

PENGEMBANGAN SENSOR OPTIK
PRAKTIS UNTUK PENGUKURAN ION Hg(II)
DALAM AIR BERBASIS PIPA KAPILER

SKRIPSI



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



Ases	Hadiah	Klass
Pembelian		341.372.3
Terima	: Tgl, 28 FEB 2003	BUD
No. Induk		P
		C.1

Oleh

Hendri Budianto

NIM. 981810301105

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS JEMBER
2003

MOTTO

Orang yang melewati satu hari dalam hidupnya tanpa suatu fardu yang ia kerjakan atau ilmu yang ia dapatkan, maka sesungguhnya ia telah durhaka kepada dirinya sendiri (Yusuf Al-Qardhawi).

Yang disebut orang besar adalah mereka yang bisa menggunakan otak orang lain untuk menyelesaikan pekerjaannya (Donn Pitt).

Hidup adalah soal keberanian, menghadapi tanda tanya. Tanpa kita bisa mengerti, tanpa bisa menawar. Terimalah dan hadapilah (Soe Hock-gie)

Persembahan

Kupersembahkan Karyaku Ini Untuk;

- **Ayah dan ibuku** tercinta yang telah bersusah payah mendidik dan membesarkani aku.
- Kedua kakakku, **Didin dan Wawan** yang telah mensupport aku untuk segera menyelesaikan studiku.
- Sobatku **Dayat**, terimakasih atas dukungan dan kerjasamanya selama kuliah maupun saat penelitian.
- Teman-teman seperjuanganku **Ewa, Jacky dan Nafril**, mudah-mudahan sepak terjang kita mendapatkan generasi penerus.
- **Asa** yang selalu menanyakan kapan skripsiku ini selesai, semoga kamu bisa lulus lebih cepat daripada aku.
- **Amien dan Rian**, Diskusi dengan kalian sangat menyenangkan, semoga kalian tidak melupakan itu.
- Seluruh teman-temanku angkatan "98" spesial yang ada di **Sensor Group (Dien, Ross, Neny, Yanti, Remi, Trie, Tanti, Ika)** semoga kalian dapat menerapkan ilmu kalian.

DEKLARASI

Skripsi ini berisi hasil penelitian yang dilakukan mulai bulan Maret sampai dengan Desember 2002 di Laboratorium Kimia Analitik Jurusan Kimia FMIPA Universitas Jember. Bersama ini saya menyatakan bahwa isi skripsi ini adalah hasil penelitian saya sendiri kecuali jika disebutkan sumbernya. Skripsi ini belum pernah diajukan pada institusi lain.

Jember, Pebruari 2003

Hendri Budianto

ABSTRAK

Pengembangan Sensor Optik Praktis Untuk Pengukuran Ion Hg(II) dalam Air Berbasis Pipa Kapiler, Hendri Budianto, 981810301105, Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Jember.

Sebuah sensor yang selektif terhadap ion Hg^{2+} dalam sampel air telah dikembangkan dalam penelitian ini. Sensor ini dibuat dengan memasukkan reagen Zn-ditizonat yang telah diimobilisasikan pada suatu polimer ke dalam pipa kapiler. Polimer yang digunakan adalah polimer silika dan resin XAD-series yaitu XAD-4 atau XAD-7. Polimer silika disiapkan dari TEOS sebagai *prekursor* dengan menggunakan teknik sol-gel. Proses imobilisasi pada resin XAD-4 dan XAD-7 dilakukan dengan teknik adsorpsi. Sensor optik kapiler ini bekerja berdasarkan gaya kapilaritas, dimana ketika sensor ini dicelupkan dalam sebuah sampel cair maka sampel akan berdifusi naik dalam pipa kapiler. Ion Hg^{2+} yang ada dalam sampel akan menggantikan Zn^{2+} untuk berikatan dengan ditizone membentuk kompleks yang berwarna kuning. Konsentrasi ion Hg^{2+} dapat ditentukan dengan mengukur ketinggian perubahan warna yang terjadi. Sensor optik kapiler ini bekerja optimum pada kondisi pH 3 dan pada konsentrasi reagen Zn-ditizone yang diimobilisasikan sebesar 0,005%. Karakteristik sensor optik kapiler ini adalah mempunyai range konsentrasi sebesar 1-50 ppm. Limit deteksi yang mampu dibaca adalah sebesar 1 ppm. Sensor optik kapiler ini mempunyai selektivitas yang cukup tinggi terhadap ion Hg^{2+} , dimana sensor optik kapiler tidak memberikan sinyal ketika digunakan untuk mengukur ion logam lainnya. Sensor optik kapiler mulai terganggu pada pengukuran campuran ion Hg^{2+} dengan ion logam lain dalam perbandingan 1:10, dengan gangguan terbesar berturut turun adalah Ag^+ , Pb^{2+} , Fe^{2+} , dan Cr^{3+} .

Kata Kunci : Sensor Kapiler, Sol-Gel, Imobilisasi, Zn-ditizonat, Adsorpsi.

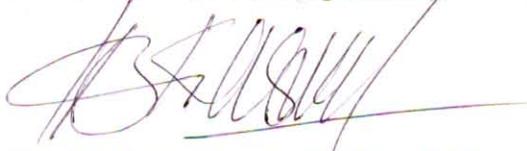
HALAMAN PENGESAHAN

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

Hari : KAMIS
Tanggal : 27 FEB 2003
Tempat : Ruang Sidang Jurusan Kimia

Tim Penguji

Ketua (Dosen Pembimbing Utama)



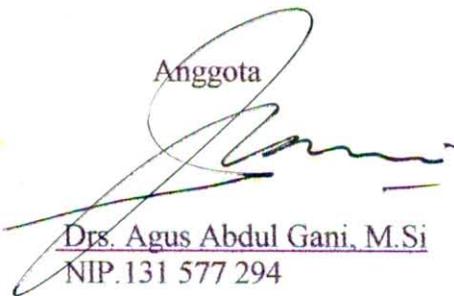
Drs. Bambang Kuswandi, MSc, Ph.D
NIP. 132 085 972

Sekretaris (Dosen Pembimbing Anggota)



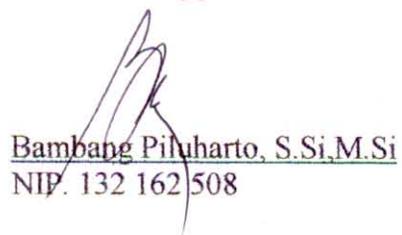
Asnawati S.Si, M.Si
NIP. 132 240 146

Anggota



Drs. Agus Abdul Gani, M.Si
NIP.131 577 294

Anggota



Bambang Piluharto, S.Si, M.Si
NIP. 132 162 508

Mengetahui
Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam




Ir. Sumadi, MS
NIP. 130 368 784

KATA PENGANTAR

Puji 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. 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 Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam.
3. Dinas Pendidikan Tinggi (DIKTI) yang telah membiayai penelitian ini melalui Progam Kreativitas Mahasiswa (PKM) 2002.
4. Drs. Bambang Kuswandi MSc, Ph.D selaku Dosen Pembimbing Utama, atas ide, bimbingan, motivasi dan sarannya.
5. Asnawati, S.Si, M.Si selaku Dosen Pembimbing Anggota, atas dorongan, bimbingan dan sarannya.
6. Drs A.A.Gani, M.Si dan Bambang Piluharto, M.Si selaku penguji atas segala kritik dan sarannya.
7. Ketua Laboratorium Kimia Analitik Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam.
8. Seluruh Staf Pengajar dan Administrasi Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Jember.
9. Seluruh Keluargaku tercinta yang telah sepenuh hati memberikan dukungan moril maupun material.
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, Pebruari 2003.

Penulis -

DAFTAR ISI

	Halaman
Halaman Judul	i
Halaman Motto	ii
Halaman Persembahan	iii
Halaman Deklarasi	iv
Halaman Abstrak	v
Halaman Pengesahan	vi
Kata Pengantar	vii
Daftar Isi	viii
Daftar Gambar	xi
Daftar Tabel	xii
Daftar Lampiran	xiii
I. PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan masalah	3
1.3 Tujuan Penelitian	3
1.4 Manfaat Penelitian	3
II. TINJAUAN PUSTAKA	4
2.1 Pencemaran Logam Berat	4
2.2 Merkuri	4
2.3 Analisis Kimia Ion Hg ²⁺	5
2.4 Sensor Optik.....	6
2.5 Reagen Spektrofotometri.....	9
2.5.1 Ditizone.....	10
2.5.2 Seng Ditizonat	12
2.6 Imobilisasi Reagen.....	13

2.6.1 Adsorpsi	13
2.6.2 Entrapmen.....	16
2.6.3 Ikatan Kovalen.....	16
2.6.4 Teknik Sol-gel	16
2.7 Sensor Optik kapiler.....	18
III. METODE PENELITIAN	20
3.1 Waktu dan Tempat Pelaksanaan	20
3.2 Rancangan Penelitian.....	20
3.2.1 Diagram Alir Penelitian	20
3.2.2 Rancangan Eksperimen.....	21
3.3 Desain Sensor	22
3.4 Alat dan Bahan.....	23
3.4.1 Alat	23
3.4.2 Bahan	23
3.5 Prosedur Kerja.....	23
3.5.1 Preparasi Bahan	23
3.5.1.1 Preparasi larutan Standar HgCl ₂	23
3.5.1.2 Preparasi larutan ZnSO ₄	23
3.5.1.3 Preparasi larutan Zn-ditizonat	23
3.5.1.4 Preparasi Larutan Buffer	23
3.5.2 Proses Imobilisasi	24
3.5.2.1 Teknik Sol-gel	24
3.5.2.2 Teknik Adsorpsi	24
3.5.3 Pengisian pada Pipa Kapiler	24
3.5.4 Parameter Yang ditentukan.....	24
3.5.4.1 Penentuan pH Optimum	24
3.5.4.2 Penentuan Konsentrasi Reagen Optimum.....	24
3.5.4.3 Pembuatan Kurva Kalibrasi.....	25
3.5.5 Karakteristik Sensor Optik Praktis	25
3.5.5.1 Linier Range	25

