

**PENERAPAN TEKNIK LAPIS TIPIS SOL-GEL
DENGAN REAGEN 4-(2-pyridylazo) resorcinol (PAR)
UNTUK SENSOR OPTIK DALAM PENENTUAN
ION Pb (II) DALAM AIR**

SKRIPSI



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



Oleh :

YULIANTI

NIM. 981810301107

Asal : Radiah
Pembelian :
Terima : 28 Feb 2003

S
Klass
546
744
P
e.1

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS JEMBER
2003**

MOTTO

Katakanlah, " Sesungguhnya salatku, ibadahku, hidupku dan matiku (hanyalah) untuk Allah, Tuhan semesta alam ".

(ZS. Al An'aam ayat 162)

Jika Allah menolong kamu, maka tidak ada orang yang dapat menyalahkan kamu, dan jika Allah membiarkan kamu, maka siapakah yang akan menolongmu (selain) dari Allah sesudah itu ? Dan hanya kepada Allah hendaknya orang-orang mukmin bertawakal.

(ZS. Ali Imron ayat 160)

Dan mohonlah pertolongan dengan sabar dan salat, dan sesungguhnya salat itu berat, kecuali atas orang-orang yang khufsyu.

(ZS. Al Baqarah ayat 45)

Kegagalan yang menyebabkan tersipu, lebih mulia daripada keberhasilan yang membuat sombong.

(Kahlil Gibran)

PERSEMBAHAN

Hasil Karya ini kupersembahkan untuk:

Islam sebagai agamaku dan *Allah* Maha Besar yang menuntun setiap langkahku.

Kedua orang tuaku. Terima kasih telah memberikan segalanya yang terbaik buatku baik moril maupun material, *Ibu* doa dan dukunganmu sangat berarti.

Kakak dan Adikku tersayang. Terima kasih *mbak Eny* dan *mbak Yuyun* yang telah memberikan saran, masukan dan dukungan serta pengalamanmu agar menjadikanku yang terbaik. *Adikku Pom-pom*, terima kasih atas dukungan dan jadilah yang terbaik.

Bapak A.A. Gani, MSi., terima kasih atas dukungan, semangat, dan bimbingan bapak selama ini.

Mas Bagus, terimakasih atas dukungan dan semua perhatian yang berarti.

Sobat karibku *Neny*, terimakasih atas dukungan, nasehat-nasehat, dan perhatiannya selama ini.

Sahabat-sahabatku, *Remy, Ika, Rosmalia, Diana, dan Tanti.* Kalian adalah keluarga-keluarga kecilku yang terus kasih aku semangat dan dukungan.

Teman-teman satu laboratorium Analitik, *Handoko, Tri Maisara, Hendrik, Dayat, Ewa*, terima kasih atas kebersamaan dan kerjasama kalian di lab.

Dokter Zulfa, terima kasih atas semua saran dan nasehat untuk kesehatanku.

Teman-teman *angkatan'98* terima kasih atas kebersamaan dan kenangan manis saat-saat di perkuliahan.

Almamaterku tercinta, terima kasih telah menjadikanku lebih berarti.

DEKLARASI

Skripsi ini berisi hasil kerja/penelitian mulai bulan Maret sampai dengan November 2002 di Laboratorium Kimia Analitik Fakultas MIPA Universitas Jember. 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 2003

Yulianti

()



ABSTRAK

Penerapan Teknik Lapis Tipis Sol-Gel Dengan Reagen 4-(2-pyridylazo) resorcinol (PAR) Untuk Sensor Optik Dalam Penentuan Ion Pb(II) Dalam Air. Yulianti, 981810301107, Skripsi, Pebruari 2003, Jurusan Kimia, Fakultas Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Jember.

Aplikasi analisa Pb(II) dilakukan secara spektrofotometri dengan menggunakan sensor kimia berbasis serat optik, dimana menggunakan reagen PAR yang diimmobilisasi pada sol-gel TEOS dengan teknik encapsulasi dengan reagen larutan sebagai pembanding. Hasil percobaan memberikan data: Metode reagen larutan didapatkan λ_{maks} pada 520 nm, pH optimum pH 8, daerah konsentrasi 0-6 ppm, batas deteksi 0,82 ppm ($3,956 \cdot 10^{-6}$ M), nilai sensitivitas 0,2351 ppm ($1,135 \cdot 10^{-6}$ M), dan reproduibilitas 99,85 %. Metode reagen kering didapatkan λ_{maks} pada 568 nm, pH optimum pH 6, daerah konsentrasi 0-6 ppm, batas deteksi 2,12 ppm ($1,0235 \cdot 10^{-5}$ M), nilai sensitivitas 0,0055 ppm ($2,654 \cdot 10^{-8}$ M), dan reproduibilitas 98,72 %. Pada metode reagen kering ini dilakukan menentukan selektivitas dengan logam interferen utama yaitu logam Mn(II). Dapat disimpulkan bahwa antara metode reagen kering dan metode reagen larutan tidak berbeda secara signifikan. Metode reagen kering bisa digunakan sebagai pengganti metode yang telah umum digunakan. Walaupun metode reagen kering memiliki kelemahan dibandingkan metode reagen larutan, namun terdapat beberapa keuntungan yaitu, mudah digunakan sebagai metode analisis secara kualitatif, disamping itu mudah dibawa kemana-mana.

Kata kunci : sensor kimia serat optik, encapsulasi, sol-gel, PAR, Pb(II).

HALAMAN BENGESAHAN

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

Hari : Kamis
Tanggal : 27 FEB 2003
Tempat : Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Jember

Tim Penguji

Ketua (Dosen Pembimbing Utama)



Drs. Bambang Kuswandi, MSc. PhD

NIP. 132 094 129

Sekretaris (Dosen Pembimbing)



Drs. Busroni, Msi

NIP. 131 945 805

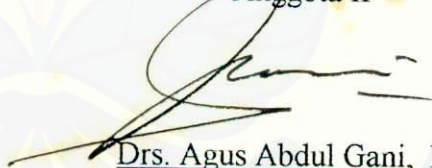
Anggota I



Drs. Mukh. Mintadi, MSc.

NIP. 131 945 804

Anggota II



Drs. Agus Abdul Gani, Msi

NIP. 131 412 918

Mengesahkan,

Dekan Fakultas MIPA

Universitas Jember



H. Sumadi, MS

NIP. 130 368 784

KATA PENGANTAR

Rasa syukur yang teramat dalam penulis panjatkan kehadirat Allah S.W.T yang telah memberikan rahmat dan hidayah-Nya. Sehingga skripsi ini akhirnya dapat terselesaikan.

Penulis menyadari bahwa tanpa bantuan dari berbagai pihak. Karya ini tidak dapat terselesaikan. Untuk itu pada kesempatan ini penulis menyampaikan rasa terima kasih dan penghargaan yang sebesar-besarnya kepada :

1. Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Jember.
2. Ketua Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Jember.
3. Dosen Pembimbing Utama, atas ide, bimbingan, motivasi dan sarannya.
4. Dosen Pembimbing Anggota, atas dorongan, bimbingan dan sarannya.
5. Dosen Penguji, atas kritik dan sarannya.
6. Seluruh Staf Dosen dan Administrasi Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Jember.
7. Ketua Laboratorium Analitik Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Jember.
8. Seluruh Keluargaku tercinta yang telah sepenuh hati memberikan dukungan moril maupun material.
9. Seluruh teman-teman seperjuangan angkatan'98
10. Semua pihak yang telah membantu terselesaikannya penulisan skripsi ini.

Akhirnya tiada lain yang menjadi harapan, kecuali kritik serta saran yang bersifat membangun demi kesempurnaan skripsi ini. Harapan penulis semoga skripsi ini dapat memberikan kontribusi terhadap kemajuan ilmu pengetahuan khususnya bidang ilmu kimia analitik.

Jember, Februari 2003.

Penulis

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN MOTTO	ii
HALAMAN PERSEMBAHAN	iii
HALAMAN DEKLARASI	iv
ABSTRAK	v
HALAMAN PENGESAHAN	vi
KATA PENGANTAR	vii
DAFTAR ISI	viii
DAFTAR TABEL	xi
DAFTAR GAMBAR	xii
DAFTAR LAMPIRAN	xiii
I. PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	2
1.3 Tujuan Penelitian	2
1.4 Batasan Masalah	3
1.5 Manfaat Penelitian	3
II. TINJAUAN PUSTAKA	4
2.1 Logam Berat	4
2.2 Timbal (Pb)	5
2.3 Teknik Analisa Spektrofotometer UV-Vis	6
2.4 Sensor Kimia Optik	9
2.5 Teknik Imobilisasi	11
2.6 Teknik Imobilisasi Sol-Gel Dengan PAR	13
2.4 Reagen 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR)	20

III. METODE PENELITIAN	22
3.1 Tempat dan Waktu Penelitian.....	22
3.2 Diagram Alir Penelitian.....	22
3.3 Bahan dan Alat Penelitian.....	23
3.3.1 Bahan Penelitian	23
3.3.2 Alat Penelitian	23
3.4 Prosedur Kerja	23
3.4.1 Preparasi Bahan	23
3.4.1.1 Preparasi Larutan Standar Pb(II).....	23
3.4.1.2 Preparasi Reagen PAR	23
3.4.1.3 Preparasi Larutan Blanko	24
3.4.1.4 Preparasi Larutan Buffer	24
3.4.2 Prosedur Teknik Imobilisasi Reagen PAR Dengan Sol-Gel.....	24
3.4.3 Pencetakan Lapis Tipis Sol-Gel.....	25
3.4.3 Teknik Pengukuran Ion Pb(II) Menggunakan Membran Sol-Gel PAR Berbasis Serat Optik	25
3.4.5 Optimasi Parameter	27
3.4.5.1 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum.....	27
3.4.5.2 Optimasi pH	27
3.4.5.3 Penentuan Waktu Respon	28
3.5 Karakterisasi Sol-Gel/PAR terhadap Pb(II).....	28
3.5.1 Pembuatan Kurva Kalibrasi.....	28
3.5.2 Penentuan Batas Deteksi.....	28
3.5.3 Linier Range.....	29
3.5.4 Penentuan Sensitivitas	30
3.5.5 Selektivitas	30
3.5.6 Reprodusibilitas	30
3.6 Analisa Data.....	31
3.6.1 Uji t-tes	31

IV. HASIL DAN PEMBAHASAN	32
4.1 Kondisi Fisik Membran Sol-Gel PAR	32
4.2 Karakterisasi Membran Sol-gel PAR (Reagen Kering) Terhadap Metode Reagen Larutan dalam Analisa Pb(II)	33
4.4.1 Panjang Gelombang Maksimum.....	33
4.4.2 Penentuan pH optimum	35
4.4.3 Kurva Kalibrasi	37
4.4.4 Penentuan Batas Deteksi	40
4.4.5 Sensitivitas	40
4.4.6 Selektivitas.....	40
4.4.7 Waktu Respon (t_{respon})	41
4.4.8 Analisa Data Regresi Pembanding Dua Metode	42
V. KESIMPULAN DAN SARAN	44
5.1 Kesimpulan	44
5.2 Saran	45
DAFTAR PUSTAKA	46
LAMPIRAN	48

DAFTAR TABEL

Tabel-1	Sifat-sifat Pb	5
Tabel-2	Hubungan panjang gelombang, warna, dan warna komplementer dalam daerah tampak (visibel)	8
Tabel-3	Data Persamaan Regresi Linier Dan Koefisien Korelasi untuk Metode Reagen Larutan Dan Reagen Kering	39
Tabel-4	Data Reprodusibilitas Reagen Larutan Dan Reagen Kering	39
Tabel-5	Data Perbedaan Intensitas antara logam Pb(II) Dengan logam-logam interferen.....	41

DAFTAR GAMBAR

Gambar-1	Serapan Cahaya Oleh Spesi Kimia	7
Gambar-2	Reaksi Hidrolisis	15
Gambar-3	Reaksi Kondensasi	17
Gambar-4	Reaksi Kondensasi	18
Gambar-5	Polimer Sol-Gel.....	19
Gambar-6	Struktur Reagen PAR.....	20
Gambar-7	Reaksi Antara Reagen PAR Dengan Pb(II)	21
Gambar-8	Desain Alat Sensor Serat Optik	26
Gambar-9	Kurva Linier Range.....	29
Gambar-10	Membran Sol-Gel Sebelum Bereaksi Dengan Ion Pb(II).....	32
Gambar-11	Membran Sol-Gel Setelah Bereaksi Dengan Ion Pb(II).....	32
Gambar-12	Kurva Penentuan Panjang Gelombang Maksimum Pada Senyawa Komplek Pb(II)-PAR Dengan Metode Reagen Larutan Pada Konsentrasi 6 ppm.....	34
Gambar-13a	Kurva Penentuan Panjang Gelombang Maksimum Pada Senyawa Komplek Pb(II)-Sol-Gel PAR Dengan Metode Reagen Kering Pada Konsentrasi 6 ppm.....	34
Gambar-13b	Kurva Penentuan Panjang Gelombang Maksimum Pada Senyawa Komplek Pb(II)-Sol-Gel PAR Dengan Metode Reagen Kering Pada Konsentrasi 6 ppm, selisih A-B.....	35
Gambar-14	Kurva Penentuan pH Optimum Senyawa Komplek Pb(II)-PAR Dengan Metode Reagen Larutan Pada Konsentrasi 6 ppm λ_{maks} 520 nm	36
Gambar-15	Kurva Penentuan pH Optimum Senyawa Komplek Pb(II)-Sol-Gel PAR Dengan Metode Reagen Kering Pada Konsentrasi 6 ppm, λ_{maks} 568 nm.....	36
Gambar-16	Kurva Kalibrasi Metode Reagen Larutan Pada λ_{maks} 520 nm, pH optimum 8 dan range konsentrasi 0-6 ppm, dengan spektrofotometer UV-Vis	38

Gambar-17	Kurva Kalibrasi Metode Reagen Larutan Pada λ_{maks} 520 nm, pH optimum 8 dan range konsentrasi 0-6 ppm, dengan spektrofotometer UV-Vis	38
Gambar-18	Grafik Waktu Respon untuk Metode Reagen Kering Pada λ_{maks} 568 nm	42
Gambar-19	Kurva Pembandingan Dua Metode Analisa Dengan Analisa Regresi	43



DAFTAR LAMPIRAN

- Lampiran-1 : Data Absorbansi Dan Komplek Untuk Penentuan Panjang Gelombang Maksimum Pada Metode Reagen Larutan
- Lampiran-2 : Data Absorban Dan Komplek Untuk Penentuan Panjang Gelombang Maksimum Pada Metode Reagen Kering
- Lampiran-3 : Data Optimasi pH
- Lampiran-4 : Data Kalibrasi Metode Reagen Larutan Dan Metode Reagen Kering
- Lampiran-5 : Data Penentuan Waktu Respon Metode Kering
- Lampiran-6 : Perhitungan Limit Deteksi (Y LOD)
- Lampiran-7 : Gambar Membran Sol-Gel PAR

I. PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Timbal (Pb) adalah salah satu logam berat yang apabila dalam jumlah yang besar akan bersifat sebagai toksik atau racun. Keberadaan logam berat di lingkungan tidak lepas dari hasil-hasil buangan atau sisa-sisa aktivitas manusia. Timbal banyak dihasilkan dari buangan industri atau pabrik, asap kendaraan bermotor, buangan limbah rumah tangga dan aktivitas lainnya yang menghasilkan timbal. Keberadaan timbal yang berlebihan dapat menyebabkan suatu pencemaran atau polusi pada lingkungan sekitar, sehingga perlu adanya suatu pemantauan dengan jalan monitoring keberadaan timbal tersebut dalam komponen lingkungan, yang salah satunya adalah komponen air.

