.08	0.08067	0.171	0.164	0.159	0.164667	0.084
577	0.076	0.082	0.079	0.079	0.162	0.155	0.151	0.156	0.077
580	0.075	0.081	0.078	0.078	0.153	0.146	0.141	0.146667	0.06867
583	0.074	0.079	0.076	0.07633	0.145	0.138	0.133	0.138667	0.06233
586	0.074	0.078	0.075	0.07567	0.137	0.129	0.125	0.130333	0.05467
589	0.072	0.077	0.074	0.07433	0.129	0.121	0.117	0.122333	0.048
592	0.071	0.076	0.072	0.073	0.121	0.113	0.109	0.114333	0.04133
595	0.07	0.075	0.071	0.072	0.115	0.107	0.104	0.108667	0.03667
598	0.069	0.074	0.07	0.071	0.109	0.101	0.097	0.102333	0.03133
601	0.068	0.073	0.069	0.07	0.104	0.095	0.092	0.097	0.027
604	0.067	0.072	0.068	0.069	0.099	0.09	0.088	0.092333	0.02333
607	0.067	0.071	0.068	0.06867	0.096	0.087	0.084	0.089	0.02033
610	0.066	0.071	0.067	0.068	0.092	0.083	0.081	0.085333	0.01733
613	0.065	0.07	0.066	0.067	0.09	0.08	0.078	0.082667	0.01567
616	0.065	0.07	0.066	0.067	0.087	0.078	0.076	0.080333	0.01333
619	0.064	0.069	0.065	0.066	0.085	0.076	0.074	0.078333	0.01233
622	0.064	0.069	0.065	0.066	0.085	0.075	0.072	0.077333	0.01133
625	0.064	0.064	0.065	0.06433	0.082	0.073	0.071	0.075333	0.011
628	0.061	0.064	0.061	0.062	0.081	0.072	0.07	0.074333	0.01233
631	0.061	0.064	0.061	0.062	0.08	0.072	0.069	0.073667	0.01167
634	0.06	0.064	0.061	0.06167	0.079	0.071	0.068	0.072667	0.011
637	0.06	0.063	0.061	0.06133	0.078	0.07	0.068	0.072	0.01067
640	0.06	0.063	0.06	0.061	0.078	0.07	0.067	0.071667	0.01067
643	0.06	0.063	0.06	0.061	0.077	0.07	0.067	0.071333	0.01033
646	0.06	0.063	0.06	0.061	0.077	0.069	0.067	0.071	0.01
649	0.06	0.062	0.06	0.06067	0.077	0.069	0.067	0.071	0.01033
652	0.06	0.062	0.06	0.06067	0.076	0.069	0.066	0.070333	0.00967
655	0.059	0.062	0.06	0.06033	0.076	0.069	0.066	0.070333	0.01
658	0.059	0.062	0.06	0.06033	0.075	0.068	0.066	0.069667	0.00933
661	0.059	0.062	0.059	0.06	0.075	0.068	0.066	0.069667	0.00967
664	0.059	0.062	0.06	0.06033	0.075	0.068	0.065	0.069333	0.009

Panjang Gel (nm)	Blanko			A rata-rata Blanko	Kompleks Cu(II)+TAR			A rata-rata C(II)u+TAR	*
	UI 1	UI 2	UI 3		UI 1	UI 2	UI 3		
667	0.059	0.062	0.059	0.06	0.074	0.068	0.065	0.069	0.009
670	0.059	0.062	0.059	0.06	0.074	0.067	0.065	0.068667	0.00867
673	0.059	0.062	0.059	0.06	0.074	0.067	0.065	0.068667	0.00867
676	0.059	0.061	0.059	0.05967	0.073	0.067	0.064	0.068	0.00833
679	0.058	0.061	0.059	0.05933	0.073	0.067	0.064	0.068	0.00867
682	0.058	0.061	0.058	0.059	0.073	0.067	0.064	0.068	0.009
685	0.058	0.061	0.058	0.059	0.072	0.066	0.064	0.067333	0.00833
688	0.058	0.061	0.058	0.059	0.072	0.066	0.064	0.067333	0.00833
691	0.058	0.061	0.058	0.059	0.072	0.066	0.064	0.067333	0.00833
694	0.058	0.061	0.058	0.059	0.072	0.066	0.064	0.067333	0.00833
697	0.058	0.061	0.058	0.059	0.072	0.066	0.064	0.067333	0.00833
700	0.058	0.061	0.058	0.059	0.072	0.066	0.064	0.067333	0.00833

Keterangan: * adalah absorbansi dari pengurangan absorbansi larutan kompleks Cu(II)+TAR dengan absorbansi larutan blanko.