3.5.5.2 Limit Deteksi	26
3.5.5.3 Studi Interferen.....	26
3.5.5.4 Reprodsibel.....	25
IV. HASIL DAN PEMBAHASAN	27
4.1 Sensor Kapiler	27
4.2 Proses imobilisasi.....	29
4.3 Optimasi Parameter.....	31
4.3.1 pH optimum	31
4.3.2 Pengaruh konsentrasi Zn-ditizonat	33
4.4 Karakteristik Sensor	34
4.4.1 Linier Range	34
4.4.2 Limit Deteksi	36
4.4.3 Interferensi.....	37
V. KESIMPULAN DAN SARAN	39
5.1 Kesimpulan	39
5.2 Saran	39
DAFTAR PUSTAKA	40
LAMPIRAN	42

DAFTAR GAMBAR

	Halaman
Gambar-1. Struktur Ditzone	11
Gambar-2. Struktur Komplek Zn-Ditizonat	11
Gambar-3. Struktur XAD-4	15
Gambar-4. Struktur XAD-7	15
Gambar-5. Reaksi Hidrolisis pada TEOS.....	17
Gambar-6. Reaksi Kondensasi	18
Gambar-7. Gaya-gaya Pada Kapiler	19
Gambar-8. Desain Sensor Kapiler.....	22
Gambar-9. Foto Sensor Kapiler.....	27
Gambar-10. Kurva Perbandingan Respon XAD-4 dan XAD-7.....	30
Gambar-11. Kurva Respon Sensor Terhadap ion Hg^{2+} pada berbagai variasi pH.....	31
Gambar-12. Kurva respon Sensor terhadap Waktu.....	32
Gambar-13. Kurva Kalibrasi Pengukuran Ion Hg^{2+} (0-100)	34
Gambar-14. Kurva Kalibrasi Pengukuran Ion Hg^{2+} (0-50)	35
Gambar-15. Perbedaan Tinggi Perubahan Warna Sensor Kapiler	36

DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel-1. Perbandingan Sifat XAD-4 dan XAD-7.....	14
Tabel-2. Interferensi Ion-ion logam Lain Terhadap ion Hg^{2+}	38

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1 Data Sensor Kalibrasi Sensor XAD-4/Zn-Ditizonat 0,01 % Terhadap Ion Hg (II).....	42
Lampiran 2 Kurva kalibrasi Sensor (XAD-4/Zn-ditizone 0,01%) Terhadap ion Hg(II)	44
Lampiran 3 Data Kalibrasi Sensor dengan XAD-4/Zn-ditizonat 0,005% Terhadap Ion Hg(II).....	45
Lampiran 4 Kurva kalibrasi Sensor (XAD-4/Zn-ditizone 0,005%) Terhadap Ion Hg (II).....	47
Lampiran 5 Data Kalibrasi Sensor (XAD-4/Zn-ditizone 0,001%) Terhadap Ion Hg (II).....	48
Lampiran 6 Kurva kalibrasi Sensor (XAD-4/Zn-ditizone 0,001%) Terhadap Ion Hg (II).....	50
Lampiran 7 Data Kalibrasi Sensor (XAD-7/Zn-ditizone 0,005%) Terhadap Ion Hg (II).....	51
Lampiran 8 Kurva kalibrasi Sensor (XAD-7/Zn-ditizone 0,005%) Terhadap Ion Hg (II).....	53
Lampiran 9 Data pengamatan Proses imobilisasi sol-gel.....	54
Lampiran 10 Uji t pada nilai R Kurva kalibrasi	55
Lampiran 11 Perhitungan LOD	57



1.1. Latar Belakang

Logam berat merupakan salah satu bahan yang banyak mencemari lingkungan perairan. Pencemaran logam berat ini lebih banyak disebabkan oleh aktivitas manusia, baik itu dari aktivitas pertanian, industri, dan pertambangan. Logam berat di alam biasa dalam bentuk ion logamnya. Logam berat merupakan semua logam yang mempunyai massa jenis ≥ 5 g/mL, yang apabila masuk dalam tubuh dalam jumlah yang berlebihan akan menimbulkan pengaruh-pengaruh buruk pada fungsi fisiologis tubuh (Palar, 1994).

Merkuri merupakan salah satu logam berat yang mempunyai efek toksisitas yang paling tinggi. Logam merkuri dalam lingkungan perairan biasanya dalam bentuk senyawa CH_3HgCl , $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgCl}$ dan HgCl_2 . Senyawa-senyawa tersebut merupakan senyawa toksik yang terbanyak mencemari lingkungan, seperti yang terjadi pada teluk Minamata di Jepang pada tahun 1950-an dan di teluk Jakarta tahun 1970 (Palar, 1994).

Pengukuran ion logam merkuri dapat dilakukan dengan optode kapiler yang merupakan suatu sensor kimia berbasis serat optik. Sensor ini tersusun atas pipa kapiler dengan lapisan bagian dalamnya dilapisi dengan indikator/reagen yang diimmobilisasikan pada suatu polimer tertentu untuk membentuk suatu lapisan film tipis. Sampel cair yang mengandung ion Hg^{2+} dapat dilewatkan pada pipa kapiler, maka akan terbentuk suatu kompleks antara reagen yang diimmobilisasikan dengan ion Hg^{2+} yang akan menunjukkan perubahan warna. Langkah selanjutnya dapat dilakukan pengukuran dengan menggunakan spektrofotometer (Kuswandi, 1999).

Seperti halnya sensor kimia berbasis serat optik lainnya optode kapiler ini mempunyai beberapa kelemahan. Sensor kimia ini membutuhkan waktu respon yang relatif lama, karena harus ada transfer massa antara analit dengan materi sensor yang mengandung imobilisasi reagen. Gangguan dari serat optik sendiri dapat menyebabkan fluktuasi sumber sinar, hilangnya sinyal optik dalam konektor dan kopling, tertekuknya serat optik, serta adanya gangguan dari cahaya sekitar.

Kelemahan lainnya adalah dibutuhkan orang-orang yang cukup ahli dalam melakukan analisis, dikarenakan dalam penggunaan spektrofotometer harus dilakukan dengan penuh ketelitian (Kuswandi, 2001).

Kelemahan sensor optode kapiler tersebut, terutama yang berhubungan dengan metode spektrofotometrinya dapat dikurangi. Cara yang dilakukan adalah dengan dibuat suatu sensor yang relatif sederhana tanpa menggunakan spektrofotometer dalam analisisnya, sehingga mudah digunakan oleh semua orang.

Pada penelitian ini dibuat suatu sensor optik dengan menggunakan pipa kapiler untuk mendeteksi keberadaan ion Hg^{2+} . Sensor ini dibuat dengan cara mengisikan suatu campuran polimer dengan reagen pada bagian dalam dari pipa kapiler. Reagen yang digunakan adalah ditizone yang sensitif terhadap ion Hg^{2+} . Reagen ini diimobilisasikan dalam tetra etoksi orto silikat (TEOS) dengan menggunakan teknik sol-gel atau dalam amberlit XAD-4 dan XAD-7 dengan teknik adsorpsi. Ditizone (H_2Dz) merupakan senyawa yang tidak stabil terhadap adanya cahaya, maka reagen ini perlu dikomplekkan dahulu dengan ion logam lain, yang dalam penelitian ini digunakan ion Zn^{2+} (Kuswandi *et.al.*, 1997). Analisis kandungan ion Hg^{2+} dalam sampel cair dapat dilakukan dengan cara melewatkan sampel dalam pipa kapiler yang diisi dengan Zn-ditizonat dalam TEOS dan XAD-4. Cairan sampel akan berdifusi naik pada pipa kapiler sehingga ion Hg^{2+} akan menggantikan Zn^{2+} membentuk kompleks $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ yang berwarna kuning. Konsentrasi ion Hg^{2+} akan sebanding dengan tingginya warna kuning yang terbentuk. Berdasarkan hubungan tersebut, maka tidak diperlukan spektrofotometer untuk menentukan konsentrasi dari ion Hg^{2+} , sehingga sensor ini dapat digunakan oleh semua orang.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan uraian pada latar belakang di atas, maka beberapa permasalahan yang mendasari penelitian ini adalah :

- 1) dapatkah pipa kapiler yang di isi dengan Zn-ditizonat dalam suatu polimer digunakan sebagai sensor optik untuk deteksi ion Hg^{2+} dalam air ?,
- 2) teknik immobilisasi dan jenis matrik pendukung manakah yang paling sesuai untuk Zn-ditizonat sebagai sensor ion Hg^{2+} ?,
- 3) berapakah parameter optimal yang meliputi pH dan konsentrasi Zn-ditizonat terhadap kerja dari sensor optik kapiler ?,
- 4) bagaimanakah karakteristik (limit deteksi , linier range, dan interferensi) sensor optik kapiler terhadap ion Hg^{2+} ?

1.3 Tujuan Penelitian

Selaras dengan rumusan masalah yang telah disebutkan diatas, maka tujuan penelitian ini adalah:

- 1) memanfaatkan pipa kapiler yang di isi dengan Zn-ditizonat dalam suatu polimer sebagai sensor optik praktis untuk mendeteksi ion Hg^{2+} dalam air,
- 2) mempelajari teknik immobilisasi reagen Zn-ditizonat pada beberapa jenis matrik pendukung dengan teknik sol-gel dan adsorpsi
- 3) menentukan nilai parameter optimum yang meliputi pH dan konsentrasi reagen,
- 4) menentukan limit deteksi, linier range serta studi interferensi dari sensor optik kapiler pada pengukuran ion Hg^{2+} .

1.4. Manfaat Penelitian

Dengan penelitian ini diharapkan:

- 1) didapat sebuah sensor kimia sederhana yang berbasis pada sifat optik yang praktis dan mudah digunakan oleh semua orang, tetapi memiliki selektivitas yang cukup baik terhadap ion Hg^{2+} ,
- 2) dapat mendeteksi keberadaan ion Hg^{2+} yang ada di lingkungan perairan secara cepat dan praktis.

II. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Pencemaran Logam Berat

Logam berat merupakan salah satu jenis polutan yang ada di lingkungan, baik itu pada lingkungan perairan maupun di tanah. Logam berat adalah semua jenis logam yang mempunyai berat jenis 5 kali lebih besar daripada berat jenis air. Logam ini merupakan logam yang mempunyai kriteria yang sama dengan logam lain, hanya saja apabila masuk dalam tubuh makhluk hidup akan memberikan efek yang beda dengan logam biasa. Jika masuk ke dalam tubuh dalam jumlah yang berlebihan dapat memberikan pengaruh yang buruk terhadap fungsi fisiologis tubuh.

Keberadaan logam-logam berat di alam biasanya dalam bentuk ion-ionnya, dimana logam-logam tersebut biasanya membentuk suatu kompleks dengan senyawa-senyawa organik dalam bentuk senyawa organologam. Keberadaan logam berat dalam lingkungan perairan dapat berasal dari sumber-sumber alamiah maupun berasal dari aktivitas manusia (Palar, 1994).

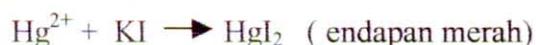
2.2. Merkuri

Merkuri (Hg) merupakan salah satu dari sekian banyak logam berat di alam. Logam ini mempunyai nama kimia hydrogyrum yang berarti perak cair, dengan nomor atom 80 dan nomor massa 200,59. Logam ini mempunyai penyebaran yang sangat meluas karena banyak digunakan dalam industri dan pertanian. Dunia industri juga sering menggunakan logam merkuri ini yang biasa dalam bentuk fenil merkuri dan merkuri anorganik seperti HgS dan HgO. Logam ini dalam aktivitas pertanian biasa berupa $\text{CH}_3\text{-Hg-NHCN-HNCN}$ (metil merkuri disiano amina) dan $\text{CH}_3\text{-Hg-CN}$ (metil merkuri sianida) yang merupakan senyawa-senyawa yang digunakan untuk pestisida. Logam merkuri dalam lingkungan perairan biasa dalam bentuk ion Hg^{2+} . Ion logam ini berikatan dengan senyawa-senyawa organik membentuk senyawa organologam seperti CH_3HgCl , $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgCl}$, dan garam-garam anorganik seperti HgCl_2 dan HgO yang merupakan senyawa-senyawa toksik yang terbanyak meracuni makhluk hidup (Palar, 1994).

Ion logam merkuri mempunyai sifat toksisitas yang sangat tinggi. Ion logam ini dapat menyebabkan kerusakan selaput dinding (membran) sel dan menghalangi kinerja dari enzim. Hal ini disebabkan karena logam ini dapat membentuk ikatan yang kuat dengan gugus yang mengandung sulfur yang banyak terdapat pada enzim serta dinding sel. Kerusakan yang disebabkan oleh merkuri sifatnya adalah permanen, sehingga keberadaan logam ini dalam lingkungan perairan yang diperbolehkan sangatlah kecil. Ambang batas yang diperkenankan oleh WHO hanyalah 0,0001 ppm dan oleh FDA adalah 0,005 ppm (Fardiaz, 1992).

2.3. Analisis Kimia ion Hg^{2+}

Deteksi keberadaan merkuri dapat dilakukan dengan berbagai cara, baik dengan cara klasik maupun modern. Analisis cara klasik biasanya menggunakan bahan-bahan kimia tertentu yang direaksikan dengan analit (dalam hal ini adalah merkuri) yang akan memberikan reaksi yang khas. Analisis kualitatif untuk menentukan keberadaan ion logam Hg^{2+} bisa menggunakan KI yang akan memberikan endapan merah atau dapat menggunakan $SnCl_2$ dan anilin, yang akan membentuk endapan putih yang selanjutnya berubah menjadi hitam (logam Hg).



Atau:



Cara analisis secara klasik ini hampir seluruhnya didasarkan pada sifat-sifat kimia suatu materi (Harjadi, 1990). Analisis secara kuantitatif dapat dilakukan dengan metode titrimetri. Merkuri dapat diekstrak dalam benzena dan selanjutnya dititrasi dengan menggunakan ditizone. Metode lainnya yang dapat digunakan adalah metode kromatografi, yang meliputi kromatografi lapis tipis dan kromatografi gas-cair (Bachhawar, 1986).

Seiring perkembangan ilmu pengetahuan dan teknologi yang menghasilkan alat-alat penelitian, ditemukan sifat-sifat fisik baru yang dapat diamati dengan menggunakan alat-alat penelitian tersebut. Perkembangan ini

membuka kemungkinan-kemungkinan baru untuk analisis kimia. Salah satu metode analisis modern yang sering dipergunakan adalah metode spektroskopi. Perkembangan metode ini dimulai dengan penelitian dari Bunsen dan Kirchhoff pada tahun 1859 yaitu tentang spektrum emisi suatu unsur, dimana setiap unsur mempunyai spektrum-spektrum emisi garis yang khas dan spesifik, yang berbeda dari spektrum unsur-unsur lain (Harjadi, 1990).

Berkat pengertian tentang spektrum garis-garis spesifik itulah, maka suatu bahan dapat dianalisis berdasarkan spektrumnya. Metode spektroskopi ini berkembang pesat dalam dunia analisis dikarenakan proses analisisnya yang cepat dan dapat digunakan untuk analisis kualitatif dan kuantitatif, tidak diperlukan bermacam-macam pereaksi, dan sangat sensitif. Metode spektroskopi yang paling sering digunakan untuk menganalisis kadar Hg^{2+} dalam suatu sampel adalah metode spektroskopi serapan atom atau spektrofotometri UV-Vis.

Metode lain yang biasa digunakan dalam melakukan analisis kimia adalah metode elektrokimia. Metode ini didasarkan pada sifat-sifat listrik dari suatu larutan. Bila pada suatu larutan elektrolit dicelupkan 2 buah elektrode, kemudian dihubungkan dengan rangkaian listrik luar dari arus searah, maka arus akan mengalir ke luar. Besarnya arus yang ditimbulkan ini akan bergantung pada aktivitas ion yang akan ditetapkan. Analisis elektrokimia ini biasanya didasarkan pada reaksi oksidasi dan reduksi dari suatu senyawaan kimia (Underwood, 1999).

2.4. Sensor Optik

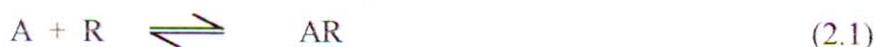
Seiring dengan berkembangnya zaman maka setiap analisis kimia harus mampu memberikan akuisisi data atas beragam komposisi kimia secara tepat, oleh karena itu perlu suatu pendekatan baru dalam metode analisis. Metode analisis untuk mendeteksi keberadaan suatu analit ini kemudian berkembang dengan istilah sensor kimia. Sensor kimia ini dapat dibagi menjadi dua macam yaitu sensor optik dan sensor elektrik.

Sensor dalam konteks penelitian ini dapat diartikan sebagai alat yang akan memberikan respon dengan kehadiran suatu ion logam berat, yaitu ion Hg^{2+} . Sensor optik yang bisa digunakan berupa spektroskopi absorpsi, fluoresensi, dan

reflektansi. Bentuk sensor yang lebih modern biasanya berupa peralatan gabungan spektrofotometer dengan alat yang mampu mentransmisikan panjang gelombang sampai cukup jauh seperti fiber optik. Sensor optik dalam bentuk yang paling sederhana dapat juga berbentuk *strip test* dan berbagai macam peralatan *disposable* (peralatan sekali pakai) lainnya (Kuswandi, 2000).

Secara umum untuk mendeteksi keberadaan logam berat dengan metode optis adalah pembentukan kompleks dari ion logam yang dianalisis dengan indikator/reagen spesifik yang telah diimobilisasikan terhadap materi sensor. Hasil reaksi tersebut dapat dianalisis dengan menggunakan berbagai teknik, baik dengan menggunakan spektrofotometer atau dengan menggunakan metode manual, yaitu pengamatan dengan mata telanjang (Kuswandi, 1999).

Komplek yang terbentuk antara analit (A) yang dalam hal ini adalah ion Hg^{2+} dan reagen (R) dapat dinyatakan dengan :



R atau AR di sini merupakan senyawa-senyawa berwarna yang dapat diamati melalui sifat-sifat optiknya. Reagen yang digunakan harus selektif dan mampu menghasilkan perubahan sinyal optik dengan keberadaan analit. Karena reaksi tersebut bersifat reversibel maka kompleks yang terjadi dalam reaksi tersebut dapat dinyatakan dalam tetapan kesetimbangan reaksi antara A dan R, yang dinyatakan:

$$K = \frac{[AR]}{[A][R]} \quad (2.2)$$

K = Konstanta kesetimbangan.

Jika reagen yang dikonsumsi selama reaksi adalah total dari konsentrasi awal (C_R) maka :

$$C_R = [AR] + [R] \quad (2.3)$$

Dari persamaan (2.2) dan (2.3), dapat dicari konsentrasi dari analit, yaitu :

$$[A] = \frac{1}{K} \left(\frac{C_R}{[R]} - 1 \right) \quad (2.4)$$

Jika sifat optik dari AR diukur kemudian konsentrasi analit dapat di hubungkan dengan konsentrasi AR :

$$\frac{1}{A} = K \left(\frac{C_R}{(AR)} - 1 \right) \quad (2.5)$$

Respon dari sensor juga sangat bergantung pada total dari reagen yang dipakai. Selanjutnya, beberapa variabel yang tidak terkontrol, berpengaruh pada konstanta kesetimbangan yang akan menjadi sumber kesalahan. Sebagai contoh untuk beberapa reaksi yang mencakup ion, varian dalam kekuatan ion akan berpengaruh terhadap harga K (Narayanaswamy, 1993).

Metode spektrofotometri didasarkan atas sifat optis suatu benda, yaitu bagaimana bahan tersebut merespon suatu sinar baik dengan absorpsi, transmitan, reflektan dan lain-lain. Metode spektrofotometri yang paling banyak digunakan untuk determinasi logam berat dalam suatu sampel terutama sampel cair, adalah spektrofotometer ultraviolet dan sinar tampak (UV-Vis), yaitu pada panjang gelombang 200-400 untuk UV dan 400-780 nm untuk tampak. Khusus spektrofotometri tampak dapat juga digunakan dengan metode kolorimetri atau dalam berbagai literatur lain disebut sebagai fotometri atau absorptiometri (Marczenko, 1986).