Logam berat timbal (Pb) terdapat dalam air, baik air tanah maupun air permukaan. Dalam air, biasanya logam berat Pb berwujud sebagai ion-ion yang bermuatan atau kation. Ion-ion tersebut dapat berupa ion bebas (Pb^{2+}), pasangan ion organik dan dapat pula berupa sebagai ion-ion kompleks (Palar, 1994). Keberadaan Pb di lingkungan perlu mendapat perhatian mengingat kecilnya batas konsentrasi yang diijinkan. Berdasarkan keputusan menteri negara KLH Kep. 02 / Men-KLH/ 1988 tentang Pedoman Penetapan Baku Mutu Lingkungan, keberadaan Pb di lingkungan diharapkan 0,05 ppm, sedangkan batas maksimum yang diperbolehkan adalah 0,1 ppm (Fardiaz S, 1992). Mengingat kecilnya batas konsentrasi yang diperbolehkan maka perlu adanya metode analisis yang memiliki ketelitian dan ketepatan yang tinggi.

Metode analisis kuantitatif yang dapat dilakukan untuk mengidentifikasi seberapa besar kadar ion Pb^{2+} dalam air pada penelitian ini adalah menggunakan sensor kimia berbasis reagen kering dengan pendeteksian secara spektrofotometer yang merupakan pengembangan dari metode analisis menggunakan reagen larutan.



Reagen kering dapat dibuat dengan mengimmobilisasikan secara encapsulasi reagen PAR [4-(2-piridilazo) resorcinol] pada prekursor TEOS (*Tetraethoxysilane*). Reagen PAR dapat membentuk senyawa kompleks dengan ion Pb(II) yang memiliki warna tertentu. Analisis dilakukan dengan mengukur adsorbans atau transmittan radiasi sinar tampak atau ultraviolet yang diserap atau diteruskan oleh senyawa-senyawa kompleks berwarna.

1.2 Rumusan Masalah

Beberapa permasalahan yang akan diungkapkan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut :

- a) bagaimanakah kondisi fisik imobilisasi PAR dengan teknik Sol-Gel ?
- b) bagaimanakah karakteristik (linier range, koefisien variasi, limit deteksi, sensitivitas , selektifitas) metode reagen kering sol-gel/PAR dan reagen larutan PAR pada pengukuran ion Pb^{2+} dalam air ?
- c) adakah perbedaan yang signifikan pada metode pengukuran ion Pb^{2+} dalam air antara reagen kering sol-gel/PAR dengan reagen larutan PAR ?

1.3. Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan merancang sensor optik dengan menggunakan teknologi lapis-tipis sol-gel yang dikhususkan untuk analisa kandungan ion-ion Pb(II) di dalam sampel air dengan modifikasi dari metode analisa spektrometri. Penelitian ini bertujuan, sebagai berikut :

- a) mempelajari kondisi fisik imobilisasi PAR dengan teknik Sol-Gel ,
- b) mempelajari karakteristik (linier range, koefisien variasi, limit deteksi, sensitivitas , selektifitas) metode analisa ion Pb^{2+} menggunakan reagen kering sol-gel/PAR dan reagen larutan PAR,
- c) mempelajari kesignifikan metode pengukuran Pb^{2+} antara reagen kering sol-gel/PAR dengan reagen larutan PAR.

1.4. Batasan Masalah

Dalam penelitian ini terbatas pada pengukuran ion Pb^{2+} dengan menggunakan sensor lapis tipis sol-gel/PAR pada kondisi optimum. Prekursor yang digunakan untuk imobilisasi reagen kering PAR adalah TEOS. Analisis logam berat Pb(II) dilakukan dalam air.

1.5. Manfaat Penelitian

Dari hasil penelitian ini akan diperoleh :

- a) metode yang tepat dan akurat dengan ketelitian yang cukup tinggi untuk menganalisa keberadaan ion Pb(II).
- b) dengan menggunakan metode ini diharapkan mampu menganalisa pencemaran untuk limbah yang mengandung ion Pb(II) dengan mudah dan tepat.

II. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Logam Berat

Logam berat berada di antara logam dan metaloid dengan densitas atom lebih besar sama dengan 4 g/cm^3 . (Alloway and Ayres, 1997). Disamping itu, setiap unsur logam baik yang padat maupun yang cair, akan membentuk ion positif (+) apabila senyawannya dilarutkan dalam air. Sedangkan oksida dari senyawa tersebut akan membentuk hidroksida bila bertemu dengan air.

Pengelompokan logam untuk pembedaan dilihat dari sudut pandang lingkungan, akan menjadi berbeda sekali karena pola pengelompokan logam dalam sistem tatanan lingkungan cenderung mengarah pada fungsi dan pengaruh logam tersebut terhadap kesetimbangan tatanan lingkungan. Adanya pembeda tersebut, kemudian dikenal dengan istilah logam yang dibutuhkan organisme dan logam berat (logam berat beracun dan logam berat beracun tapi dipentingkan).

Umumnya logam berat di alam ditemukan dalam wujud persenyawaan dengan unsur lain, dan sangat jarang ditemukan dalam wujud elemen tunggal. Dalam wujud kation dan membentuk ikatan dengan atom karbon, logam-logam berat bersifat toksik atau beracun. (Palar, 1994)

Sifat toksik di sini dapat ditimbulkan salah satunya karena defisiensi Zn dan Fe yang menyebabkan masuknya logam Pb untuk menggantikan fungsi logam dari gugus enzim. Ternyata kemudian ion-ion logam yang masuk menggantikan ion logam yang seharusnya berperan, telah menjadikan penyebab terhalangnya kemampuan kerja dari enzim terkait. Ion-ion logam pengganti yang kemudian mempengaruhi kerja enzim (menghalangi) disebut sebagai inhibitor (Darmono, 1995).



2.2 Timbal (Pb)

Timbal atau dalam kesehariannya lebih dikenal dengan nama timah hitam, dalam bahasa ilmiahnya dinamakan plumbum, dan logam ini disimbolkan dengan Pb. Logam ini termasuk ke dalam kelompok logam-logam golongan IV-A pada Tabel Periodik unsur kimia. Mempunyai nomor atom (NA) 82 dengan bobot atau berat atom (BA) 207,2. (Palar,1994)

Logam timbal atau Pb mempunyai sifat-sifat yang khusus seperti berikut :

- 1) merupakan logam yang lunak, sehingga dapat dipotong dengan menggunakan pisau atau dengan tangan dan dapat dibentuk dengan mudah.
- 2) merupakan logam yang tahan terhadap peristiwa korosi atau karat, sehingga logam timbal sering digunakan sebagai bahan coating (pelapisan).
- 3) mempunyai kerapatan yang lebih besar dibandingkan dengan logam-logam biasa, kecuali emas dan merkuri.
- 4) merupakan penghantar listrik yang tidak baik (Palar,1994)

Tabel – 1. Sifat-sifat Pb

Sifat – sifat	Nilai
Titik leleh ($^{\circ}\text{C}$)	327,5
Titik didih ($^{\circ}\text{C}$)	1725
Jari-jari atom (A°) Pb^{2+}	1,81
Potensial ionisasi (kkal/g atom)	7,41
Keelektronegatifan	2,33
Massa jenis (g/mL)	11,4
Konfigurasi elektron	(Xe) $4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$

Dua bentuk keadaan teroksidasinya Pb(II) dan Pb(IV) bersifat stabil tetapi pada kenyataannya, Pb^{2+} keberadaannya lebih melimpah. Unsur timbal mudah dibentuk dengan massa jenis, ρ , sebesar $11,3\text{g/cm}^3$. Timbal merupakan logam dengan warna biru keabu-abuan (Alloway,1995).

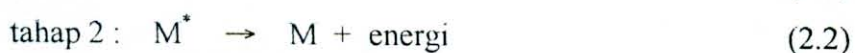
Melalui proses-proses geologi, timbal terkonsentrasi dalam deposit seperti bijih logam. Persenyawaan bijih timbal ditemukan dalam bentuk galena (PbS), anglesit (PbSO_4) dan dalam bentuk minim (Pb_3O_4). Boleh dikatakan bahwa timbal tidak pernah ditemukan dalam bentuk logam murninya. Bijih-bijih logam timbal ini bergabung dengan logam-logam lain seperti perak (argentum-Ag), seng (zincum-Zn), arsen (arsenicum-Ar), logam stibi (stibium-Sb) dan dengan logam bismut (bismuth-Bi).

Senyawa Pb ada dalam badan perairan dapat ditemukan dalam bentuk ion-ion divalen atau ion-ion tetravalen (Pb^{2+} , Pb^{4+}). Ion Pb divalen (Pb^{2+}) digolongkan dalam logam kelas antara, sedangkan ion Pb tetravalen (Pb^{4+}) digolongkan pada kelompok ion logam kelas B. Pengelompokan logam ini dibuat oleh Richardson. Bila didasarkan pada pengelompokan ion-ion logam Richardson itu, ion Pb tetravalen memiliki daya racun yang lebih tinggi bila dibandingkan dengan ion Pb divalen. Akan tetapi beberapa penelitian menunjukkan bahwa ion Pb divalen lebih berbahaya dibandingkan dengan ion Pb tetravalen (Palar, 1994).

2.3 Teknik Analisa Spektrofotometri UV-Vis

Serapan cahaya oleh molekul dalam daerah spektrum ultraviolet dan tampak, tergantung pada struktur elektronik dari molekul. Spektra ultraviolet dan tampak dari senyawa-senyawa organik berkaitan erat dengan transisi-transisi di antara tingkatan-tingkatan tenaga elektronik.

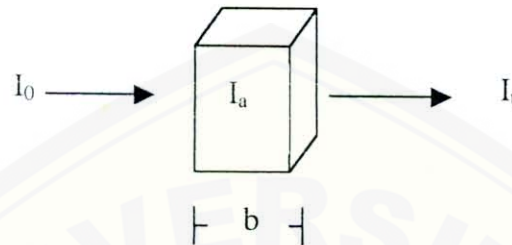
Penyerapan sinar tampak atau ultraviolet oleh suatu molekul dapat menyebabkan terjadinya eksitasi molekul tersebut dari tingkat dasar (ground stated) ke tingkat energi yang lebih tinggi (excited stated). Proses ini melalui dua tahap, yaitu :



Penyerapan sinar ultraviolet atau sinar tampak oleh suatu molekul umumnya menyebabkan eksitasi elektron bonding; akibatnya panjang gelombang absorpsi maksimum dapat dikorelasi dengan jenis ikatan yang ada didalam molekul yang sedang diselidiki dan dalam analisa kuantitatif metode spektroskopi

serapan ultraviolet dan sinar tampak dapat digunakan untuk penentuan senyawa-senyawa yang mengandung gugus pengabsorpsi (Hendayana, dkk;1994).

Hubungan besarnya emergi cahaya yang diserap oleh medium dirumuskan oleh Lambert (Bouguer) dan Beer, sering disebut sebagai hukum Lambert-Beer, sebagai berikut :



Gambar-1. Serapan cahaya oleh spesi kimia

I_0 adalah intensitas sinar yang datang sedang I_a menyatakan intensitas sinar yang diabsorb dan I_t adalah intensitas sinar yang ditransmisikan. Hubungan antara ketebalan medium b dengan besarnya penyerapan energi cahaya dinyatakan Lambert sebagai :

$$\log I_0/I_t = k_l \cdot b \quad (2-3)$$

Sedangkan hubungan antara konsentrasi spesi c dengan besarnya penyerapannya dinyatakan Beer sebagai :

$$\log I_0/I_t = k_l \cdot c \quad (2-4)$$

Dimana k menyatakan ketetapan. Gabungan keduanya menghasilkan suatu persamaan :

$$\log I_0/I_t = K \cdot b \cdot c \quad (2-5)$$

Istilah $\log I_0/I_t$ dikenal sebagai *absorbans* yang dinyatakan dengan A , sedangkan c menyatakan konsentrasi spesi terlarut dan menyerap cahaya dinyatakan dalam mol/L atau g/L (Khopkar, 1990). Jika yang digunakan adalah c yang menggunakan g/L maka K disebut sebagai absorbtivitas dengan simbol a , sedangkan jika yang digunakan mol/L maka K disebut absorbtivitas molar dengan simbol ϵ (Sastrohanidjojo, 1991).

Pengukuran cahaya secara langsung cukup sulit, sehingga cahaya yang diserap diukur berdasarkan cahaya yang diteruskan oleh spesi kimia, transmitant (T). Hubungan antara transmitant dengan absorbans adalah :

$$A = \log 1/T \quad (2-6)$$

Besaran transmitant tersebut sering diukur sebagai persen transmitan sehingga,

$$\%T = I_t/I_0 \times 100 \% \quad (2-7)$$

Dalam penurunan hukum ini dianggap bahwa, (1) radiasi yang masuk adalah monokromatik, (2) spesies penyerapan berkelakuan tak tergantung satu terhadap lainnya dalam proses penyerapan, (3) penyerapan terjadi dalam volume yang mempunyai luas penampang yang sama, (4) dengan radiasi tenaga adalah cepat (tidak terjadi fluoresensi), dan (5) indeks bias tak tergantung pada konsentrasi (tidak berlaku pada konsentrasi yang tinggi) (Hardjono.S, 1991).