Lampiran 4. Data Absorbansi Penentuan Selektivitas Cu(II) Terhadap Logam lain pada Perbandingan 1:10, pada Panjang Gelombang 460 nm (Metode Reagen Kering)

Jenis Logam (1ppm:10ppm)	Absorbansi			Absorbansi rata-rata	Stdev
	UI 1	UI 2	UI 3		
Cu(II)	1.534	1.505	1.504	1.5143333	0.017039
Cu(II) : Co(II)	1.618	1.615	1.62	1.6176667	0.002517
Cu(II) : Cd(II)	1.56	1.561	1.556	1.559	0.002646
Cu(II) : Pb(II)	1.37	1.369	1.368	1.369	0.001
Cu(II) : Zn(II)	1.726	1.763	1.799	1.7626667	0.036501
Cu(II) : Hg(II)	1.774	1.772	1.777	1.7743333	0.002517
Cu(II) : Ni(II)	1.699	1.698	1.653	1.6833333	0.026274



Lampiran 5. Perhitungan Batas Deteksi ($Y_{(LOD)}$) dan Sensitivitas (S)

I. Untuk Metode Reagen Larutan TAR

Data yang telah diperoleh: m (slope kurva kalibrasi) = 0,2905

$$S_B \text{ (standar deviasi blanko)} = 0,001528$$

$$Y_B \text{ (absorbansi rata-rata blanko)} = 0,157333$$

$$Y_{(LOD)} = Y_B + 3S_B$$

$$Y_{(LOD)} = 0,157333 + (3 \cdot 0,001528)$$

$$Y_{(LOD)} = 157,333 \cdot 10^{-3} + 4,584 \cdot 10^{-3}$$

$$Y_{(LOD)} = 161,917 \cdot 10^{-3} = 0,162$$

$Y_{(LOD)}$ adalah absorbansi (A) maka untuk mendapatkan konsentrasi (C) harga $Y_{(LOD)}$ dapat dimasukkan ke persamaan regresi kurva kalibrasi $A = 0,2905 C + 0,1618$.

$$C = \frac{A - 0,1618}{0,2905}$$

$$C = \frac{0,162 - 0,1618}{0,2905}$$

$$C = 6,88 \cdot 10^{-4} \text{ ppm} = 1,08 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

$$S = \frac{0,0044}{m}$$

$$S = \frac{0,0044}{0,2905}$$

$$S = 1,514 \cdot 10^{-2} \text{ ppm} = 0,015 \text{ ppm}$$

$$S = 2,36 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

II. Untuk Metode Reagen Kering TAR

Data yang telah diperoleh: m (slope kurva kalibrasi) = 0,1368

$$S_B \text{ (standar deviasi blanko)} = 0,004041$$

$$Y_B \text{ (absorbansi rata-rata blanko)} = 0,174333$$

$$Y_{(LOD)} = Y_B + 3S_B$$

$$Y_{(LOD)} = 0,174333 + (3,0,004041)$$

$$Y_{(LOD)} = 174,333 \cdot 10^{-3} + 12,123 \cdot 10^{-3}$$

$$Y_{(LOD)} = 186,456 \cdot 10^{-3} = 0,186$$

Persamaan regresi kurva kalibrasi adalah $A = 0,1368 \log C + 0,8496$, sehingga:

$$\log C = \frac{A - 0,8496}{0,1368}$$

$$\log C = \frac{0,186 - 0,8496}{0,1368}$$

$$\log C = -4,851$$

$$C = 1,41 \cdot 10^{-5} \text{ ppm} = 2,20 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