Spektrofotometer visible (tampak) digunakan untuk determinasi bahan-bahan yang mempunyai warna, dari warna merah sampai violet, sedangkan bahan yang tidak berwarna dapat dianalisis dengan menggunakan spektrofotometer ultraviolet. Prinsip kerja dari spektroskopi UV-Vis ini adalah berapa jumlah energi yang diserap untuk mengeksitasi elektron dari tingkat dasar (*ground state*) ke tingkat energi yang lebih tinggi (*excited state*), atau biasa disebut sebagai transisi elektronik. Transisi elektronik ini meliputi transisi elektron berikatan (*bonding*) dan elektron tak berikatan (*anti bonding*) (Marczenko, 1986).

Kesalahan yang biasa terjadi pada metode spektrofotometri adalah fluktuasi sinar, dikarenakan sering naik turunnya tegangan listrik yang digunakan, tidak bersihnya kuvet yang digunakan, serta kurang cermatnya pelaku analisis. Jika metode ini digunakan dalam sensor kimia berbasis serat optik, akan sering terjadi kehilangan sinyal optik (Kuswandi, 2001).

Analisis kimia sangat membutuhkan ketelitian, pengetahuan laboratorium yang cukup, serta ketrampilan dari pelaku analisa. Mengingat sangat rumitnya suatu analisa kimia maka perlu dikembangkan sistem analisa yang simpel dan praktis. Alternatif yang dapat dilakukan adalah dengan membuat suatu sensor

kimia yang praktis dan sederhana yang tidak membutuhkan berbagai macam instrumen. Sensor ini dapat berupa strip test maupun perlengkapan sekali pakai lainnya (*disposable tips*), yang merupakan perkembangan dari metode analisis klasik yang diilhami oleh metode-metode analisis modern. Peralatan-peralatan *disposable* semacam ini berkembang dari metode-metode optik yang dipakai dengan spektrofotometer, tetapi dalam pemakaiannya tidak lagi digunakan berbagai macam instrumen. Peralatan semacam ini mempunyai berbagai macam keunggulan antara lain :

- 1) pengukurannya sekali jalan
- 2) hanya membutuhkan sedikit operator sehingga interpretasi data yang dihasilkan bisa segera disimpulkan.
- 3) minimnya perawatan yang dikarenakan biasanya alat ini sekali pakai
- 4) murah (Kuswandi, 2000).

Tipe-tipe peralatan seperti ini menggunakan sistem transduser kimia yang mana biasanya mempunyai satu tahap reaksi (irreversibel) antara reagen (R) dan analit (A). Reaksi pada sensor-sensor irreversibel dapat dinyatakan sebagai:



Reaksi ini menghasilkan penyelesaian yang tidak bergantung pada konstanta kesetimbangan dan pengukuran jumlah total analit sangat bergantung pada transfer massa (Narayanaswamy, 1993).

2.5 Reagen Spektrofotometri

Secara umum penggunaan reagen-reagen kimia sering digunakan pada metode kolorimetri dan metode sensor praktis seperti strip tes sebagai indikator keberadaan logam berat. Reagen-reagen kimia yang dapat digunakan ini ada 2 macam yaitu reagen organik dan reagen anorganik. Seiring perkembangan zaman penggunaan reagen organik lebih meluas terutama pada metode kolorimetri (Marczenko, 1986).

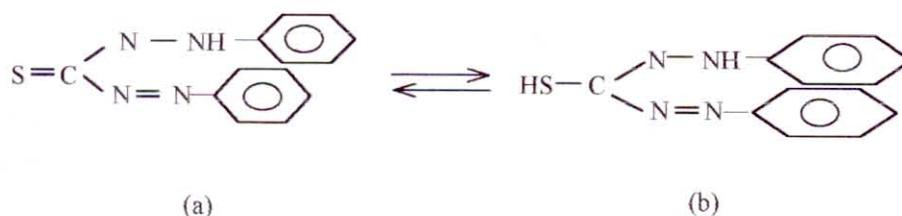
Dasar kerja dari reagen yang digunakan sebagai indikator keberadaan logam berat adalah mengkelat logam-logam membentuk suatu ikatan koordinasi dengan ion logam. Ikatan yang terjadi antara logam dengan reagen yang dalam hal

ini disebut dengan ligan (dari kata ligare yang berarti mengkelat) adalah ikatan kovalen. Ikatan kovalen terbentuk karena sepasang elektron dari ligan digunakan bersama-sama dengan ion logam untuk membentuk suatu ikatan kimia (Marczenko, 1986).

Teori ikatan kovalen menyatakan ikatan terbentuk karena kedua pihak masing-masing memberikan satu elektron sehingga terbentuk pasangan elektron. Berbeda dalam reaksi pembentukan kompleks, ion logam tidak memberikan elektron, karena sebagai ion positif tidak mempunyai elektron bebas untuk keperluan tersebut, maka kedua elektron disediakan oleh ligan. Ikatan kovalen semacam ini disebut dengan ikatan kovalen koordinasi. Ligan sebagai pemberi pasangan elektron disebut dengan donor, sedangkan ion pusat yang bersifat sebagai penerima pasangan elektron disebut dengan akseptor.

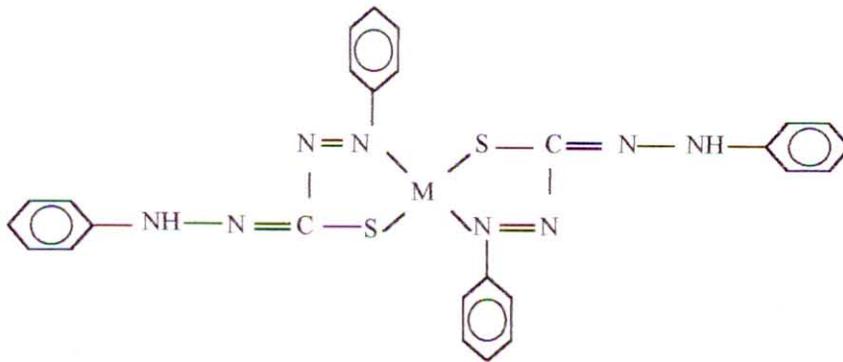
2.5.1 Ditizone

Salah satu reagen organik yang dapat digunakan untuk mendeteksi keberadaan logam berat adalah ditizone (H_2Dz). Reagen ini sensitif terhadap beberapa ion logam seperti Pb, Zn, Cd, Ag, Hg, Cu, Bi dan lain-lain. Reagen ini merupakan salah satu reagen organik yang terpenting dalam metode spektrofotometri. Ditizone merupakan asam lemah yang tidak larut dalam air pada $pH < 7$. Ditizone dapat larut dalam media alkali membentuk suatu larutan berwarna oranye yaitu anion HDz^- . Jika dilarutkan dalam hidrokarbon, alkohol, keton, kloroform dan karbon tetra klorida akan berwarna hijau. Warna hijau yang terjadi ini akan berbeda-beda pada masing-masing pelarut (Marczenko, 1986). Dalam pelarut organik ditizone biasa dalam bentuk thio keto (a) dan thiol (b).



Gambar-1, Struktur Ditizone (a) Bentuk Keto, (b) bentuk Tiol

Reagen ini berikatan dengan cara mengkelat ion logam sebagai atom pusatnya. Struktur dari kompleks antara ditizone dengan logam M^{2+} adalah:



Gambar-2, Struktur kompleks ion logam (II) dengan ditizone

Reaksi pembentukan kompleks antara ditizone dengan ion logam divalen dinyatakan sebagai :



Konstanta pembentukan kompleks (β) dapat dinyatakan :

$$\beta = \frac{[M(HDz)_2]}{[M^{2+}][HDz^{-}]^2} \quad (2.8)$$

Ditizone sendiri merupakan suatu asam diprotik yang dalam media alkali akan terdisosiasi mempunyai menjadi :



Ditizone juga bisa terdisosiasi lagi menjadi :



Konstanta disosiasi dari ditizone dapat dituliskan :

$$Kd = \frac{[H^+][HDz^-]}{[H_2Dz]} \quad (2.11)$$

Substitusi nilai HDz^- dari persamaan (2.11) ke persamaan (2.8) akan menghasilkan:

$$\beta = \frac{[M(HDz)_2][aH^+]^2}{[M^{2+}]Kd^2[H_2Dz]^2} \quad (2.12)$$

Menurut Kuswandi *et.al.*, (1997), nilai Kd dari ditizone adalah sebesar $1,5 \cdot 10^{-5}$ mol/L. Untuk mempermudah perhitungan, dapat digunakan asumsi saat reaksi telah berjalan setengahnya ($R_n = 0,5$), maka jumlah $[M^{2+}]$ dan $[M(HDz)_2]$ adalah sama, sehingga $\frac{[M(HDz)_2]}{[M^{2+}]} = 1$. Konstanta kestabilan kompleks dari ion logam divalen dan ditizone dapat dinyatakan dalam :

$$\beta = \frac{[aH^+]^2}{1,5 \cdot 10^{-5} [H_2Dz]^2} \quad (2.13)$$

Menurut persamaan (2.13) tersebut dapat dinyatakan bahwa yang sangat berpengaruh dalam reaksi pembentukan kompleks logam dengan ditizone adalah kondisi pH dan konsentrasi reagen yang digunakan (Kuswandi *et.al.*, 1997)

2.5.2 Seng-Ditizonat

Ditizone merupakan suatu senyawa yang tidak stabil terhadap cahaya (akan terdekomposisi), sehingga dalam penggunaannya ditizone harus disimpan dalam tempat gelap dan suhu dingin (dalam lemari es). Ketidakstabilan dari ditizone tersebut dapat diatasi dengan mereaksikan dahulu ditizone dengan logam lain sehingga akan terbentuk kompleks yang stabil terhadap cahaya. Salah satu logam yang dapat digunakan untuk mengkomplekkan ditizone adalah ion Zn^{2+} , yang akan membentuk kompleks Zn-ditizonat ($Zn(HDz)_2$) yang stabil terhadap cahaya. Komplek Zn-ditizonat ini dapat di immobilisasikan pada material

pendukung sehingga reagen dapat digunakan dalam jangka waktu yang cukup lama. Komplek Zn-ditizone ini mempunyai nilai kestabilan sebesar $9 \cdot 10^{13}$ pada larutan dan $1,1 \cdot 10^{13}$ ketika dalam keadaan terimobilisasi (Kuswandi *et.al.*, 1997).