Tabel - 2 : Hubungan panjang gelombang, warna, dan warna komplementer dalam daerah tampak (visibel).

Panjang Gelombang (nm)	warna	warna komplementer
400 – 435	violet (ungu)	hijau keunguan
435 – 480	biru	kuning
480 – 490	biru kehijauan	jingga
490 – 500	hijau kebiruan	merah
500 – 560	hijau	ungu kemerahan
560 – 580	hijau kekuningan	ungu
595 – 610	jingga	biru kehijauan
610 – 680	merah	hijau kebiruan
680 – 700	ungu kemerahan	hijau

2.4 Sensor Kimia Optik

Istilah sensor kimia optik didefinisikan sebagai suatu perangkat / alat yang mempunyai kemampuan untuk mendeteksi / menentukan konsentrasi spesi-spesi kimia dalam cairan ataupun gas secara kontinyu dan merubah informasi ini menjadi sinyal optik/listrik (Kellner,R,J. dkk,1998).

Sensor kimia optik yang dibuat dalam penelitian ini digunakan untuk analisis logam berat yaitu ion logam Pb(II). Sensor logam berat dapat didefinisikan sebagai alat yang mampu untuk merespon adanya ion logam berat secara reversibel dan berkesinambungan. Pembuatan sensor dari ion logam berat umumnya berdasarkan pada penggunaan indikator berwarna (khromofor) yang terikat dengan ion. Kompleksasi dari ion logam oleh khromofor (ligan) menyebabkan perubahan warna. Reaksi ini diikuti dengan perubahan absorban atau fluoresense dengan adanya kelat (Kuswandi, B, 2000).

Bentuk dari sensor yang akan dibuat tergantung dari analisis dan monitoring sampel dari percobaan. Pada umumnya sensor tersebut dibuat dengan ukuran kecil untuk memudahkan dalam pelaksanaan analisisnya. Dalam pembuatan sensor ini harus diperhatikan faktor-faktor yang mempengaruhinya, misalnya teknik yang digunakan untuk imobilisasi reagen sensitif untuk analit atau logam tertentu (Kuswandi, B, 2001).

Menurut Kellner dkk (1998) respon sensor dalam sensor optik tergantung dari jenis analit yang berinteraksi dengan fase reagen. Reagen (R) bereaksi dengan sebuah spesies analit (A) membentuk produk (AR), maka reaksi yang terjadi :



Baik R atau AR biasanya pengabsorpsi atau luminesensi, sehingga bisa diukur secara optik. Reagent yang digunakan biasanya selektif, yang menghasilkan perubahan optik yang kuat dengan analit tertentu. Transduksi kimiawi biasanya didasarkan pada kesetimbangan yang terjadi selama reaksi kimia antara A dan R, dan kesetimbangan ini dapat dinyatakan dengan :

$$K = \frac{[AR]}{[A][R]} \quad (2.9)$$

Dengan K sebagai konstanta kesetimbangan. Selama reaksi kimiawi, reagent R berkurang, sehingga setiap perubahan absorbansi atau luminesensi disebabkan oleh berkurangnya R atau bertambahnya AR. Setiap perubahan optik dari R atau AR dapat dihubungkan dengan konsentrasinya (Kuswandi, 2001).

Sehingga :

$$[AR] = K [A] \cdot [R] \quad (2.10)$$

Dalam hal ini dianggap bahwa kesetimbangan konsentrasi A sama dengan konsentrasi total analit pada larutan, $[A] = C_A$, dan dari konsentrasi reagent yang diimmobilisasi sama dengan selisih konsentrasi total reagent dan konsentrasi produk ($[R] = C_R - AR$), persamaan 2.10 dapat ditulis kembali dalam hubungannya dengan konstanta kesetimbangan K :

$$[AR] = \frac{K \cdot (C_A \cdot C_R)}{1 + K \cdot C_A} \quad (2.11)$$

Metode analisis kimia untuk logam berat dengan suatu alat tidak terlepas dari kelebihan dan kelemahan alat tersebut. Begitu juga dengan sensor kimia optik yang sedang dikembangkan.

Sensor kimia optik memiliki banyak kelebihan atas peralatan konvensional dalam berbagai bidang kehidupan seperti bidang industri, lingkungan, dan kesehatan.

Kelebihan dari sensor kimia optik tersebut antara lain :

- 1) Sensor optik pasif secara elektris sehingga tidak terganggu oleh medan listrik dan medan magnet. Sehingga dengan sifat yang demikian, maka sensor optik ini secara intrinsik relatif aman dan dapat dioperasikan pada daerah yang mudah meledak.
- 2) Dapat diminiaturisasi dengan mudah.

Jika membuat sensor dengan ukuran yang relatif kecil maka sampel yang dibutuhkan juga sedikit sehingga tidak mengganggu sampel yang dianalisa.

- 1) Tidak mahal dibandingkan dengan penggunaan metode lain
- 2) Konstruksinya cukup kuat (tidak mudah pecah seperti pada elektroda gelas).
- 3) Tahan korosi.
- 4) Dapat digunakan secara *insitu* (pemonitoran secara langsung).

Disamping kelebihan yang dimiliki oleh sensor kimia optik, ada juga kelemahannya yang harus diperhatikan, yaitu :

- 1) Waktu respon yang relatif lama.
Hal ini dimungkinkan karena terjadi transfer massa antara analit dan sensor, yang mengandung immobilisasi reagen sensitif berada dalam bentuk fase yang berbeda sehingga menghasilkan waktu respon yang relatif lama.
- 2) Terjadi photodekomposisi, photobleaching.
- 3) Fluktuasi sumber sinar.
- 4) Hilangnya signal optik (Kuswandi,B, 2001).

2.5. Teknik Imobilisasi

Imobilisasi adalah suatu cara menempatkan suatu bioaktif molekul atau reagen pada suatu bahan tetapi zat yang diimobilisasikan tersebut tidak kehilangan kemampuan atau aktivitasnya (Eggins, 1997)

Ada lima fenomena terjadi :

- 1) *Adsorpsi* : merupakan teknik imobilisasi yang sederhana karena mudah dalam preparasinya. Reagen yang sensitif diadsorpsi diatas resin polimer khusus (misal XAD series) atau secara langsung pada permukaan serat optik (Kuswandi, 2001). Adsorpsi dibedakan menjadi dua macam yaitu : fisorpsi, dimana ikatan yang terjadi pada material melalui ikatan van der waals, kadang-kadang ikatan hidrogen atau berdasarkan transfer muatan. Sedangkan kemisorpsi ikatan yang terjadi adalah melalui ikatan kovalen.

Namun material yang diadsorpsi sangat rentan terhadap perubahan pH, temperatur dan kekuatan ionik. Metode ini hanya sesuai untuk masa penyelidikan yang pendek (Eggins, 1997).

- 2) *Encapsulasi* : suatu teknik imobilisasi dimana material yang diperangkap di dalam pori-pori membran, sehingga dihasilkan kontak yang erat antara material dengan matrik pendukung. Dalam metode ini, membran yang digunakan untuk menjerat material pada transduser adalah membran inert. Teknik so-gel umumnya menggunakan imobilisasi *encapsulasi*, dimana reagen terperangkap dalam polimer jaringan oksida gelas (Kuswandi, 2001). Keunggulan dari teknik imobilisasi ini antara lain dapat mengurangi terjadinya kontaminasi dan biodegradasi material atau reagen, stabil terhadap perubahan temperatur, pH, kekuatan ionik dan komposisi kimia. Teknik ini dapat dilewati oleh beberapa material seperti molekul-molekul kecil, molekul gas dan elektron. Metode ini pertama kali digunakan untuk biosensor glukosa dengan elektrode oksigen (Eggins, 1997).
- 3) *Entrapment* : teknik imobilisasi dimana material dicampur dengan larutan monomer, artinya material dijerat di dalam matrik polimer gel. Namun ada kelemahan dari teknik ini yaitu menghambat difusi analit sehingga reaksi berjalan lambat dan berpengaruh pada waktu respon sensor dan juga menghambat aktivitas material karena adanya ikatan silang dengan polimernya. Sedangkan menurut Kuswandi (2001) reagen dijerat dalam sebuah struktur polimer yang permeable terhadap parameter yang diselidiki.
- 4) *Cross-Linking* : teknik imobilisasi dimana material diikat secara kimia pada matrik pendukungnya seperti gel. Ini biasanya digunakan untuk menstabilisasikan material yang diadsorpsi. Pada ikatan silang ini memiliki kelemahan yaitu menghambat difusi analik, kekuatan mekaniknya kurang baik, dan merusak aktivitas material (Eggins, 1997).
- 5) *Ikatan kovalen* : imobilisasi dimana terjadi ikatan antara gugus fungsi material pada matrik pendukungnya. Ini perlu suatu kondisi yang dapat

dikontrol seperti pada temperatur rendah, memiliki kekuatan ioniknya kecil dan pH netral. Kelebihan dari teknik ini adalah ikatan yang terjadi sangat kuat sehingga tidak terjadi pelepasan material pada matriknya (Eggins, 1997). Ikatan kovalen secara praktis adalah mengikat reagen dengan ikatan kovalen baik secara langsung dengan serat optik atau pada matrik pendukung padatan (Kuswandi, 2001).

2.6 Teknik Immobilisasi Sol-Gel dengan PAR

Proses immobilisasi PAR dalam sol-gel dipilih teknik immobilisasi encapsulasi, karena dengan metode ini reagen (PAR) diperangkap kedalam pori-pori/ kisi-kisi permukaan sol-gel. Sehingga dimungkinkan membran mampu melindungi reagen tersebut dan mampu menghasilkan sensor yang cukup baik, yaitu : stabil terhadap pH, temperatur, tegangan ionik dan secara tidak langsung membran sendiri memiliki pori-pori dengan ukuran yang relatif kecil sehingga hanya dapat dilewati oleh molekul yang berukuran kecil, seperti gas dan ion (Eggins, 1997).

Pada teknik sol-gel, sol sendiri memiliki definisi suatu sistem koloid dimana partikel-partikel atau molekul-molekul besar (berdiameter 1-500 nm) terdifusi dalam liquid. Sedangkan untuk definisi gel adalah suatu koloid yang berkarakter atau bersifat padat dimana substansinya terdispersi (min. 1-3% beratnya) terus-menerus, membentuk percabangan jaringan yang terkait secara kuat . Selanjutnya proses sol-gel adalah merupakan transisi suatu sistem partikel koloid dalam suatu larutan dalam bentuk tak beraturan, bercabang, jaringan terusan, dimana diinterpretasikan ke dalam cairan. Singkatnya, sol-gel terdiri dari dua fase koloid pada padatan atau cairan membentuk padatan dari sol (Perry, 1996)

Teknik sol gel merupakan metode dimana preparasi material pada temperatur kamar dengan mereaksikan senyawa organik, khasnya proses ini meliputi logam alkoksida, air, dan pelarut yang dicampurkan seluruhnya untuk memperoleh suatu molekul yang homogen. Silikon alkoksida yang dapat digunakan seperti TEOS (tetra etoksi ortho silan) yang dalam larutan (sol) akan mengalami hidrolisis dan kondensasi pada proses polimerisasi pada temperatur kamar untuk menghasilkan

gel. Perilakuannya adalah pemanasan dan penyimpanan kemudian kekentalan gel dengan adanya eliminasi pada pelarut dan air.

TEOS digunakan sebagai prekursor secara teori mudah terhidrolisis, dengan pembentukan zat antara terlebih dahulu. TEOS dapat dikarakterisasi dengan permukaan yang hidrofobik karena pada permukaan mengandung gugus silanol (Si-OH) memudahkan terjadinya absorpsi air pada permukaan sol-gel. Gugus SiOR diganti dengan SiR dimana R adalah gugus etanol/metanol. Gugus ini affinitasnya kecil terhadap air sehingga dapat mengubah menjadi permukaan hidrofobik (Perry, 1996).

Gel pada umumnya diklasifikasikan sesuai dengan medium pendispersi yang digunakan (contohnya hidrogel/aquagel, alkogel, dan aerogel-berturut-turut untuk air, alkohol, dan udara).

Xerogel : material-material ini dihasilkan/diproduksi ketika cairan didalam gel berubah oleh penguapan sederhana.

Aerogel : aerogel diperoleh pada saat cairan di dalam gel berubah karena temperatur dan tekanan kritis.

Cryogel : cryogel diproduksi dari gel-gel dimana fase liquid pertama-tama membeku menjadi padat dan kemudian disublimasi. Penguapannya berubah oleh pemompa bertekanan.

Menurut Perry (1996) keterlibatan reaksi kimia dalam struktur sol-gel silika berpengaruh pada pembentukan polimer. Tahapan reaksi kimia secara singkat proses sol-gel sebagai berikut :

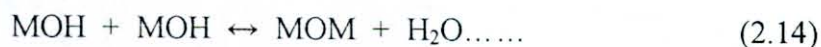
Reaksi hidrolisis :



Reaksi kondensasi alkohol :



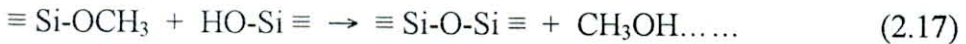
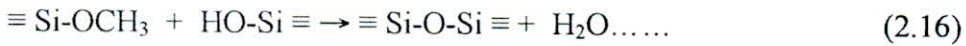
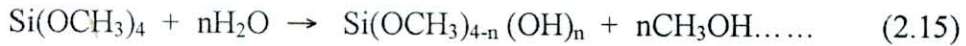
Reaksi kondensasi air



dimana : M adalah logam (seperti Si);

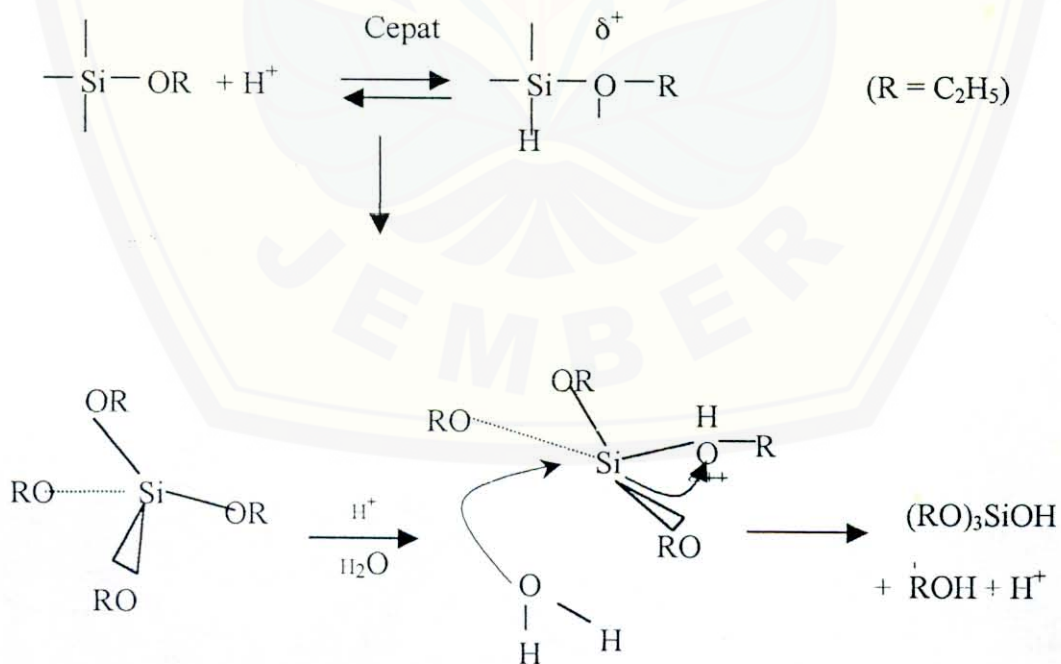
R adalah gugus organik.