$$S = \frac{0,0044}{m}$$

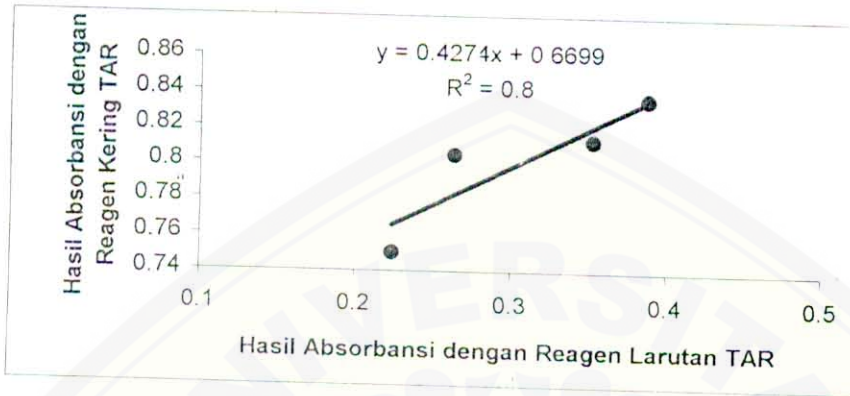
$$S = \frac{0,0044}{0,1368}$$

$$S = 3,22 \cdot 10^{-2} \text{ ppm} = 0,032 \text{ ppm}$$

$$S = 5,04 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

Lampiran 6. Uji Keberartian Koefisien Korelasi dengan Uji-t

Kurva untuk membandingkan dua cara analisis dapat dilihat pada Grafik dibawah ini.



x_i	y_i	x_i^2	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$	\hat{y}_i	$ y_i - \hat{y}_i $	$(y_i - \hat{y}_i)^2$
0,224	0,750333	0,0502	-0,083	0,0069	0,7656	0,0153	0,00023
0,263667	0,805	0,0695	-0,043	0,0018	0,7826	0,0224	0,00050
0,352667	0,813	0,1244	0,046	0,0021	0,8206	0,0076	0,00006
0,388	0,836333	0,1505	0,081	0,0066	0,8357	0,0006	0,0000004

$$\bar{x} = \frac{1,228}{4} = 0,307 \quad \sum_i (x_i - \bar{x})^2 = 0,0174 \quad \sum_i x_i^2 = 0,3946 \quad \sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2 = 0,00079$$

Dari data tabel diatas dicari harga-harga $S_{y/x}$, S_a dan S_b berturut-turut sesuai dengan rumus 2.15, rumus 2.17 dan rumus 2.16.