Seng dipilih untuk mengkomplekkan ditizone karena dengan kompleks Zn-ditizonat praktis reagen ini hanya selektif terhadap ion Hg^{2+} , sehingga sebagian besar dari ion logam lain yang terdapat pada lingkungan praktis tidak memberikan interferensi yang signifikan (Ahmad, 1998).

2.6 Imobilisasi Reagen

Istilah imobilisasi sering digunakan dalam sensor kimia berbasis optik dan serat optik. Imobilisasi sendiri adalah memasukkan reagen sensitif pada suatu material pembawa sinyal optik. Pemakaian istilah imobilisasi dikarenakan reagen yang digunakan disini adalah reagen yang tidak bergerak aktif. Reaksi lebih banyak bertumpu pada pergerakan dari analit. Reagen sensitif tersebut dapat langsung diimobilisasikan pada matrik pendukung, yang biasa dikenal sebagai probe atau optrode (optikal dan elektrode), sedangkan permukaan yang telah mengandung reagen sensitif biasa dikenal sebagai kromophor. Beragam teknik imobilisasi telah dikenal diantaranya adsorpsi, ikatan kovalen, *entrapment*, dan sol gel (Kuswandi, 2001).

2.6.1 Adsorpsi.

Teknik adsorpsi merupakan salah satu dari beberapa tehnik immobilisasi yang ada. Teknik ini sangat sederhana dan hanya membutuhkan sedikit preparasi. Interaksi yang terjadi antara reagen dengan membran sangat lemah. Interaksi itu berupa gaya Van der Waals atau ikatan ionik (Kunin, 1991). Adsorpsi merupakan peristiwa penyerapan suatu zat oleh zat lain. Adsorpsi juga didefinisikan sebagai perubahan pada suatu permukaan. Zat padat yang mengadsorpsi disebut adsorben, sedangkan zat yang teradsorpsi disebut adsorbat. Adsorben yang biasa digunakan adalah resin penukar ion.

Proses adsorpsi secara umum dapat dibedakan menjadi dua macam, yaitu :

a. Adsorpsi Fisika

Adsorpsi secara fisika terjadi karena perbedaan energi atau gaya tarik menarik elektrik (gaya van der Waals). Adsorpsi ini bersifat reversibel, yang berarti atom-atom atau ion-ion yang terikat dapat dilepaskan kembali dengan bantuan pelarut tertentu yang sesuai dengan sifat atom atau ion yang terikat. (Itanawita, 1996).

b. Adsorpsi Kimia

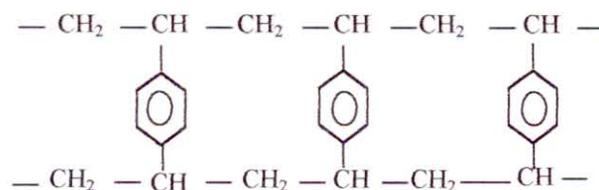
Adsorpsi jenis ini terjadi reaksi antara adsorbat dengan adsorben, yang mencakup pembentukan ikatan kimia yang ikatannya lebih kuat dan terikat secara kovalen (Eggins, 1996). Adsorpsi ini bersifat irreversibel. Karena pada pembentukannya memerlukan energi pengaktifan, sehingga untuk melepaskannya diperlukan pula energi yang besarnya relatif sama dengan energi pada pembentukan.

Dibawah ini diberikan jenis-jenis polimer adsorben beserta sifat-sifatnya.

Tabel-1, Perbandingan sifat XAD-4 dan XAD-7

Adsorben	Struktur Kimia	Surface Area (m ² /g)	Diameter pori-pori (Å)	Densitas gram/cc	Ukuran mesh
Amberlit XAD-4	Poly styrena	725	48	1.08	20-50
Amberlit XAD-7	Acrylic ester	450	85	1.24	20-50

Polimer adsorben (*Amberlit XAD Series*) bermuatan netral, tidak seperti resin-resin konvensional lainnya. Sifat adsorpsi dari polimer-polimer ini semuanya tergantung pada karakteristik permukaan dari polimer itu sendiri (Kunin, 1991). Struktur dari Amberlit XAD-4 dan Amberlit XAD-7 dapat digambarkan sebagai berikut :



Gambar 3. Struktur XAD-4

dicampur dengan larutan monomer, ketika terjadi polimerisasi dan membentuk gel reagen akan terjerap pada polimer tersebut. Cara lain yang biasa digunakan adalah dengan mencampurkan reagen dalam larutan dari polimer dan menambahkan bahan-bahan tertentu sebagai *plastisiser* (Eggins, 1996).

Penambahan *plastisiser* ini akan menghasilkan ikatan silang pada polimer yang digunakan. Hal ini akan mengakibatkan terbentuknya ruang kosong dalam rantai polimer yang membatasi bagian rantai hingga menjadi terfasilitasi, dan menambah kelenturan polimer.

2.6.3 Ikatan Kovalen

Secara praktis dalam teknik ini adalah mengikatkan reagen-reagen dengan ikatan kovalen pada matriks pendukung (dalam hal ini polimer), atau dapat pula diikatkan secara langsung pada serat optik.

2.6.4 Teknik sol-gel

Teknik sol-gel ini bisa digunakan untuk memproduksi gelas dan keramik pada suhu yang tidak terlalu tinggi (suhu kamar). Istilah sol-gel ini berasal dari kata sol yang berarti sistem koloid dimana partikel dari molekul-molekul besar (diameter 1-500 nm) terdispersi dalam larutan. Gel merupakan sistem koloid yang berkarakter padat dimana substansi terdispersi dalam suatu sistem biasanya sistem cair dengan berat minimum 1-3%. Selanjutnya proses sol-gel dapat dirujuk sebagai transisi dari suatu sistem partikel koloid dalam larutan yang tidak lurus, bercabang, yang berada dalam sistem cairan (Perry, 1996).

Teknik sol-gel merupakan salah satu perkembangan dari teknik entrapmen. *Kromopore*/reagen dalam teknik imobilisasi jenis ini terperangkap dalam suatu *network* oksida gelas yang didasarkan pada pembentukan suatu sol-gel. Dengan proses sol-gel akan dihasilkan cara yang relatif sederhana untuk mengencapsulasi/mengentrap reagen pada material-material yang stabil. Kelebihan dari metode ini adalah dengan digunakannya material-material oksida gelas akan memberikan transparansi yang baik sehingga material ini akan

meneruskan sinyal-sinyal optik yang lebih baik daripada polimer-polimer organik (Collinson, 2000).

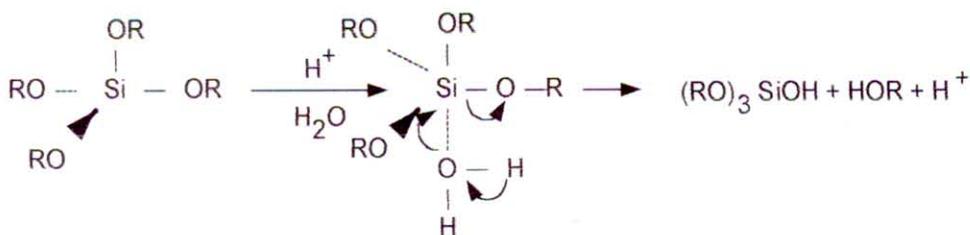
Material sol-gel dapat diproduksi melalui koloidal atau alkoksida, dengan memanfaatkan media larutan atau non larutan untuk reaksi kimia. Metode yang paling fleksibel adalah alkoksida (organik) yang memungkinkan untuk membuat reaktor yang homogen pada tingkatan molekuler (sangat penting untuk sistem multi komponen). Reaksi kimia yang terjadi pada proses pembuatan sol-gel adalah sebagai berikut:



Reaksi maju merupakan reaksi kondensasi alkohol dan reaksi baliknya merupakan reaksi alkoholisasi. Pada silika reaksinya :



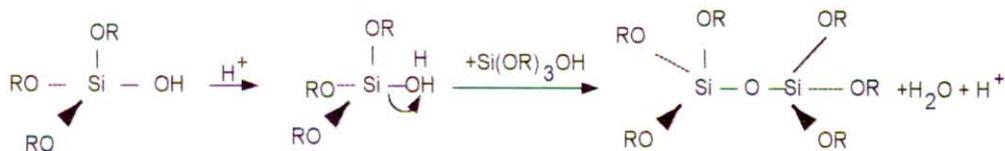
Ada 2 prinsip kondisi reaksi yang dapat digunakan pada proses pembuatan sol-gel silika dan hal ini berkaitan dengan jumlah air dan katalis yang digunakan asam atau basa. Data pada literatur menunjukkan bahwa kondisi dengan kadar air rendah dan lingkungan asam mempunyai efek yang sama pada proses sol-gel, mirip dengan kondisi dengan banyak air dan lingkungan basa. Efek dari penambahan katalis baik asam maupun basa akan mempercepat reaksi.



Gambar-5. Reaksi Hidrolisis dalam pembentukan sol-gel

Reaksi yang terjadi selanjutnya adalah reaksi kondensasi. Reaksi kondensasi adalah reaksi yang melibatkan penggabungan molekul-molekul kecil

menjadi molekul yang lebih besar. Reaksi kondensasi disini melalui mekanisme kondensasi nukleofilik dan pelepasan air atau alkohol. Air akan dilepaskan jika konsentrasinya sangat rendah. Pada pH rendah mula-mula silanol akan terprotonasi. Protonasi pada silanol akan membuat atom silikon mudah terserang oleh nukleofil.