Selanjutnya oleh Maryanne (2000) digambarkan secara singkat dengan reaksi sebagai berikut:



Reaksi selengkapnya untuk beberapa tahapan dalam pembuatan sol-gel yang meliputi hidrolisis, kondensasi alkohol, dan kondensasi air, sebagai berikut : sebelum tahapan tersebut berlangsung terlebih dahulu mencampurkan TEOS dengan air, etanol (sebagai pelarut TEOS) dan HCl yang berfungsi sebagai katalis. Penggunaan katalis dapat mempercepat waktu reaksi pembuatan sol-gel, karena waktu reaksi mempengaruhi struktur sol-gel yang dihasilkan. Proses sol-gel dengan katalis asam, berperan dalam mekanisme reaksi hidrolisis adalah ion H^+ , seperti pada gambar dibawah ini :

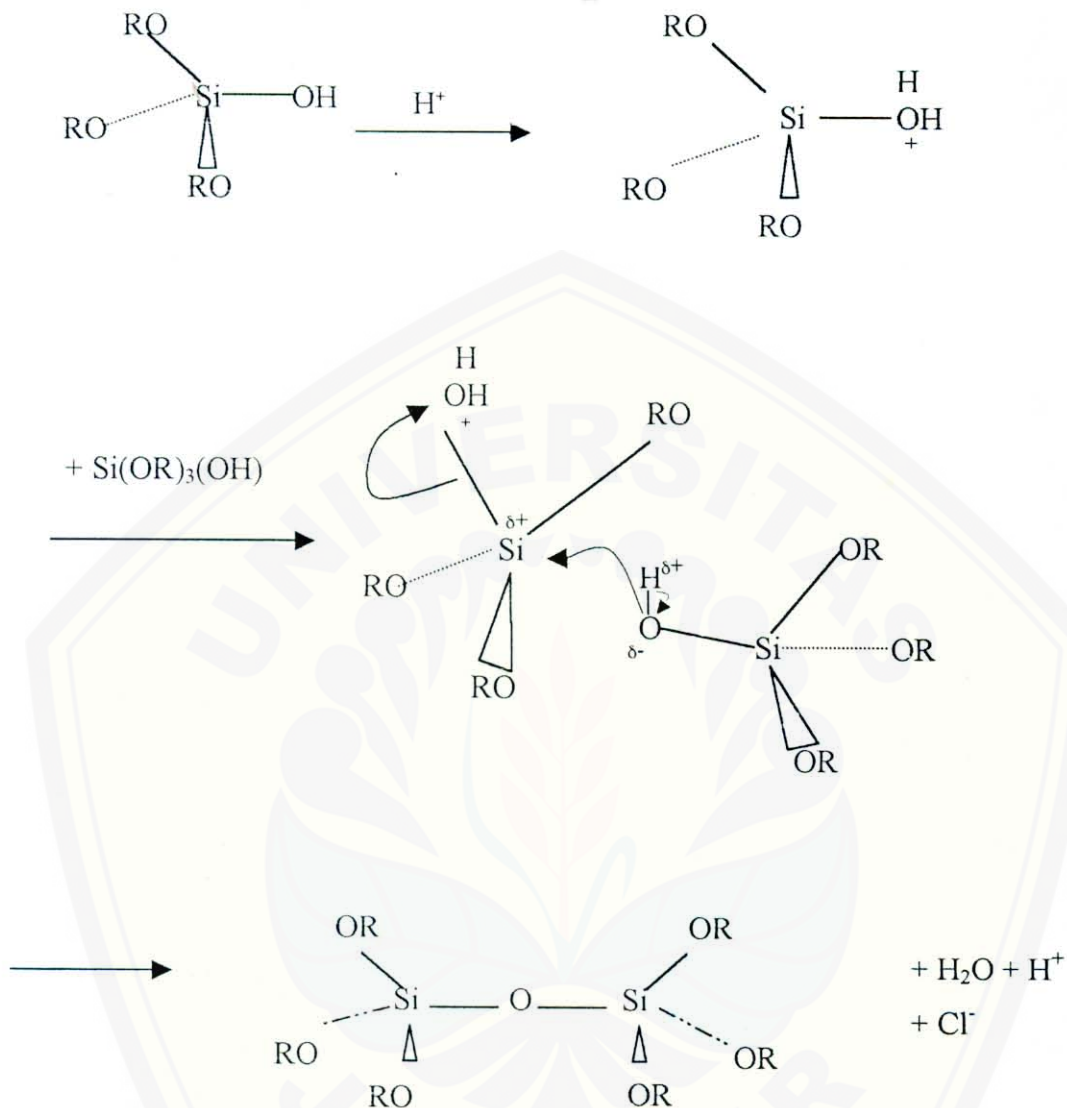
Tahap Hidrolisis :



Gambar-2. Reaksi Hidrolisis

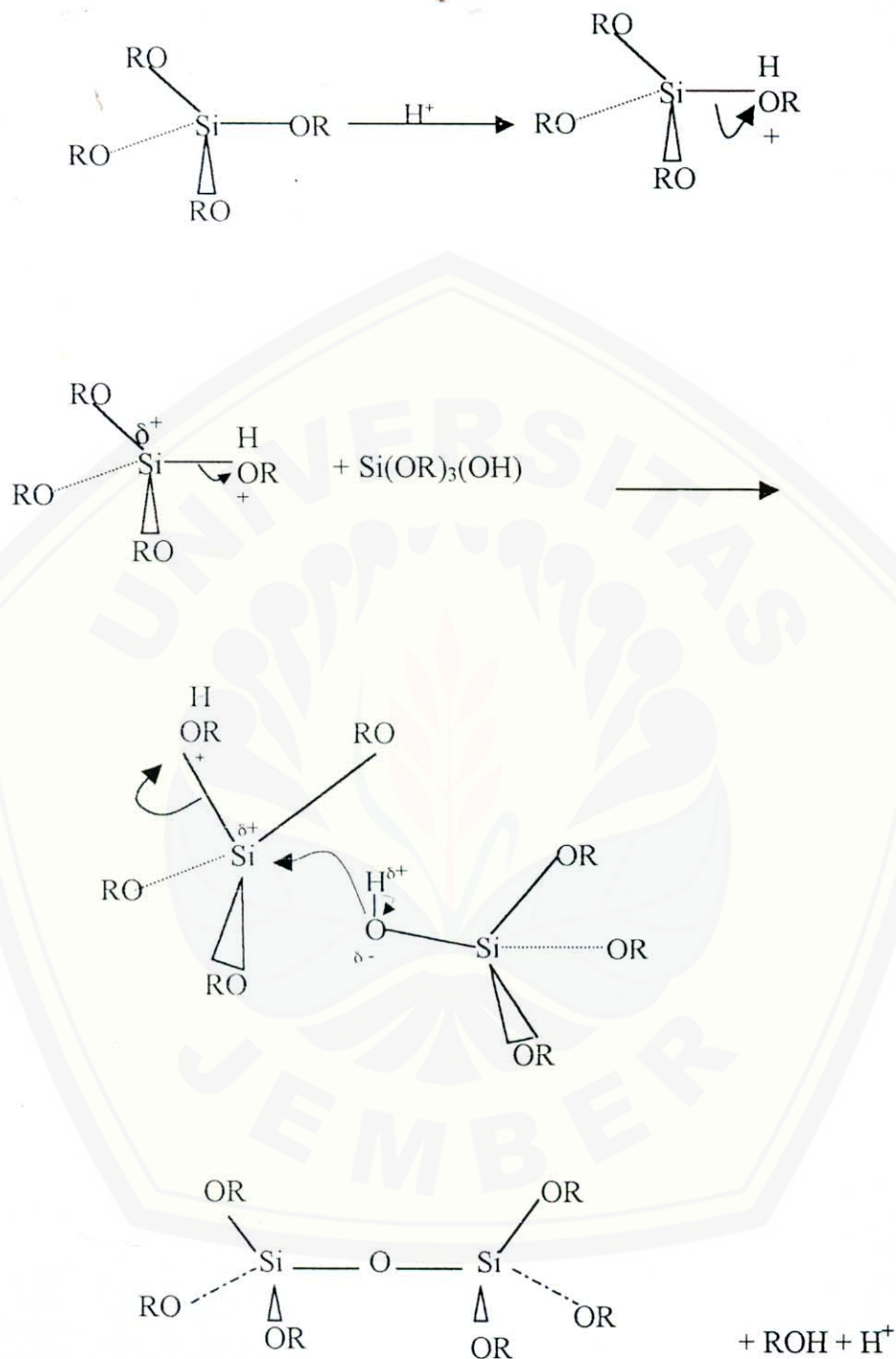
Mekanisme reaksi hidrolisis ini berjalan dalam suasana asam, dimana gugus alkoksida diprotonasi oleh ion H^+ dengan cepat, dimana ion hidrogen ini berasal dari HCl. Setelah terjadi protonasi menyebabkan atom Si menjadi sangat elektrofilik dan mudah diserang oleh air, yang merupakan salah satu nukleofil netral yang mempunyai pasangan elektron bebas sehingga dapat menyerang senyawa lain untuk terjadinya reaksi substitusi. Pada reaksi hidrolisis ini terjadi reaksi SN_2 yaitu suatu reaksi bimolekuler karena dipengaruhi molekul pereaksi dan nukleofil (Perry, 1996) sehingga terjadi dua reaksi sekaligus yaitu peristiwa protonasi penyerangan H_2O sebagai nukleofil pada atom Si yang bermuatan positif sebagian, dan lepas/ putusnya ikatan ROH. Hasil dari hidrolisis ini adalah silanol $[Si(C_2H_5O)_3OH]$ pada gambar 4.

Tahap selanjutnya adalah reaksi kondensasi, dimana mekanisme reaksi ini berlangsung melalui dua tahap yaitu kondensasi air dan kondensasi alkohol. Reaksi alkohol terjadi bersamaan dengan reaksi hidrolisis (Keefer, 1990) karena sama-sama membentuk ikatan dari silan alkoksida yang diprotonasi oleh ion H^+ dari HCl. Mekanisme yang terjadi pada kondensasi adalah protonasi silanol oleh ion hidrogen, kemudian diserang oleh nukleofil membentuk ikatan siklosana (Si-O-Si). Pada kondensasi yang bertindak sebagai nukleofil adalah silanol $[Si(C_2H_5O)_3OH]$ yang menyerang silanol yang lain, terlihat pada gambar dibawah ini:



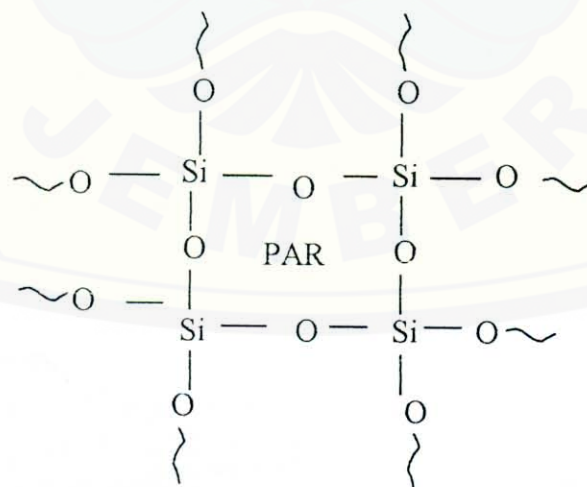
Gambar-3. Reaksi Kondensasi air

Mekanisme pada kondensasi terjadi protonasi silanol oleh ion H^+ kemudian bereaksi dengan silanol lain membentuk ikatan $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ dan dihasilkan produk sampingan yaitu air dan ion hidrogen yang akan terbentuk kembali menjadi HCl . Mekanisme reaksi selanjutnya yang terjadi yaitu silan alkoksida diprotonasi oleh ion H^+ dan bereaksi dengan silanol membentuk ikatan $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ dan dihasilkan etanol (EtOH), dengan reaksi dibawah ini :



Gambar-4. Reaksi Kondensasi alkohol

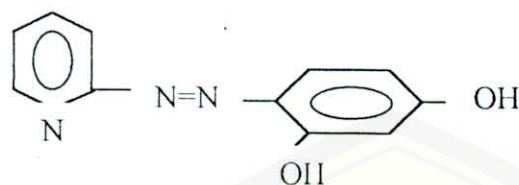
Setelah dilakukan pencampuran dengan tahapan-tahapan yang telah dijelaskan sebelumnya, larutan yang telah terbentuk tersebut kemudian distirer selama 24 jam. Hal ini dilakukan agar larutan benar-benar homogen dan reagen benar-benar terperangkap dalam kisi-kisi permukaan sol-gel. Kemudian dilakukan pencetakan seperti telah dijelaskan pada 3.4.3 (metodologi), yang kemudian dilanjutkan dengan proses *ageing* (pengeringan) yang dilakukan selama satu minggu dan dilakukan pada temperatur ruang dalam desikator. Pada proses ini terjadi fasa inversi yaitu suatu proses dimana polimer berubah dalam bentuk larutan menjadi padatan disamping itu juga menurunkan pori-pori permukaan dari sol-gel. Selama proses ini reaksi kondensasi masih berlangsung dan terjadi pelepasan H₂O dan alkohol. Dengan adanya proses *ageing* ini hasil sampingan dari kondensasi benar-benar telah menguap dan tidak terjadi proses *leaching*. Pada proses *leaching* ini menyebabkan reagen yang telah terperangkap dalam pori-pori lepas dan akan berinteraksi dengan analit dalam larutan. Oleh sebab itu dalam waktu satu minggu dioptimalkan agar sol-gel benar-benar kering dan tidak lagi ada sisa air dan alkohol. Hasil akhir dari tahapan-tahapan reaksi diatas menghasilkan suatu polimer dimana reagen (PAR) terperangkap pada pori-pori sol-gel, seperti yang terlihat pada gambar di bawah ini :