$$S_{y/x} = \left(\frac{0,00079}{2} \right)^{1/2} = 0,0199$$

$$S_a = 0,0199 \left(\frac{0,3946}{4 \cdot 0,0174} \right)^{1/2} = 0,0474$$

$$S_b = \frac{0,0199}{(0,0174)^{1/2}} = 0,1508$$

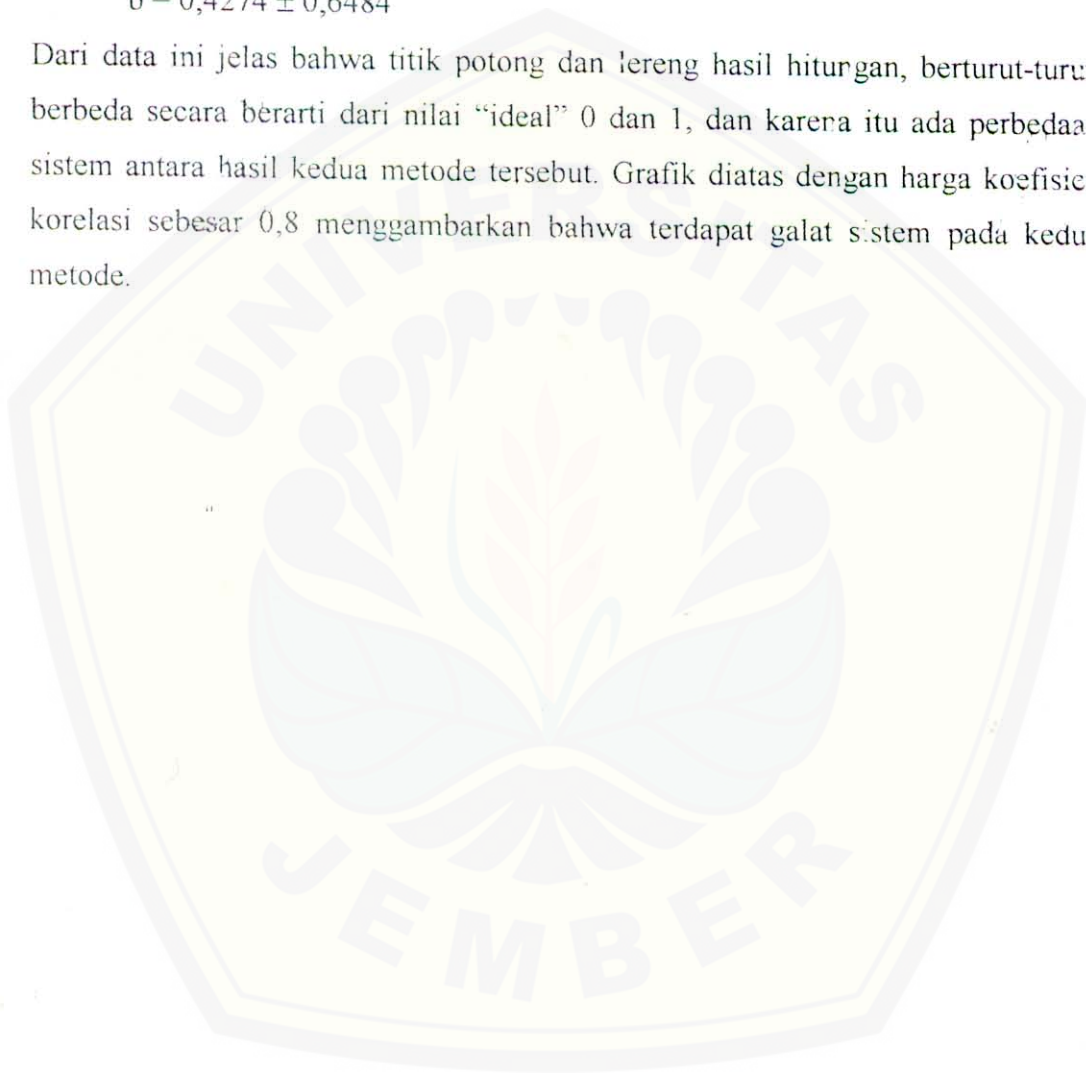
Dari Grafik diatas diperoleh persamaan garis regresi sebagai berikut: $y = 0,4274x + 0,6699$. Maka nilai a (titik potong) = 0,6699 dan nilai b (lereng) = 0,4274.

Dengan menggunakan nilai-t tabel yang sesuai untuk 2 derajat kebebasan ($t = 4,30$), diperoleh batas kepercayaan 95% untuk titik potong dan lereng adalah sebagai berikut:

$$a = 0,6699 \pm 0,2038$$

$$b = 0,4274 \pm 0,6484$$

Dari data ini jelas bahwa titik potong dan lereng hasil hitungan, berturut-turut, berbeda secara berarti dari nilai "ideal" 0 dan 1, dan karena itu ada perbedaan sistem antara hasil kedua metode tersebut. Grafik diatas dengan harga koefisien korelasi sebesar 0,8 menggambarkan bahwa terdapat galat sistem pada kedua metode.