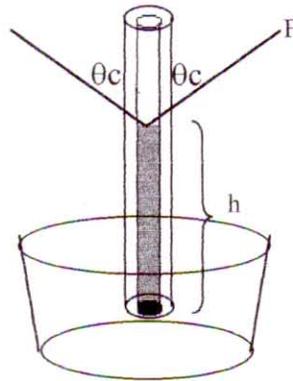
Gambar-6. Reaksi kondensasi pada polimerisasi TEOS dalam teknik sol-gel

Akhir dari kedua reaksi tersebut akan diperoleh suatu polimerisasi organosilan sebagai akibat adanya pergantian gugus alkoksida dengan gugus fungsi yang lain yang berperan dalam modifikasi laju hidrolisis dan kondensasi. Dengan adanya ikatan Si-O pada material ini, maka terjadinya ikatan silang dapat dikurangi sehingga diperoleh porositas dan tekstur yang baik dari suatu material yang akan mempengaruhi fleksibilitas dari material ini (Perry, 1996).

2.7 Sensor Optik Kapiler

Kapiler merupakan salah satu jenis pipa yang memiliki diameter yang sangat kecil. Dalam pipa kapiler ini sangat dimungkinkan cairan akan berdifusi naik sampai ketinggian tertentu. Bila gaya permukaan cairan ke atas, tegangan permukaan pada dinding pipa mempunyai komponen ke atas pula, maka cairan akan naik dalam pipa sampai gaya ke atas netto padanya yang disebabkan tegangan permukaan diimbangi oleh berat cairan (Sears, 1991).

Gaya yang menahan cairan di atas komponen, vertikal tegangan permukaan, $F \cos \theta$, karena panjang permukaan kontak adalah $2\pi r$, maka gaya vertikal ini adalah $\gamma 2\pi r \cos \theta$. Volume cairan dalam pipa = $\pi r^2 h$.



Gambar 7. Gaya-gaya yang berlaku dalam pipa kapiler

$$P = F.A$$

$$P = \gamma \ 2\pi r \cos \theta$$

sehingga daya ke atas = berat

$$\gamma \ 2\pi r \cos \theta = \rho (\pi r^2 h)$$

$$h = 2 \gamma \cos \theta / \rho r$$

Sensor optik kapiler merupakan seperangkat alat yang tersusun atas pipa kapiler yang diisi dengan matriks pendukung yang berupa polimer tertentu atau resin. Ketika sensor ini dicelupkan pada suatu sampel cair maka cairan sampel akan berdifusi ke atas. Difusi ini terjadi sesuai dengan proses kapilaritas, yaitu merambatnya zat cair pada pori-pori kecil dengan ketinggian yang dapat diprediksi sebesar $h = 2 \gamma \cos \theta / \rho r$. Zat cair akan berdifusi melewati pori-pori dari resin, jika cairan sampel tersebut mengandung ion logam tertentu maka ion logam tersebut akan berikatan dengan reagen spesifik yang ada pada pori-pori resin. Konsentrasi analit yang ada akan sebanding dengan ketinggian perubahan warna dari sensor optik kapiler.

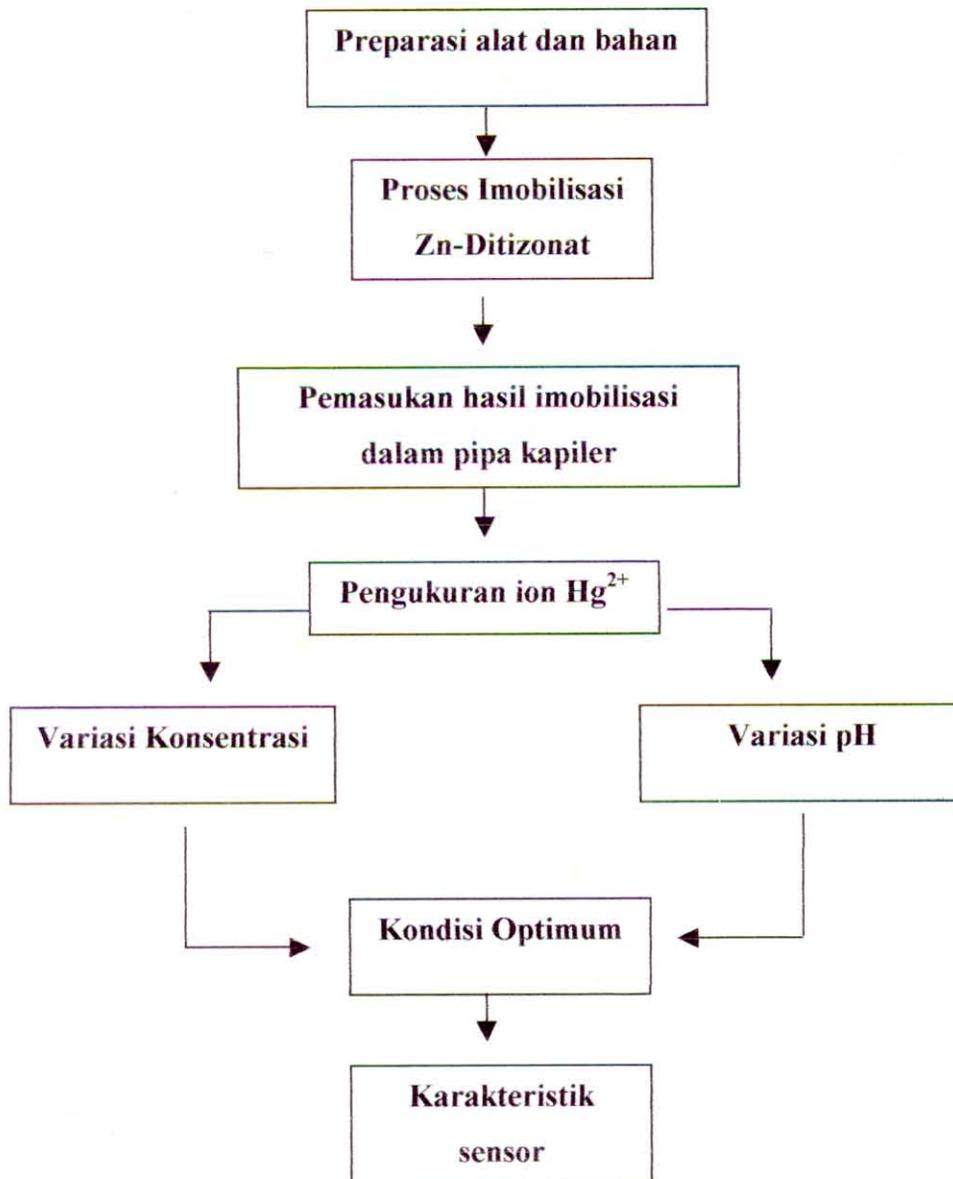
III. METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Waktu dan Tempat Penelitian

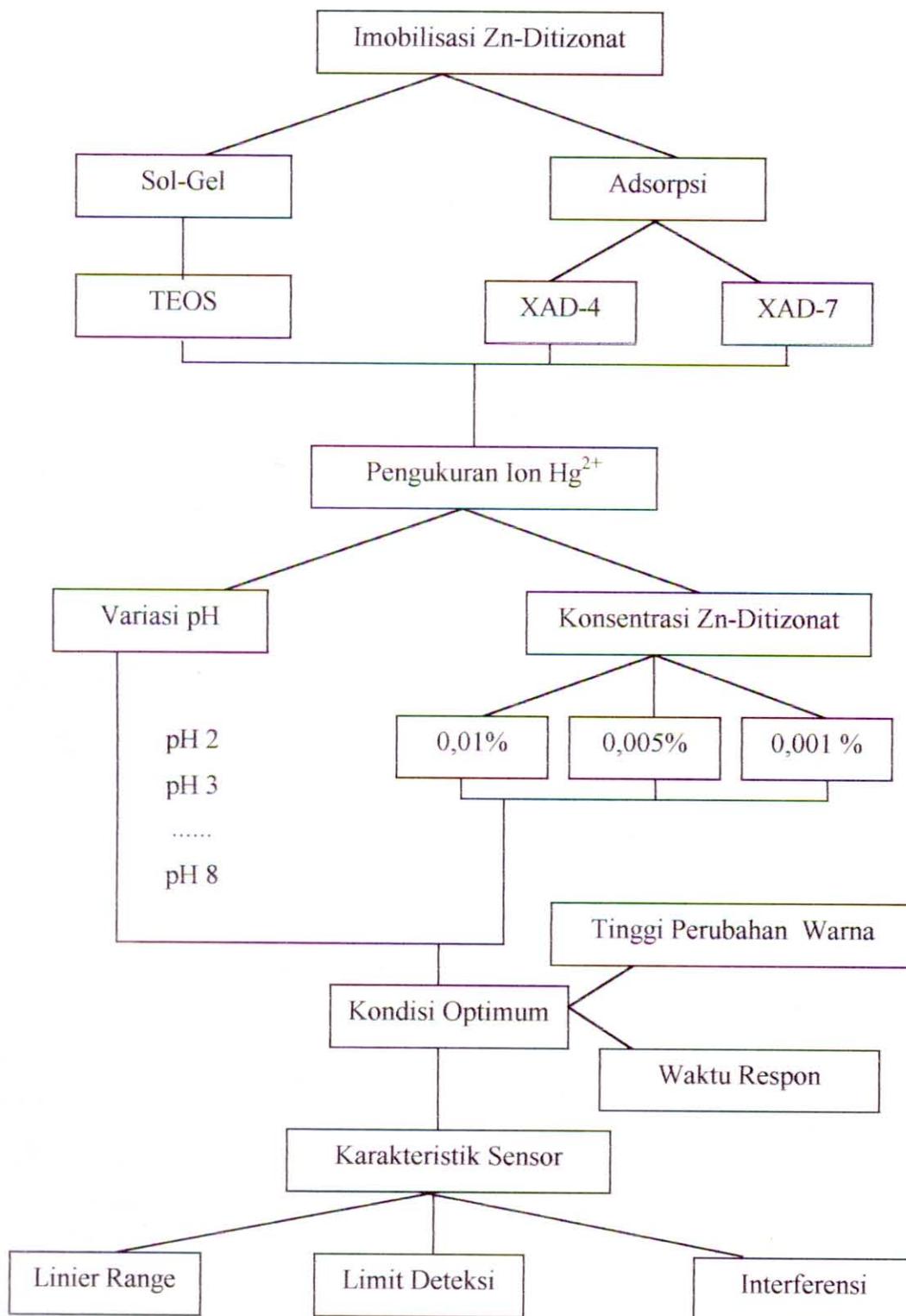
Penelitian ini dilaksanakan pada bulan Maret sampai Desember 2002 di laboratorium Kimia Analitik FMIPA Universitas Jember.