Gambar-5. Polimer sol-gel

2.7 Reagen 4-(2-pyridylazo) resorcinol (PAR)

Struktur molekul reagen sebagai berikut :



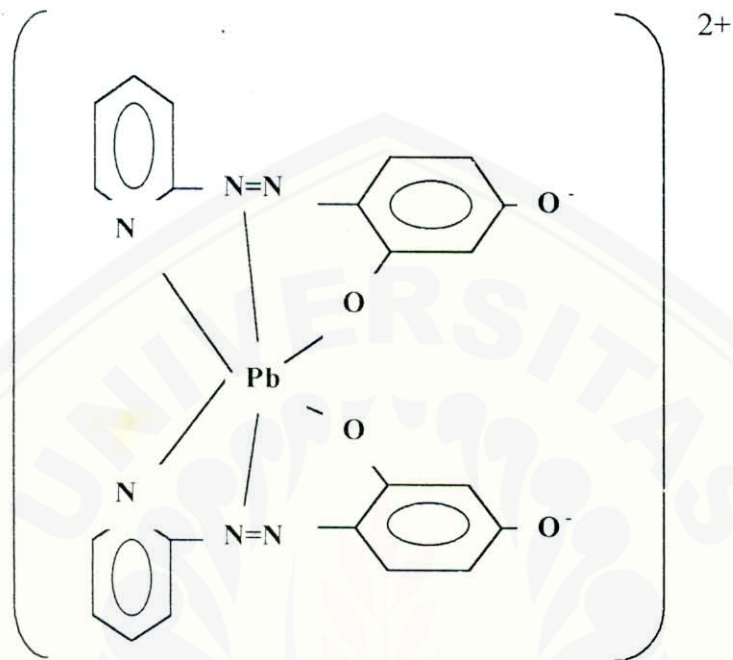
Gambar 6. Struktur reagen PAR

PAR ($M_r = 237, 2$) dapat larut dalam air dan membentuk kompleks dengan logam. Warna reagen PAR sendiri adalah coklat orange. Struktur PAR sendiri terdiri dari piridine nitrogen, gugus azo, dan gugus fenol. PAR dapat berada dalam 6 bentuk yang berbeda. Dalam asam sulfat 90%, asam sulfat 50% dan pada $\text{pH} < 2$, berturut-turut berbentuk protonasi H_5R^{3+} , H_4R^{2+} , dan H_3R^+ . Molekul PAR netral terdapat antara $\text{pH} 2,1$ dan $4,2$ ($\lambda_{\text{mak.}} = 385 \text{ nm}$). Anion HR^- ($\lambda_{\text{mak.}} = 413 \text{ nm}$) terjadi diatas kisaran $\text{pH} 4,2 - 7$. Dalam larutan alkali ($\text{pH} 10,5 - 13$) kedua gugus hidroksil terpisah membentuk R^{2-} ($\lambda_{\text{mak.}} = 490 \text{ nm}$).

Ion multivalen PAR memberikan kompleks warna. Pengukuran logam dengan PAR dilakukan dalam larutan encer. Dalam $0,5 - 0,05\text{M}$ asam sulfur, reagen bereaksi dengan ion Cu(II) , Bi , Ti(IV) , Zr , Pd , dan Tl(III) . Dalam medium asetat ($\text{pH} 3-6$) PAR memberikan reaksi warna dengan Zn , Cd , Co , Ni , Mn , Cl , Pb , La , Ga , In , dan logam lainnya. Beberapa logam dideteksi dengan PAR pada medium alkali lemah. Larutan kompleks PAR mempunyai warna merah atau violet.

Komplek logam - PAR diekstraksi dengan Chloroform yang terdapat dalam diphenyl guanidine. Beberapa derivat dari PAR dan PAN dapat digunakan sebagai reagen spektrofotometri. Turunan bromo dan kloro adalah sangat dibutuhkan sebab mereka terbentuk dari sensitivitas metode yang tinggi, dengan nilai kerap kali diatas 1×10^{-5} (Marczenko, 1986).

Reaksi reagen PAR dengan Pb(II) adalah sebagai berikut :



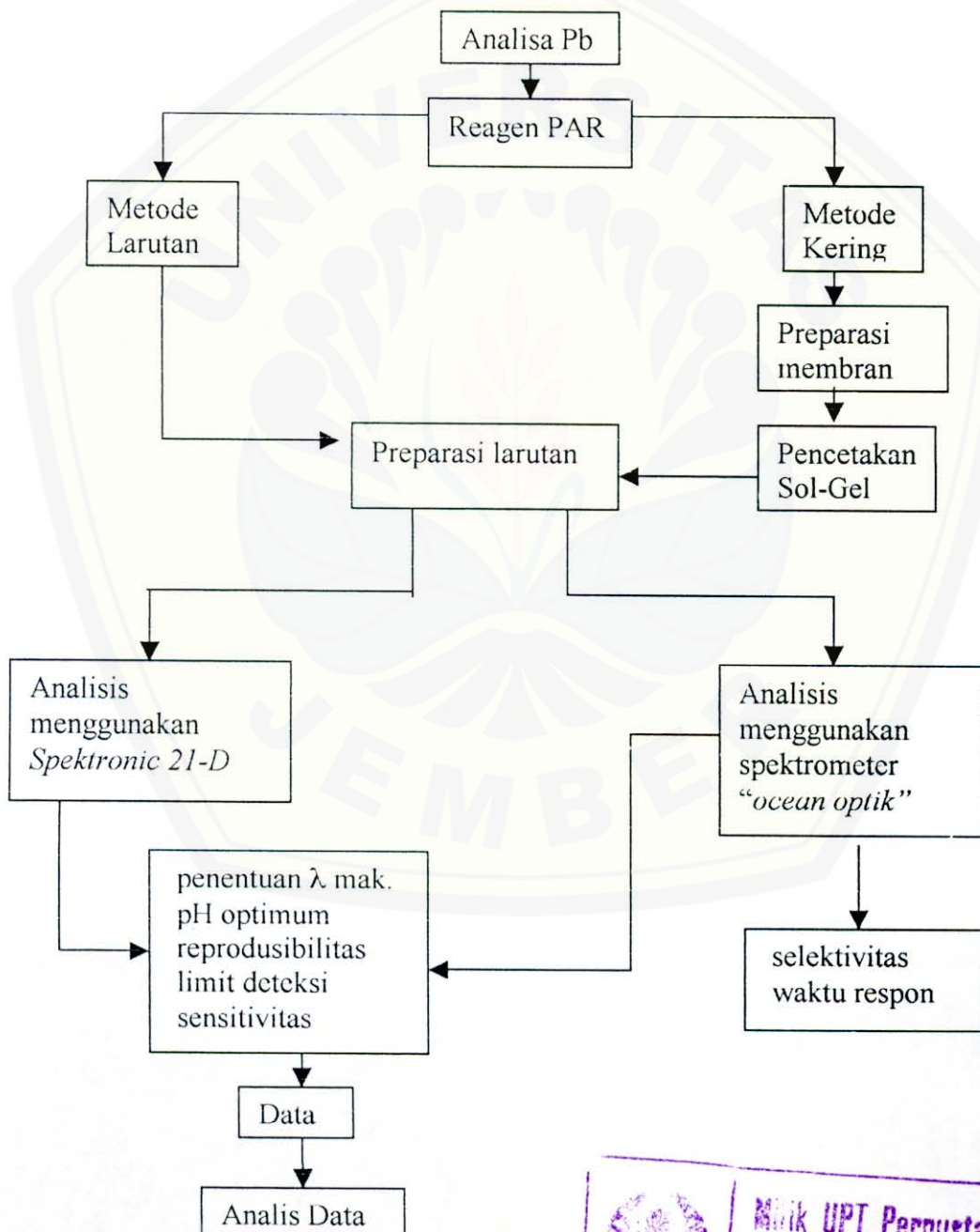
Gambar 7. reaksi antara reagen PAR dengan Pb(II).

III. METODE PENELITIAN

3.1 Tempat dan waktu.

Penelitian ini dilakukan di laboratorium Kimia Analitik, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Jember, pada bulan Maret s/d November 2002.

3.2 Diagram Alir Penelitian.



3.3. Bahan dan Alat Penelitian.

3.3.1 Bahan Penelitian.

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini : $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Mr=379,19, Pa, Merck); serbuk PAR (Mr=237,2)(Merck); CH_3COOH (96%, Pa, Mr=60, Merck); CH_3COONa (Mr=82,03, Pa, Merck); NH_3 (25%, Pa, Mr=17,03, Merck); NH_4Cl (Mr=53,49, Pa, Merck) HCl (Pa, 37% , Merck); etanol absolut (98%, Merck); TEOS (Merck); aquades, aquabides.

3.3.2. Alat Penelitian

Alat yang digunakan dalam penelitian meliputi : spektronic 21-D, spektrometer UBS 2000 " Ocean Optic", labu ukur (pyrex) (10 mL, 25 mL, 100 mL), beaker glass (pyrex) (50 mL, 150 mL, 600 mL), pipet volum (pyrex) (25 mL), pipet mohr (pyrex) (1 mL, 5 mL, 10 mL), pipet mikro (pyrex), pipet tetes, stirer magnetik, pH meter digital, neraca analitik, kuvet, desikator, *stop watch*, cawan petri, mikro meter.

3.4 Prosedur Kerja

3.4.1 Preparasi Bahan

3.4.1.1 Preparasi Larutan Standart $\text{Pb}(\text{II})$.

Melarutkan 0,0183 gram $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dengan aquades sampai 100 mL, hingga diperoleh larutan standar $\text{Pb}(\text{II})$ 100 ppm.

3.4.1.2 Preparasi Reagen PAR.

Melarutkan 0,04 gram PAR dengan aquades sampai 100 mL, hingga diperoleh larutan PAR 400 ppm.

3.4.1.3 Preparasi Larutan Blanko.

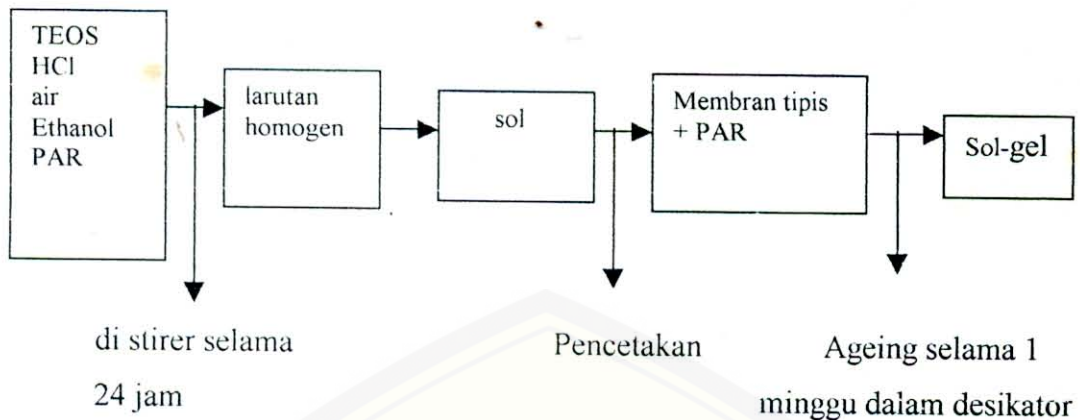
Larutan blanko dibuat dengan cara mengambil 0,34 mL larutan PAR dengan pipet mikro kemudian dilarutkan dalam 10 mL aquades, untuk larutan blanko metode reagen kering tanpa penambahan PAR, karena diganti dengan membran sol-gel. Kemudian dimasukkan kedalam kuvet sebagai larutan blanko sebelum melakukan pengukuran adsorbansi terhadap larutan sampel.

3.4.1.4 Preparasi Larutan Buffer.

Larutan buffer pH dipreparasi yaitu buffer pH 3, 4, 5, 6, 7, 8, dan 9. Cara preparasinya adalah sebagai berikut : larutan buffer dengan range pH 3, 4, 5, dan 6 dipreparasi dengan mengambil 0,1 M CH_3COONa berturut-turut sebanyak 0,15; 1,49; 6,4; 9,46 dan 9,94 mL, masing-masing ditambahkan 10 mL CH_3COOH 0,1M sedangkan untuk larutan buffer dengan range p H 8 dan 9 dipreparasi dengan mengambil 0,1 M NH_4Cl dengan volume berturut-turut 9,45 dan 6,31 mL dan menambahkan masing-masing 10 mL NH_4OH 0,1 M. Kemudian keseluruhan penambahan dilarutkan dengan aquades dalam labu ukur sampai dengan 100 mL dan pH dikontrol menggunakan pH meter.