Lampiran 7. Uji Keberartian Batas Deteksi dengan Uji-t

Metode	$\bar{A}Blanko(\bar{x})$	Stdev (s)
Reagen larutan TAR (1)	0,157333	0,001528
Reagen Kering TAR (2)	0,174333	0,004041

$$s^2 = \{(n_1-1)s_1^2 + (n_2-1)s_2^2\} / (n_1 + n_2 - 2)$$

$$s^2 = \{(3-1) 0,001528^2 + (3-1) 0,004041^2\} / (3+3-2)$$

$$s^2 = 93,32 \cdot 10^{-7}$$

$$s = 3,05 \cdot 10^{-3}$$

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{s \sqrt{\left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right)}}$$

$$t = \frac{(0,157333 - 0,174333)}{3,05 \cdot 10^{-3} \sqrt{\left(\frac{1}{4} + \frac{1}{4}\right)}}$$

$$t = -7,87$$

$$|t| = 7,87$$

Nilai $|t|$ pada 4 derajat kebebasan ($P=0,05$) adalah 2,78. Karena nilai hasil percobaan, $|t|$, lebih besar daripada 2,78 (yaitu $|7,87| > 2,78$) maka selisih antara kedua hasil tersebut berarti pada aras 5% dan hipotesis nol ditolak. Sehingga batas deteksi metode larutan lebih baik dibandingkan metode reagen kering.

Lampiran 8. Uji Keberartian Sensitivitas dengan Uji-t Berpasangan

Konsentrasi (ppm)	$\bar{A}(\bar{x})$ Reagen TAR	Stdev (s) Reagen TAR	$\bar{A}(\bar{x})$ Reagen Kering	Stdev (s) Reagen Kering
0,2	0,224	0,001155	0,750333	0,041102
0,4	0,263667	0,001528	0,805	0,005
0,6	0,352667	0,001732	0,813	0,001732
0,8	0,388	0,057466	0,836333	0,001528

$$\bar{x}_d = \sum \text{selisih absorbansi kedua metode} / 4 = -0,494$$

$$s_d = \sum \text{selisih standart deviasi kedua metode} = 0,013$$

Persamaan mencari harga μ adalah sebagai berikut:

$$\mu = \bar{x} \pm t(s) / \sqrt{n}$$

Terdapat 3 kali pengukuran pada setiap sampel dan karenanya ada 2 derajat kebebasan, nilai t pada batas kepercayaan 95 % adalah 4,30. Dengan memasukkan harga absorbansi rata-rata dan harga standar deviasi masing-masing sampel pada persamaan diatas maka diperoleh:

$$\begin{aligned} \sum \mu \text{ reagen TAR} &= \mu_1 + \mu_2 + \mu_3 + \mu_4 \\ &= 0,227 + 0,267 + 0,357 + 0,531 \\ &= 1,382 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum \mu \text{ reagen kering} &= \mu_1 + \mu_2 + \mu_3 + \mu_4 \\ &= 0,839 + 0,816 + 0,817 + 0,840 \\ &= 3,312 \end{aligned}$$

$$\mu_d = \sum \mu \text{ reagen TAR} - \sum \mu \text{ reagen kering}$$

$$\mu_d = 1,93$$

$$t = \frac{(\bar{x}_d - \mu_d)\sqrt{n}}{s_d}$$

$$t = \frac{(-0,494 - 1,93)\sqrt{4}}{0,013}$$

$$t = -372,92$$

$$|t| = 372,92$$

Nilai $|t|$ pada (4-1) derajat kebebasan ($P=0,05$) adalah 3,18. Karena nilai hasil percobaan, $|t|$, lebih besar daripada 3,18 (yaitu $|372,92| > 3,18$), maka selisih antara kedua hasil tersebut berarti pada aras 5% dan hipotesis nol ditolak. Sehingga sensitivitas metode larutan lebih baik dari metode reagen kering.



Lampiran 9. Tabel Uji-t (Miller and Miller, 1991)

Nilai t untuk selang kepercayaan	90%	95%	98%	99%
Nilai gawat $ t $ untuk nilai P	0,10	0,05	0,02	0,01
Banyaknya derajat kebebasan				
1	6,31	12,71	31,82	63,66
2	2,92	4,30	6,96	9,92
3	2,35	3,18	4,54	5,84
4	2,13	2,78	3,75	4,60
5	2,02	2,57	3,36	4,03
6	1,94	2,45	3,14	3,71
7	1,89	2,36	3,00	3,50
8	1,86	2,31	2,90	3,36
9	1,83	2,26	2,82	3,25
10	1,81	2,23	2,76	3,17