3.2 Rancangan Penelitian

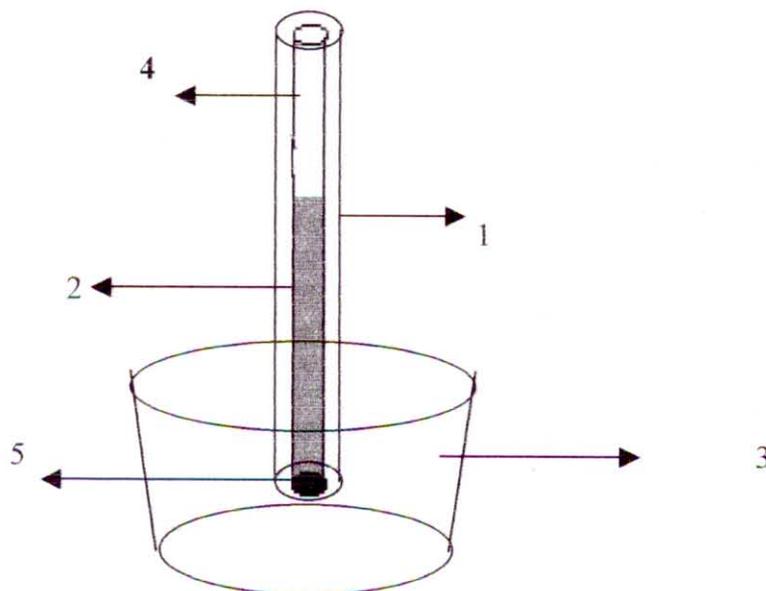
3.2.1 Diagram Alir Penelitian



3.2.2 Rancangan Eksperimen



3.3 Desain Sensor Optik Berbasis Pipa Kapiler



Gambar-8. Disain Sensor Kapiler

Keterangan :

1. Pipa Kapiler
2. Reagen Zn-Ditizonat/TEOS
3. Wadah Sampel
4. Ruang kosong
5. Kapas

Tinggi pipa kapiler 7,5 cm dengan diameter 1 mm. Reagen yang dimasukkan sebanyak 0,02 g dengan tinggi ± 3 cm. Cara kerja sensor berdasarkan gaya kapilaritas, dimana ketika sensor dicelupkan dalam zat cair maka zat tersebut akan berdifusi naik. Apabila zat cair tersebut mengandung ion Hg^{2+} maka akan timbul perubahan warna dari merah menjadi kuning.

3.4 Alat dan Bahan

3.4.1 Alat

Labu ukur, pipet volum, pipet tetes, pipa kapiler, pipet mohr, , penggerus, lemari es, mortal, beaker glass, corong penyaring, dan kertas saring, cawan petri, penggaris dengan ketelitian 0,2 mm dan kaca pembesar (lup).

3.4.2 Bahan

HgCl₂, ZnSO₄.7 H₂O, AgNO₃, Pb(NO₃)₂, FeSO₄, CrCl₃, Ditizone, TEOS, Etanol absolut, NH₃, NH₄Cl, CH₃COONa, CH₃COOH, HCl dari Merck (Jerman), resin XAD-4 dan XAD-7 dari Aldrich, Etanol teknis dari Kimia Farma dan kapas.

3.5 Prosedur kerja

3.5.1 Preparasi bahan

3.5.1.1 Preparasi larutan standar HgCl₂

Melarutkan 135,5 mg HgCl₂ dalam 700 mL akuades, tambahkan 1,5 mL HNO₃ dan selanjutnya tambahkan air sampai 1000 mL sehingga diperoleh larutan stock dengan konsentrasi 1000 ppm. Larutan stock 1000 ppm tersebut selanjutnya diencerkan dengan konsentrasi 1, 5, 10, 25, 50,75, dan 100 ppm sebagai larutan standar pembuatan kurva kalibrasi.

3.5.1.2 Pembuatan larutan Zn(SO₄)

Membuat larutan Zn(SO₄) 0,1 mol/L dalam labu ukur 100 mL dengan cara menimbang kristal Zn(SO₄).7 H₂O sebesar 2,865 g dan diencerkan dengan akuades sampai tanda batas.

3.5.1.3 Pembuatan larutan Zn-ditizonat

Membuat larutan ditizone dengan konsentrasi 0,01% (w/v) dalam etanol dan selanjutnya dicampurkan dengan larutan ZnSO₄.7 H₂O dengan perbandingan 1 : 1.

3.5.1.4 Pembuatan larutan buffer

Larutan buffer pH 4–7 dibuat dengan cara mencampurkan CH₃COOH dan CH₃COONa dengan konsentrasi 0,1 M dan di set dengan menggunakan pH meter. Sedangkan larutan buffer pH 8 dibuat dengan mereaksikan NH₃ dan NH₄Cl dengan konsentrasi 0,1 M.

3.5.2 Proses Imobilisasi

3.5.2.1 Proses sol-gel

Membuat campuran TEOS, etanol, H₂O, HCl dan Zn-ditizonat dengan perbandingan berturut-turut adalah 52%, 40%, 0,9%, 0,1%, dan 7% (persen volum). Campuran tersebut selanjutnya di stirer secara diskontinu sampai larutan mengental. Larutan hasil tersebut kemudian dikeringkan dalam oven sampai kering.

3.5.2.2 Teknik adsorpsi

Menimbang 0,2 g XAD-4 atau XAD-7 dan dicampurkan dengan 10 mL reagen Zn-ditizonat dalam beaker glass 50 mL dan distirer selama 1 jam. Campuran yang dihasilkan selanjutnya didiamkan selama 4 jam dan selanjutnya disaring.

3.5.3 Pengisian pada pipa kapiler

Mengisikan reagen 0,02 g Zn-ditizonat yang telah di imobilisasikan dalam TEOS dengan proses sol-gel ,pada XAD-4 atau XAD-7 dengan teknik adsorpsi pada pipa kapiler sampai ketinggian ± 3 cm.

3.5.4 Optimasi Parameter

3.5.4.1 Penentuan pH optimum

Dilakukan untuk memperoleh pH kerja, dimana ion-ion Hg²⁺ akan bereaksi dengan baik. Larutan HgCl₂ dengan konsentrasi 75 ppm dilarutkan dengan buffer dengan pH 2-8. Dari masing-masing larutan yang telah di encerkan dengan buffer tersebut dicari kondisi pH yang dapat memberikan signal yang terbaik.

3.5.4.2 Penentuan Konsentrasi Optimum reagen Zn-ditizonat

Membuat variasi konsentrasi reagen Zn-ditizonat berturut-turut sebesar 0,01%; 0,005%; 0,001%. Masing-masing konsentrasi reagen tersebut diimobilisasikan dalam sol-gel atau XAD-series.

3.5.4.3 Pembuatan Kurva kalibrasi

Melakukan pengukuran Hg^{2+} pada kondisi pH optimum dengan sensor kapiler yang telah dibuat dengan cara menempatkan 5 mL larutan standar Hg^{2+} pada wadah dan mencelupkan sensor pada wadah tersebut. Ukur tinggi warna kuning yang dihasilkan dan dibuat kurva kalibrasi dengan mengalurkan ketinggian yang dihasilkan dengan konsentrasi dari Hg^{2+} .

3.5.5 Karakterisasi sensor optik kapiler

3.5.5.1 Penentuan *Linier Range*

Linier range merupakan kemampuan suatu metode dalam memberikan hasil analisis yang sesuai dengan hukum yang berlaku dalam jarak/radiasi tertentu (Miller & Miller, 1991).

Linier range ini diperoleh dengan cara membuktikan korelasi linier (r_{xy}) antara ketinggian (y) konsentrasi larutan Hg^{2+} standart. Apabila r_{xy} hitung $> r_{xy}$ tabel dengan selang kepercayaan 95 %, berarti ada korelasi linier antara ketinggian perubahan warna dengan kadar Hg^{2+} . Harga r_{xy} diperoleh dengan persamaan:

$$R_{xy} = \frac{\sum(x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sqrt{[\sum(x - \bar{x})^2 \sum(y - \bar{y})^2]}} \quad (3.1)$$

Dimana :

R_{xy} = koefisien korelasi

\bar{x} = kadar ion Hg^{2+} rata-rata

x = kadar Hg^{2+} dalam larutan standar.

\bar{y} = ketinggian perubahan warna rata-rata

y = ketinggian perubahan warna.

Secara umum kesesuaian garis dalam kurva kalibrasi dapat ditentukan dengan persamaan garis lurus yaitu :

$$y = bx + a$$

b = Slope dari kurva kalibrasi

a = Intersep

3.5.5.2 Penentuan Limit Deteksi (LOD)

Untuk menentukan limit deteksi dari sensor kapiler ini dapat dilakukan dengan dua cara. Cara yang pertama adalah dengan mencari nilai penyimpangan dari kurva kalibrasi ($S_{y/x}$). Nilai $S_{y/x}$ ini ditentukan dengan persamaan :

$$S_{\frac{y}{x}} = \left\{ \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (3.2)$$

Langkah berikutnya adalah dengan memasukkan nilai $S_{y/x}$ dalam persamaan LOD :

$$\text{LOD} = y + 3 \text{ SD} \quad (3.3)$$

Dimana : $\text{SD} = S_{y/x}$ = standar deviasi dari kurva kalibrasi

y = Intersep dari kurva kalibrasi

Cara kedua yang dapat dilakukan menentukan standar deviasi dari blanko (S_B). LOD dapat ditentukan dengan memasukkan nilai S_B pada persamaan:

$$Y = Y_B + 3 S_B \quad (3.4)$$

Harga Y selanjutnya dapat disubstitusikan pada persamaan garis lurus yang didapat dari kurva kalibrasi.