3.4.2 Prosedur Teknik Imobilisasi Reagen PAR dengan Sol-Gel

Pada pembuatan sol-gel yang menggunakan serbuk PAR sebanyak 0,0016 gram dilarutkan dalam 4 mL etanol hingga terlarut semua, kemudian ditambahkan kembali 10 mL etanol sedikit demi sedikit dan selanjutnya ditambahkan 10 mL TEOS dan 9,2 mL H_2O . Campuran larutan tersebut di aduk hingga homogen, kemudian ditambahkan 2 mL HCl. Setelah semua bahan ditambahkan kemudian di stirer kembali hingga homogen kurang lebih selama 24 jam. Diagram kerja sebagai berikut :



3.4.3 Pencetakan Lapis Tipis Sol-Gel

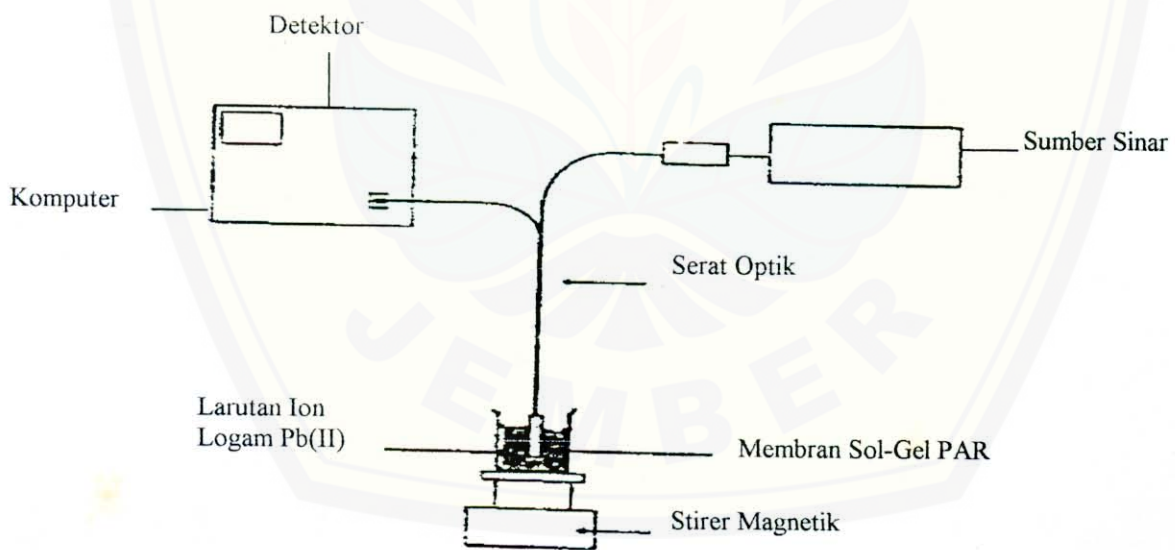
Setelah sol-gel selesai dibuat, maka dilakukan proses pencetakan. Pencetakan sol-gel ini dibuat dalam sebuah kuvet plastik yaitu dengan cara meneteskan sebanyak 30 tetes larutan sol-gel selanjutnya ditutup dengan plastik dan direbahkan dalam cawan petri, kemudian dibiarkan selama 1 hari. Selanjutnya setelah agak kental (mulai mengering) ditambahkan 10 tetes lagi larutan sol-gel dan kembali dibiarkan selama 1 hari. Pada hari ketiga, ditambahkan 10 tetes lagi, sehingga jumlah tetesan larutan sol-gel dalam 1 kuvet sebanyak 50 tetes. Selanjutnya mengalami proses *ageing* dalam desikator \pm 4 hari.

3.4.4 Teknik Pengukuran Ion Pb(II) Menggunakan Membran Sol-Gel PAR Berbasis Serat Optik

Pengukuran ion Pb(II) pada penelitian ini menggunakan metode reagen larutan dan reagen kering. Pada pengukuran metode reagen larutan digunakan Spectronic 21-D yang prinsip dasarnya telah dijelaskan pada 2.3 dan prosedur kerja dapat dilihat pada 3.4.5.1. Sedangkan untuk pengukuran metode kering digunakan *ocean optic* dengan perantara serat optik yang prinsip dasarnya dapat dilihat pada 2.4, pengukuran pada metode kering ini menggunakan serat optik sebagai pengarah sinar.

Pada pengukuran ini sol-gel PAR dilekatkan pada serat optik menggunakan perekat (double selotip), kemudian membran ini dicelupkan ke dalam larutan yang mengandung ion $Pb(II)$ dan agar permukaan membran terendam seluruhnya maka larutan distirer. Sinar dari sumber sinar yang sesuai dipancarkan melalui serat optik dan kemudian diarahkan pada daerah terjadinya interaksi antara membran dengan ion $Pb(II)$.

Selanjutnya pantulan sinar tersebut ditangkap dengan serat optik lainnya dan dikirim ke detektor dan diolah menjadi suatu informasi berupa intensitas untuk diteruskan ke prosesor kemudian dimunculkan dalam tampilan komputer. Intensitas yang diterima detektor merupakan hasil interaksi antara gelombang elektromagnetik kompleks $Pb(II)$ -PAR dalam membran. Skema alat yang digunakan untuk pengukuran dapat dilihat pada gambar dibawah ini :



Gambar – 8. Desain alat sensor serat optik

3.4.5 Optimasi Parameter

3.4.5.1 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum.

Penentuan panjang gelombang maksimum ion logam Pb (II) dalam penelitian ini menggunakan 2 metode sistem pengukuran yaitu, untuk metode reagen larutan dengan menggunakan spektrofotometer dan untuk metode reagen kering menggunakan *ocean optic* dengan perantara serat optik. Penentuan panjang gelombang dari ke dua metode ini dilakukan pada konsentrasi 6 ppm. Pada metode reagen larutan, dari larutan standar Pb (II) 100 ppm dipipet sebanyak 0,6 mL, ditambahkan larutan PAR 0,34 mL kemudian diencerkan dalam labu ukur 10 mL. Selanjutnya larutan yang diperoleh dari hasil kompleks berwarna dimasukkan dalam kuvet dan diukur absorbansinya menggunakan spektronic 21-D pada daerah panjang gelombang 400-700 nm di daerah visibel dengan interval 10 nm. Kemudian pada daerah yang mendekati serapan maximum, pengukuran dilakukan kembali dengan interval 5 nm. Dibuat kurva hubungan antara absorbans dengan panjang gelombang. Pada metode reagen kering dilakukan prosedur yang sama, namun tanpa penambahan reagen PAR dan diganti dengan sol-gel yang telah tercetak. Pengukuran intensitas dengan metode ini menggunakan spektrofotometer *ocean optic* dengan perantara serat optik.

3.4.5.2 Optimasi pH.

Penentuan pH kerja dilakukan dengan dua metode pula seperti pada penentuan panjang gelombang. Penentuan pH optimum dilakukan pada standar 6 ppm dengan membuat variasi pH 3 – 9. Pada metode reagen larutan, dari larutan standar Pb (II) 100 ppm dipipet sebanyak 0,6 mL, ditambahkan larutan PAR 0,34 mL kemudian diencerkan dengan larutan buffer yang telah dibuat dalam labu ukur sampai 10 mL. Sedangkan untuk reagen kering preprasinya sama namun tanpa penambahan larutan PAR, langsung direaksikan dengan PAR dalam membran. Pengukuran absorbans dilakukan pada panjang gelombang maksimum. Selanjutnya dibuat kurva antara absorbans terhadap pH untuk reagen larutan, sedangkan untuk reagen kering dibuat kurva antara intensitas terhadap pH.

3.4.5.3 Penentuan Waktu Respon.

Waktu respon ditentukan dengan memberikan variasi waktu yaitu selama 1-30 menit dengan mencatat absorban tiap 1 menit saat larutan dan membran berkesetimbangan untuk membentuk suatu warna. Absorbansi yang mendekati titik stabil waktu yang mulai menunjukkan terjadinya kesetimbangan intensitas dinyatakan sebagai waktu respon dari membran optode (Wang, *et al*, 1992).

3.5 Karakterisasi sol-gel/PAR terhadap Pb(II).

3.5.1 Pembuatan Kurva Kalibrasi

Pembuatan kurva kalibrasi menggunakan variasi konsentrasi larutan standar Pb(II) yaitu 0; 0,25; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 4,5; 5; 5,5 dan 6 ppm. Prosedur kerjanya sama dengan pada penentuan panjang gelombang. Pada metode reagen larutan volume larutan PAR 100 ppm yang harus diambil berturut-turut adalah 0,0143; 0,014; 0,0286; 0,057; 0,08; 0,11; 0,14 0,17; 0,2; 0,23; 0,26; 0,29; 0,32 dan 0,34 mL. Setelah itu dapat dibuat kurva kalibrasi yang menyatakan hubungan antara konsentrasi Pb(II) dengan absorbannya.

3.5.2 Penentuan Batas Deteksi

Batas deteksi merupakan konsentrasi terendah dari suatu analit yang masih dapat ditentukan atau dideteksi (Miller,C,G and Miller,N,J. 1993). Batas deteksi ditentukan dengan persamaan:

$$S_{y/x} = \left\{ \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2} \right\}^{1/2} \dots \dots \dots (3.1)$$

dimana, y = Nilai signal dari sensor

\hat{y} = Nilai y, yang didapat dengan memasukkan nilai x pada persamaan garis lurus yang diperoleh dari kurva kalibrasi. Hingga LOD dapat ditentukan dengan memasukkan nilai $S_{y/x}$ pada persamaan :

$$Y = Y_B + 3 S_d \dots \dots \dots (3.2)$$

dimana, Y_B menyatakan Intersep dari kurva kalibrasi, dan $S_d = S y/x$. Hasil yang diperoleh selanjutnya digunakan untuk menentukan LOD menggunakan kurva kalibrasi.

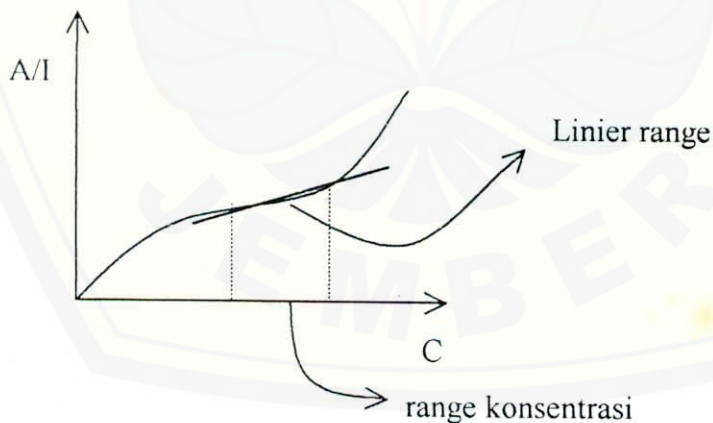
3.5.3 Linier Range.

Linier range dapat dilihat dari kurva kalibrasi dengan mengplotkan C (konsentrasi) sebagai sumbu x dan A (absorban) pada sumbu y. Kesesuaian garis kurva kalibrasi dapat ditentukan dengan persamaan garis:

$$y = bx + a \dots \dots \dots (3.3)$$

Sehingga akan diketahui konsentrasi sampel dengan cara mengplotkan absorban sampel pada kurva kalibrasi dibuat dengan interval larutan standart yang sudah diketahui konsentrasinya (Caulcutt, R and Boddy, R. 1986).

Pada penentuan linier range ini mempunyai arti seberapa besar linier konsentrasi tersebut terhadap kelinieran absorban, sehingga berhubungan dengan range konsentrasi yang merupakan batas konsentrasi yang bisa dideteksi.



Gambar 9 : kurva linier range

3.5.4 Penentuan Sensitivitas

Sensitivitas atau kepekaan adalah suatu parameter analisis yang dipengaruhi oleh beberapa faktor salah satunya adalah jenis metode dan alat yang digunakan. Pada metode spektrofotometri, sensitivitas didefinisikan konsentrasi analit terkecil yang dapat memberikan absorban sebesar 0,0044 satuan atau mentransmisi 1 % dari sumber energi (Khasanah M). Sehingga sensitivitas dapat ditentukan dengan persamaan :

$$S = m \dots\dots\dots(3.4)$$

dimana, m merupakan kemiringan/slope dari kurva kalibrasi.

3.5.5 Selektivitas

Selektivitas merupakan kemampuan sensor terhadap respon dari target analit di tengah spesies lain. Prosedur kerja penentuan selektivitas adalah Pb (II) yang ditambahkan dengan ion logam berat lain seperti Hg (II), Mn (II), dan Ni (II) dengan perbandingan Pb (II) terhadap logam lain adalah 1:10. Perbandingan 1:10 artinya dimasukkan 2,5 mL Pb (II) 1 ppm dalam labu ukur 25 mL, kemudian ditambahkan 2,5 mL logam-logam berat lainnya dengan konsentrasi 10 ppm. Selanjutnya absorbansinya diukur pada lamda maks. dengan buffer pH optimum terhadap pH optimum Pb (II). Dicari selisih absorbansi untuk melihat perbedaan absorbansi antara logam Pb (II) dengan logam Pb (II) yang ditambahkan dengan logam berat lain.

3.5.6 Reprodusibilitas

Reprodusibel adalah suatu metode pengulangan percobaan yang dilakukan agar dihasilkan limit antar percobaan sekecil mungkin. Dengan metode ini diharapkan memberikan nilai 95% setiap pendekatan untuk satu kali pengulangan atau lebih yang berbeda. Reprodusibel dapat diukur dengan standart deviasi sehingga diperoleh reprodusibel (Caulcatt, R and Boddy, R. 1983).

Hasil pengulangan yang reproduibel disebut presisi yaitu derajat kesalahan pengulangan yang dinyatakan sebagai koefisien variasi dari simpangan baku. Dengan persamaan:

$$K_v = \left[\frac{S_b}{X} \right] \cdot 100\% \quad \dots\dots\dots (3.5)$$

dimana, S_b = standart deviasi

X = kadar rata-rata sampel

K_v = koefisien variasi

Dalam analisa kimia umumnya K_v dibatasi 5% artinya kesalahan pengukuran akibat pengulangan 5%, atau dalam kepresisian pengukuran 95%. Semakin kecil harga K_v berarti semakin tinggi tingkat reproduibilitasnya.

3.6 Analisa Data

3.6.1 Uji t-tes.

Kepresisian hasil pengukuran dengan menggunakan metode baru terhadap hasil pengukuran dengan metode yang telah lazim dapat dihitung dengan menggunakan uji t-tes. Secara matematik uji t-tes diformulasikan sebagai :

$$t_{\text{hitung}} = \frac{[r]\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} \quad \dots\dots\dots (3.6)$$

dimana r adalah koefisien korelasi dari kurva pembandingan, $n - 2$ adalah derajat kebebasan. Nilai t hasil hitungan dibandingkan dengan nilai dalam tabel pada nilai keberartian yang diinginkan, memakai *uji-t dua arah* dan $(n-2)$ derajat kebebasan. Hipotesa nol dalam hal ini adalah : tidak ada korelasi antara x dan y . Jika nilai t hasil hitungan lebih besar daripada nilai dalam tabel, maka hipotesis nol ditolak; yaitu kita simpulkan bahwa ada korelasi yang berarti.

DAFTAR PUSTAKA

- Alloway, B.J., 1995, *Heavy Metals in Soils*, Second Edition, Blackie Academic & Professional, Glasgow, UK.
- Alloway, B.J., and P.C. Ayres., 1997, *Chemical Principal of Environmental Pollution*, Second Edition, Blackie Academic and profesional, Great Britain.
- Caulcutt, R & Boddy, R. 1983. *Statistic for Analytical Chemist*. Chapman & Hall. London.
- Darmono, 1995, *Logam dan Sistem Biologi Makhluk Hidup*. Jakarta : Universitas Indonesia Press. Jakarta.
- Eggins, B., 1996, *Biosensor an Introduction*, JohnWiley and Sons.
- Fardiaz, S. 1992. *Polusi Air dan Udara*. Kanisius. Yogyakarta : 48-57
- Hendayana, dkk., 1994, *Kimia Analitik Instrumen*, Rineka Cipta, Jakarta.
- Hardjono, 1991, *Kimia Analitik Instrumen*, IKIP Malang.
- K.D. Keefer, 1990, *Silicon Based Polymer Science : A Comprehensive Resource American Chemical Society*. Hal. 227-240.
- Kellner, R., J.M. Marmet, M. Otto. 1998. *Analytical Chemistry*. Germany : John Wiley and Sons. Inc. A Wiley-Interscience Publication. Hal. 363-368.
- Khasanah, M., Hartati, Ruswidi, S.W. 1998. Penentuan Tembaga secara spektrofotometri sebagai senyawa kompleks Asosiasi Ion denagn Metilen Biru Melalui Ekstraksi Pelarut. *J. Kimia MIPA*. Surabaya : Universitas Airlangga.
- Khopkar, S.M., 1985, *Konsep Dasar Kimia Analitik*, A. Saptoraharjo, UI-Press, Jakarta.
- Kuswandi, B. 2001. *Sensor Kimia Serat Optik : Konsep, Disain, dan Instrumentasi*. Jember : Universitas Jember.

- _____. 2001. Prospek Pengembangan Sensor Kimia dan Biosensor Berbasis Serat Optik di Indonesia. Jurusan Kimia FMIPA Universitas Jember.
- _____. 2000. Optical Chemical Sensor for Determination of Heavy Metal : A Mini Review. *Jurnal Ilmu Dasar*: 18-21
- Marczenko, Z.M., 1986, *Separation and Spektrophotometric Determination of Element*, John Wiley and Sons, New York.
- Maryanne M.C., Annette R.H., 2000, *Sol-gel and Electrochemistry*, Kansas state University.
- Miller, J.C, and Miller. J.C. 1993. *Statistic for Analitical chemistry*. Ellis Horwood PTR PENTILE Hall. New York : 104-114
- Palar, H., 1994, *Pecemaran dan Toksikologi Logam Berat*, Rineka Cipta, Jakarta.
- Perry C. Carole, 1996, *Sol-gel Teknologi "The way forward for tommorow's Material*, Nottingham trent University.
- Sastrohanidjojo, H. 1991. *Spektroskopi*. Yogyakarta : Liberty. Hal. 28.
- Wang, K.,K. Seiler, B. Rusterholz and W. Simon. 1992. "Characterization of an Optode Membrane for Zinc (II) Incorporating a Lipophilized Analogue of The Dye 4-(2-Pyridylazo)resorcinol ". *J. Analyst*. January. Vol : 117. Zwitterland. Hal.57-60.

Lampiran-1. Absorbansi blanko dan kompleks untuk penentuan panjang gelombang maksimum pada metode reagen larutan

lamda (nm)	A			Rata-rata	Stdev	lamda(nm)	A			rata-rata	Stdev
	U1	U2	U3				Analit 1	Analit 2	Analit 3		
400	1.48	1.48	1.46	1.47333	0.01155	400	0.78	0.776	0.776	0.77733	0.0023
402	1.49	1.5	1.49	1.49333	0.00577	402	0.788	0.788	0.786	0.78733	0.0012
404	1.51	1.51	1.51	1.51	0	404	0.8	0.8	0.798	0.79933	0.0012
406	1.54	1.55	1.54	1.54333	0.00577	406	0.808	0.808	0.806	0.80733	0.0012
408	1.56	1.56	1.55	1.55667	0.00577	408	0.812	0.812	0.81	0.81133	0.0012
410	1.56	1.57	1.57	1.56667	0.00577	410	0.814	0.814	0.814	0.814	1E-08
412	1.56	1.55	1.55	1.55333	0.00577	412	0.816	0.816	0.816	0.816	0
414	1.55	1.55	1.55	1.55	0	414	0.814	0.814	0.812	0.81333	0.0012
416	1.54	1.54	1.54	1.54	0	416	0.81	0.808	0.808	0.80867	0.0012
418	1.53	1.53	1.52	1.52667	0.00577	418	0.806	0.806	0.8	0.804	0.0035
420	1.5	1.49	1.49	1.49333	0.00577	420	0.798	0.798	0.79	0.79533	0.0046
430	1.265	1.26	1.265	1.26333	0.00289	430	0.71	0.71	0.708	0.70933	0.0012
440	0.954	0.954	0.95	0.95267	0.00231	440	0.605	0.605	0.601	0.60367	0.0023
450	0.652	0.66	0.66	0.65733	0.00462	450	0.512	0.512	0.509	0.511	0.0017
460	0.425	0.428	0.428	0.427	0.00173	460	0.462	0.462	0.467	0.46367	0.0029
470	0.277	0.279	0.277	0.27767	0.00115	470	0.457	0.457	0.456	0.45667	0.0006
479	0.207	0.209	0.207	0.20767	0.00115	479	0.48	0.48	0.476	0.47867	0.0023
490	0.117	0.119	0.117	0.11767	0.00115	490	0.555	0.555	0.552	0.554	0.0017
500	0.087	0.087	0.087	0.087	0	500	0.616	0.616	0.614	0.61533	0.0012
510	0.064	0.064	0.064	0.064	0	510	0.65	0.65	0.649	0.64967	0.0006
512	0.06	0.061	0.061	0.06067	0.00058	512	0.653	0.653	0.653	0.653	0
514	0.057	0.058	0.058	0.05767	0.00058	514	0.658	0.659	0.659	0.65867	0.0006
516	0.054	0.054	0.054	0.054	0	516	0.66	0.66	0.66	0.66	1E-08
518	0.05	0.051	0.051	0.05067	0.00058	518	0.661	0.661	0.661	0.661	0
520	0.046	0.047	0.047	0.04667	0.00058	520	0.659	0.659	0.659	0.659	1E-08
530	0.032	0.034	0.034	0.03333	0.00115	530	0.638	0.638	0.637	0.63767	0.0006
540	0.022	0.023	0.023	0.02267	0.00058	540	0.569	0.569	0.565	0.56767	0.0023
550	0.015	0.015	0.015	0.015	2.3E-10	550	0.462	0.462	0.458	0.46067	0.0023
560	0.01	0.01	0.01	0.01	1.6E-10	560	0.316	0.314	0.314	0.31467	0.0012
570	0.007	0.008	0.008	0.00767	0.00058	570	0.176	0.176	0.172	0.17467	0.0023
580	0.006	0.006	0.006	0.006	0	580	0.093	0.091	0.091	0.09167	0.0012
590	0.004	0.005	0.005	0.00467	0.00058	590	0.049	0.049	0.048	0.04867	0.0006
600	0.003	0.003	0.003	0.003	0	600	0.027	0.027	0.026	0.02667	0.0006
610	0.002	0.003	0.003	0.00267	0.00058	610	0.015	0.015	0.014	0.01467	0.0006
620	0.002	0.002	0.002	0.002	0	620	0.009	0.009	0.009	0.009	1E-10
630	0.001	0.001	0.001	0.001	0	630	0.006	0.005	0.005	0.00533	0.0006
640	0.001	0.001	0.001	0.001	0	640	0.004	0.004	0.003	0.00367	0.0006
650	0.001	0.001	0.001	0.001	0	650	0.003	0.003	0.002	0.00267	0.0006
660	0.001	0.001	0.001	0.001	0	660	0.002	0.001	0.001	0.00133	0.0006
670	0.001	0.001	0.001	0.001	0	670	0.001	0.001	0.001	0.001	0
680	0	0	0	0	0	680	0	0	0	0	0
690	0.001	0.001	0.001	0.001	0	690	0.001	0.001	0.001	0.001	0
700	0.001	0.001	0.001	0.001	0	700	0.001	0.001	0.001	0.001	0

Lampiran-2. Intensitas blanko dan kompleks untuk penentuan panjang gelombang mak. Metode Reagen Kering

lamda(nm)	I			Rata-rata	Stdev	lamda(nm)	I			Rata-rata	Stdev
	U1	U2	U3				U1	U2	U3		
400	96.278	96.277	96.278	96.278	0.0006	400	95.766	95.767	95.77	95.767	0.001
404	96.369	96.37	96.37	96.37	0.0006	404	95.807	95.806	95.81	95.806	0.0006
408	96.476	96.475	96.474	96.475	0.001	408	95.882	95.883	95.88	95.883	0.0006
412	96.557	96.557	96.556	96.557	0.0006	412	95.929	95.93	95.93	95.929	0.0006
416	96.621	96.622	96.623	96.622	0.001	416	95.926	95.926	95.93	95.926	0.0006
420	96.645	96.644	96.644	96.644	0.0006	420	96.072	96.072	96.07	96.072	0.0006
424	96.942	96.943	96.943	96.943	0.0006	424	96.135	96.136	96.14	96.136	0.0006
428	96.995	96.996	96.995	96.995	0.0006	428	96.164	96.164	96.17	32119	55465
432	97.029	97.029	97.028	97.029	0.0006	432	96.132	96.133	96.13	96.132	0.0006
436	97.229	97.228	97.229	97.229	0.0006	436	96.256	96.255	96.26	96.255	0.0006
440	96.417	97.417	97.416	97.083	0.5771	440	96.372	96.373	96.37	96.372	0.0006
444	97.704	97.703	97.703	97.703	0.0006	444	96.539	96.538	96.54	96.538	0.0006
448	97.986	97.986	97.985	97.986	0.0006	448	96.692	96.693	96.69	96.693	0.0006
452	98.407	98.408	98.408	98.408	0.0006	452	96.964	96.963	96.96	96.964	0.0006
456	98.832	98.833	98.832	98.832	0.0006	456	97.222	97.222	97.22	97.222	0.0006
460	99.313	99.312	99.312	99.312	0.0006	460	97.498	97.499	97.5	97.499	0.0006
464	99.867	99.867	99.868	99.867	0.0006	464	97.883	97.884	97.84	97.87	0.0228
468	100.44	100.44	100.44	100.44	0.0006	468	98.203	98.204	98.2	98.203	0.0006
472	101.16	101.16	101.16	101.16	0.0006	472	98.688	98.687	98.69	98.688	0.0006
476	101.94	101.94	101.94	101.94	0.0006	476	99.185	99.186	99.19	99.185	0.0006
480	102.82	102.82	102.82	102.82	0.001	480	99.766	99.765	99.76	99.765	0.001
484	103.81	103.8	103.81	103.8	0.0015	484	100.45	100.45	100.5	100.45	0.001
488	104.67	104.67	104.67	104.67	0.0012	488	100.98	100.99	101	100.99	0.0015
492	105.71	105.72	105.71	105.71	0.0012	492	101.7	101.7	101.7	101.7	0.0012
496	106.81	106.81	106.81	106.81	0.001	496	102.46	102.46	102.5	102.46	0.0006
500	107.95	107.95	107.95	107.95	0.0015	500	103.27	103.27	103.3	103.27	0.0015
504	109.15	109.15	109.15	109.15	0.0006	504	104.14	104.14	104.1	104.14	0.001
508	110.41	110.41	110.41	110.41	0.001	508	105.06	105.06	105.1	105.06	0.001
512	111.75	111.75	111.75	111.75	0.001	512	106.09	106.09	106.1	106.09	0.0006
516	113.11	113.11	113.11	113.11	0.0006	516	107.16	107.16	107.2	107.16	0.0006
520	114.34	114.34	114.34	114.34	0.0006	520	108.14	108.14	108.1	108.14	0.0012
524	115.69	115.69	115.69	115.69	0.0006	524	109.26	109.26	109.3	109.26	0.0012
528	116.99	116.99	116.99	116.99	0.0006	528	110.34	110.34	110.3	110.34	0.0006
532	118.22	118.22	118.22	118.22	0.0006	532	111.37	111.38	111.4	111.37	0.0012
536	119.44	119.44	119.44	119.44	0.0012	536	112.4	112.39	112.4	112.39	0.001
540	120.73	120.73	120.73	120.73	0.0006	540	113.52	113.52	113.5	113.52	0.0012
544	121.83	121.83	121.83	121.83	0.0006	544	114.48	114.48	114.5	114.48	0.0006
548	122.88	122.89	122.88	122.88	0.0006	548	115.39	115.39	115.4	115.39	0.0006
552	123.91	123.91	123.91	123.91	0.001	552	116.33	116.33	116.3	116.33	0.001
556	124.91	124.91	124.91	124.91	0.001	556	117.23	117.23	117.2	117.23	0.0006
560	125.81	125.81	125.81	125.81	0.001	560	118.02	118.02	118	118.02	0.0006
564	126.63	126.63	126.63	126.63	0.0006	564	118.78	118.78	118.8	118.78	0.0006
568	127.62	127.62	127.62	127.62	0.0006	568	119.67	119.67	119.7	119.67	0.0006
572	128.13	128.13	128.13	128.13	0.0006	572	120.2	120.2	120.2	120.2	0.001
576	128.69	128.69	128.69	128.69	0.0006	576	120.78	120.78	120.8	120.78	0.0006
580	129.06	129.06	129.05	129.05	0.0006	580	121.17	121.17	121.2	121.17	0.001
584	129.3	129.3	129.3	129.3	0.0006	584	121.44	121.43	121.4	121.43	0.0006
588	129.32	129.33	129.32	129.32	0.0006	588	121.55	121.55	121.5	121.55	0.0006
592	129.21	129.21	129.21	129.21	0.001	592	121.57	121.57	121.6	121.57	0.0006
596	129.06	129.06	129.07	129.06	0.0006	596	121.61	121.6	121.6	121.6	0.0006
600	128.86	128.86	128.86	128.86	0.0006	600	121.54	121.54	121.5	121.54	0.0006

Lanjutan lampiran-2

604	128.54	128.55	128.54	128.54	0.0006	604	121.4	121.4	121.4	121.4	0.001
608	128.33	128.33	128.34	128.33	0.001	608	121.33	121.33	121.33	121.33	0.0006
612	128.23	128.23	128.23	128.23	0.0006	612	121.36	121.36	121.36	121.36	0.0006
616	128.09	128.08	128.09	128.08	0.0006	616	121.35	121.35	121.35	121.35	0.0006
620	128.04	128.03	128.03	128.03	0.0006	620	121.42	121.42	121.42	121.42	0.0006
624	127.88	127.88	127.88	127.88	0.001	624	121.42	121.42	121.42	121.42	0.0012
628	127.64	127.64	127.64	127.64	0.0006	628	121.3	121.3	121.3	121.3	0.0006
632	127.2	127.2	127.2	127.2	0.0006	632	121.04	121.04	121.04	121.04	0.001
636	126.82	126.82	126.82	126.82	0.0006	636	120.8	120.8	120.8	120.8	0.0006
640	126.37	126.37	126.37	126.37	0.001	640	120.53	120.53	120.53	120.53	0.0006
644	125.82	125.82	125.82	125.82	0.0006	644	120.19	120.19	120.19	120.19	0.0006
648	125.38	125.39	125.38	125.38	0.001	648	119.94	119.94	119.94	119.94	0.0006
652	127.98	124.98	124.98	125.98	1.7318	652	119.64	119.64	119.64	119.64	0.001
656	124.53	124.53	124.53	124.53	0.0012	656	119.31	119.31	119.31	119.31	0.0006
660	124.05	124.05	124.05	124.05	0.0006	660	118.92	118.92	118.92	118.92	0.0006
664	123.52	123.52	123.52	123.52	0	664	118.52	118.52	118.52	118.52	0.0006
668	122.83	122.83	122.83	122.83	0.0006	668	118.02	118.02	118.02	118.02	0.001
672	121.92	121.92	121.92	121.92	0.001	672	117.28	117.28	117.28	117.28	0.0006
676	120.86	120.86	120.86	120.86	0.0006	676	116.45	116.45	116.45	116.45	0.0006
680	119.52	119.51	119.51	119.51	0.001	680	115.37	115.37	115.37	115.37	0.0006
684	118.09	118.09	118.09	118.09	0.0006	684	114.22	114.22	114.22	114.22	0.0006
688	116.55	116.55	116.55	116.55	0.001	688	112.98	112.98	112.98	112.98	0.0006
692	114.93	114.93	114.93	114.93	0.0006	692	111.64	111.64	111.64	111.64	0.0006
696	113.37	113.37	113.36	113.37	0.001	696	110.34	110.34	110.34	110.34	0.0006
700	111.77	111.77	111.77	111.77	0.0006	700	109.02	109.02	109.02	109.02	0.0006



Lampiran-4. Data Kalibrasi Metode Reagen Larutan dan Metode Reagen Kering

A. Data Kalibrasi Metode Larutan

[C] ppm	A			Rata-rata	Stdev
	U1	U2	U3		
0	0.048	0.049	0.048	0.048333	0.000577
1.5	0.353	0.353	0.352	0.352667	0.000577
2	0.49	0.492	0.49	0.490667	0.001155
2.5	0.613	0.612	0.612	0.612333	0.000577
3	0.709	0.708	0.709	0.708667	0.000577
3.5	0.82	0.821	0.82	0.820333	0.000577
4	0.841	0.841	0.84	0.840667	0.000577
4.5	0.955	0.956	0.956	0.955667	0.000577
5	1.185	1.185	1.183	1.184333	0.001155
5.5	1.35	1.34	1.35	1.346667	0.005774
6	1.512	1.51	1.512	1.511333	0.001155

B. Data Kalibrasi Metode Kering

[C] ppm	A			Rata-rata	Stdev
	U1	U2	U3		
0	0	0	0	0	0
1.5	0.015995	0.01587	0.016025	0.015963	8.21E-05
2	0.018345	0.018334	0.018469	0.018382	7.49E-05
2.5	0.02388	0.023955	0.02383	0.023888	6.29E-05
3	0.025564	0.02551	0.02538	0.025485	9.46E-05
3.5	0.026883	0.026845	0.026887	0.026872	2.31E-05
4	0.02749	0.02756	0.027489	0.027513	4.12E-05
4.5	0.032309	0.032253	0.028134	0.030898	0.002394
5	0.031755	0.031665	0.031753	0.031724	5.13E-05
5.5	0.035717	0.035203	0.03528	0.0354	0.000277
6	0.03702	0.036334	0.036337	0.036563	0.000395

Lampiran - 5. Data Intensitas waktu respon metode kering

Waktu (menit)	I			Rata-rata
	U1	U2	U3	
3	121.3005	119.0219	119.8652	120.0625
4	120.7582	122.7234	120.0691	121.1836
5	120.617	122.1791	119.2219	120.6727
6	120.2378	121.4338	119.5712	120.4143
7	119.9632	121.393	119.3045	120.2202
8	119.4457	121.0686	119.3403	119.9515
9	119.3055	120.7344	119.3269	119.7889
10	118.7294	120.4786	119.3224	119.5101
11	118.4289	120.0438	119.2383	119.237
12	117.799	119.7472	118.7607	118.769
13	117.6428	119.5015	119.1761	118.7735
14	117.3154	119.3045	118.9502	118.5234
15	117.1741	119.5154	118.8671	118.5189
16	116.6866	119.1592	118.7696	118.2051
17	116.6229	118.6657	119.0965	118.1284
18	116.6099	118.6696	119.0189	118.0995

Lampiran-3. Data absorbansi pH untuk penentuan pH optimum

A. Data absorbansi untuk Metode Reagen Larutan

pH	A			Rata-rata	Stdev
	U1	U2	U3		
3	0.285	0.286	0.2855	0.2855	0.0005
4	0.202	0.203	0.2025	0.2025	0.0005
5	0.319	0.318	0.3185	0.3185	0.0005
6	0.436	0.436	0.436	0.436	0
7	0.722	0.72	0.721	0.721	0.001
8	1.009	1.008	1.0085	1.0085	0.0005
9	0.929	0.926	0.9275	0.9275	0.0015

B. Data Intensitas untuk Metode Reagen Kering

pH	I			rata-rata	Stdev
	U 1	U 2	U3		
3	102.14	102.15	102.13	102.14	0.01
4	101.77	101.72	101.73	101.74	0.026458
5	102.07	102.05	102.06	102.06	0.01
6	103.08	103.08	103.07	103.0767	0.005774
7	102.09	102.09	102.09	102.09	2.34E-06
8	100.59	100.59	100.6	100.5933	0.005774
9	99.28	99.26	99.25	99.26333	0.015275

Lampiran -6. Perhitungan Limit Deteksi (Y LOD)

1. Metode Reagen Larutan PAR

x_i	y_i	\hat{y}_i	$(y_i - \hat{y}_i)^2$
0	0,0483	0,0051	$1,869 \cdot 10^{-3}$
1,5	0,3527	0,3577	$2,584 \cdot 10^{-5}$
2	0,4907	0,4753	$2,361 \cdot 10^{-4}$
2,5	0,6123	0,5928	$3,796 \cdot 10^{-4}$
3	0,7087	0,7104	$3,003 \cdot 10^{-6}$
3,5	0,8203	0,8279	$5,802 \cdot 10^{-5}$
4	0,8407	0,9455	0,0109
4,5	0,9557	1,0630	0,0115
5	1,1843	1,1806	$1,393 \cdot 10^{-5}$
5,5	1,3467	1,2981	$2,354 \cdot 10^{-3}$
6	1,5113	1,4157	$9,146 \cdot 10^{-3}$

Diketahui data yang diperoleh dari penelitian :

$$S_B (S_{y/x}) : 0,0638$$

$$Y_B (\text{intersep persamaan garis kurva kalibrasi}) : 0,0051$$

$$\begin{aligned} Y_{(LOD)} &= Y_B + 3 S_B \\ &= 0,0051 + 3 (0,0638) \\ &= 0,1985 \end{aligned}$$

$Y_{(LOD)}$ adalah absorbansi (A) maka untuk mendapatkan konsentrasi (C) harga $Y_{(LOD)}$ dapat dimasukkan ke persamaan kurva kalibrasi sehingga diperoleh persamaan dalam menentukan nilai limit deteksi (LOD) :

$$y = mx + c \quad (y = A)$$

$$x = \frac{A - c}{m}$$

Keterangan :

y = absorbansi LOD

m = slope kurva kalibrasi

x = konsentrasi

c = konstanta

Untuk range konsentrasi 0 – 6 ppm

$$y = 0,2351x + 0.0051$$

$$x = \frac{A - 0,0051}{0,2351}$$

$$x = \frac{0,1985 - 0,0051}{0,2351}$$

$$x = 0,82 \text{ ppm}$$

Jadi limit deteksi pada daerah konsentrasi 0-6 ppm adalah sebesar 0,82 ppm

2. Metode Reagen Kering

x_i	y_i	\hat{y}_i	$(y_i - \hat{y}_i)^2$
0	0	0,0061	$3,721 \cdot 10^{-5}$
1,5	0,0159	0,0144	$2,602 \cdot 10^{-6}$
2	0,1838	0,0171	$1,644 \cdot 10^{-6}$
2,5	0,0238	0,0154	$7,289 \cdot 10^{-5}$
3	0,0255	0,0226	$8,323 \cdot 10^{-6}$
3,5	0,0269	0,0254	$2,316 \cdot 10^{-6}$
4	0,0275	0,0281	$3,446 \cdot 10^{-7}$
4,5	0,0309	0,0308	$2,304 \cdot 10^{-9}$
5	0,0317	0,0336	$3,519 \cdot 10^{-6}$
5,5	0,0354	0,0364	$9,025 \cdot 10^{-7}$
6	0,0366	0,0391	$6,436 \cdot 10^{-6}$

Diketahui data yang diperoleh dari penelitian :

$$S_B (S_{y/x}) : 3,89 \cdot 10^{-3}$$

$$Y_B (\text{Intersep persamaan kurva kalibrasi}) : 0.0061$$

$$\begin{aligned} Y_{(LOD)} &= Y_B + 3 S_B \\ &= 0,0061 + 3 (3,89 \cdot 10^{-3}) \\ &= 0,01775 \end{aligned}$$

Untuk range konsentrasi 0 – 6 ppm

$$y = 0,0055x + 0,0061$$

$$x = \frac{A - 0,0061}{0,0055}$$

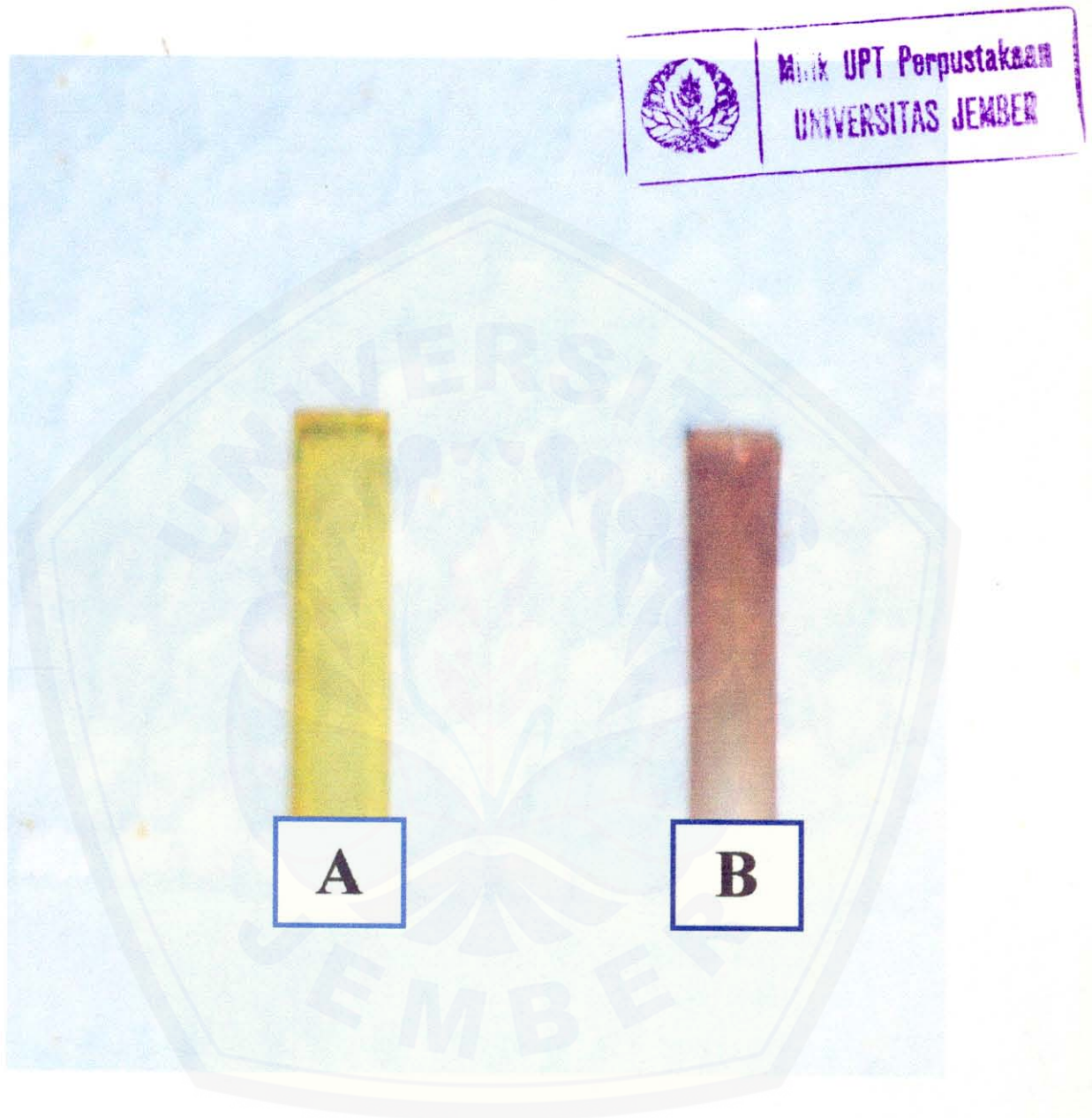
$$x = \frac{0.01775 - 0,0061}{0,0055}$$

$$x = 2,12 \text{ ppm}$$

Jadi limit deteksi pada daerah konsentrasi 0-6 ppm adalah sebesar 2,12 ppm



Lampiran-7. Gambar Membran Sol-Gel PAR

**Keterangan :**

- A. Membran Sol-gel PAR Sebelum Bereaksi dengan Ion $Pb(II)$
- B. Membran Sol-gel PAR Setelah Bereaksi dengan Ion $Pb(II)$