3.5.5.3 Pengukuran Campuran Logam (Studi Interferensi)

Membuat larutan ion logam, Fe^{2+} , Cr^{3+} , Ag^+ , Pb^{2+} dengan konsentrasi 500 ppm. Pengukuran interferensi dilakukan dengan mengukur campuran ion Hg^{2+} dengan masing-masing ion logam tersebut dengan perbandingan ; 10:1, 1: 1, 10 : 1, 100 : 1.

V. KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 KESIMPULAN

- 1) Sensor optik praktis untuk pengukuran Hg^{2+} dalam air dapat dibuat dengan mengimobilisasikan Zn-ditizonat pada polimer tertentu dan selanjutnya hasil imobilisasi tersebut dapat dimasukkan kedalam pipa kapiler. Sensor ini bekerja berdasarkan gaya kapilaritas dari suatu zat cair.
- 2) Proses imobilisasi yang paling sesuai untuk reagen Zn-ditizonat ini adalah dengan menggunakan teknik adsorpsi pada XAD-4. Imobilisasi dengan teknik sol-gel tidak dapat digunakan karena Zn-ditizonat akan mengalami kerusakan.
- 3) Sensor kapiler dengan imobilisasi reagen Zn-ditizonat bekerja optimum pada pH 3. Konsentrasi reagen Zn-ditizonat yang diimobilisasikan sangat mempengaruhi kinerja dari sensor kapiler ini, dimana konsentrasi optimum dari reagen adalah 0,005 %.
- 4) Karakteristik dari sensor kapiler ini adalah mempunyai linier range antara 1-50 ppm dan limit deteksi sebesar 1 ppm. Ion-ion logam yang memberikan interferensi tertinggi berturut turut adalah ion Ag^+ , Pb^{2+} , Fe^{2+} , dan Cr^{3+} , dimana ion-ion logam ini akan berpengaruh pada perbandingan dengan ion Hg^{2+} sebesar 10 : 1.

5.2 SARAN

Untuk lebih memberi manfaat yang lebih luas bagi masyarakat maka perlu dikaji lagi mengenai batas deteksi dari sensor optik kapiler ini. Hal ini didasari bahwa kadar ion Hg^{2+} di lingkungan sangatlah kecil dan ambang batas yang ditetapkan juga sangat kecil. Kemungkinan yang bisa di lakukan adalah dengan mengganti reagen yang lebih sensitif atau dengan mengoptimalkan lagi parameter-parameter yang ada. Sensor optik kapiler merupakan sensor sekali pakai sehingga perlu dilakukan penelitian lebih lanjut mengenai regenerasi dari sensor kapiler tersebut. Regenerasi akan membuat nilai ekonomis dari sensor optik kapiler ini semakin tinggi.

DAFTAR PUSTAKA

- Ahmad, M, Hamzah, H. 1998. Development of an Hg(II) Fibre-optic Sensor For Aqueous Environmental Monitoring . *Talanta*. 47 : 275-283
- Alberty, R A. 1992. *Kimia Fisik*. Jilid I. Edisi ke lima. Erlangga. Jakarta : 251-257
- Bachhawar, BK. 1986. *Mercury in The Ekosistem*. Trans Tech. Publication, Switzerland
- Caulcutt, R and Boddy, R. 1983. *Statistic for Analitical Chemists*. Chapman & Hall. London
- Douglas *et.al.*, 1993. *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc, Singapore.
- Eggins, B R. 1997. *Biosensor : An Introduction*. John Wiley and Sons. New York : 31-45
- Fardiaz, S. 1992. *Polusi Air dan Udara*. Kanisius. Yogyakarta : 48-57
- Harijadi, W. 1991. *Ilmu Kimia Analitik Dasar*. PT. Gramedia. Jakarta : 65-70
- Howells, A R. and Collinen. M M. 2000. Sol Gel and Electrochemistry. *Analytical Chemistry*. Vol. 72 :702-709
- Itnawita. 1996. *Penggunaan Arang Aktif dari Kayu Meranti (Shorea eximia SCHEFF) dan Kayu Kulim (Scorodocarpus borneensis BECC) Sebagai Adsorben pada Limbah Industri Pulp dan Kertas*. ITB. Bandung
- Khopkar, S M.1990. *Konsep Dasar Kimia Analitik*. UI-press. Jakarta : 108-113
- Kunin, R. 1991. *Ion Exchanger*. Walter de Gruyter Berlin. New York : 660-675
- Kuswandi, B. *et al.* 1997. *On The Work with Ditizone*. UMIST. Manchester : 55-63
- Kuswandi, B and Narayanaswamy, R. 1999. Capillary Optode : Determination of Mercury (II) in Aqueous Solution. *Analytical Letter* : 649-664
- Kuswandi, B and Narayanaswamy. R. 1999. *Disposable Capillary Optical Sensor for determination of Toxic Metal Ion*. UMIST. Manchester

- Kuswandi, B. 2000. Optical Chemical Sensor for Determination of Heavy Metal : A Mini Review. *Jurnal Ilmu Dasar*: 18-21
- Kuswandi, B and Narayanaswamy, R. 2001. Selective Pool Optode for Merkury Ion Sensing in Aqueous Solution. *Sensor and Actuator*
- Kuswandi, B. 2001. Prospek Pengembangan Sensor Kimia dan Biosensor Berbasis Serat Optik di Indonesia dalam seminar regional. Jurusan Kimia FMIPA Universitas Jember.
- Marczenko, Z. 1986. *Separation and Spektrophotometric Determination of element*. John Wiley & Son. New York :57-66 & 88-93
- Miller, J.C. and Miller, J.C. 1993. *Statistik for Analitical chemistry*. Ellis Horwood PTR PENTILE Hall. New York : 104-114
- Narayanaswamy. R. 1993. Optical Chemical Sensor : Transduction and Signal Processing. *Analyst*. Vol.118:317-322
- Palar, H. 1994. *Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat*. Rineka Cipta. Jakarta
- Perry. C. 1996. *Sol-Gel Tecknologi "The Way Forward For Tomorrow`s Material"*. Nothingham- Tyrend University. Nottingham.
- Underwood. A L & Day. R A. 1999. *Analisis Kimia Kwantitatif* . Pujaatmaka. Edisi kelima. Erlangga. Jakarta :25-260
- Sears and Zemansky. 1991. *Fisika untuk Universitas*. Jilid I. Bina Cipta. Bandung

Lampiran-1

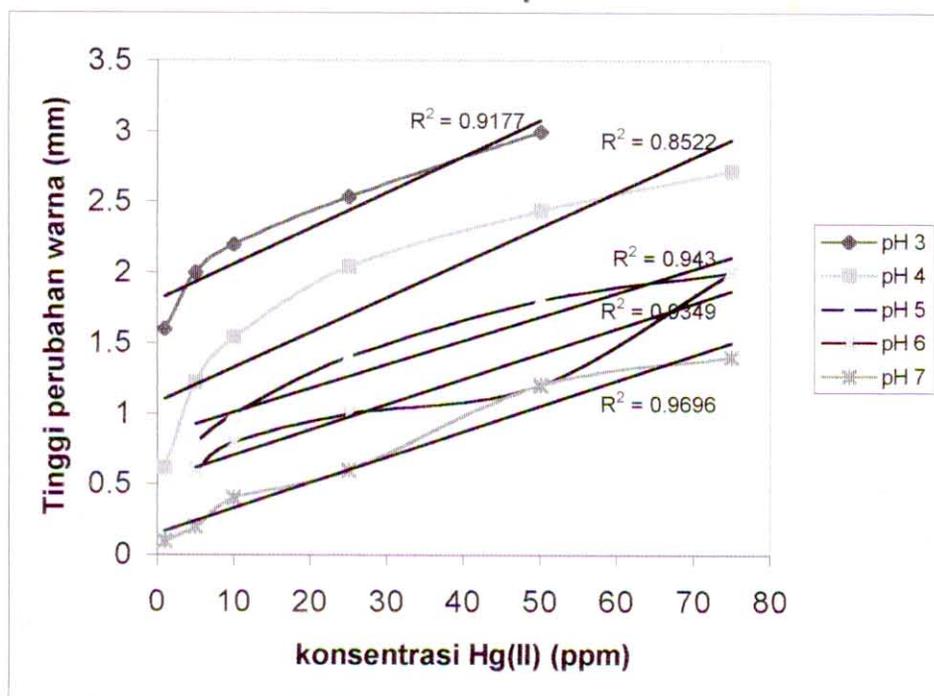
Data Kalibrasi Sensor (XAD-4/Zn-Ditizonat 0,01%) Terhadap Ion Hg(II)

pH	Konsentrasi (ppm)	Tinggi Perubahan warna (mm)					Rata	Stdev
pH 3	1	1.50	1.60	1.70	1.60	1.60	1.60	0.07
	5	2.00	2.10	2.00	1.90	2.00	2.00	0.07
	10	2.10	2.10	2.30	2.20	2.30	2.20	0.10
	25	2.60	2.60	2.50	2.60	2.40	2.54	0.09
	50	3.00	3.10	3.00	2.90	3.00	3.00	0.07
	75	3.40	3.30	3.60	3.40	3.40	3.42	0.11
	Rata-rata							0.075
pH 4	1	0.80	0.40	0.70	0.60	0.60	0.62	0.15
	5	1.00	1.30	1.20	1.40	1.20	1.22	0.15
	10	1.40	1.40	1.80	1.50	1.60	1.54	0.17
	25	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.04	0.09
	50	2.50	2.40	2.50	2.40	2.40	2.44	0.05
	75	2.60	2.60	2.80	3.00	2.60	2.72	0.18
	Rata-rata							0.13
pH 5	1							
	5	0.70	0.80	0.80	0.80	0.90	0.80	0.07
	10	1.00	1.10	1.00	1.10	1.00	1.04	0.05
	25	1.50	1.30	1.40	1.30	1.30	1.36	0.09
	50	1.80	1.80	1.80	1.90	1.70	1.80	0.07
	75	2.00	2.10	2.10	1.90	1.90	2.00	0.01
	Rata-rata							0.07
pH 6	1							
	5	0.60	0.70	0.60	0.60	0.60	0.62	0.04
	10	0.70	0.70	0.80	0.80	0.90	0.78	0.08
	25	1.00	1.20	0.90	0.90	1.00	1.00	0.12
	50	1.20	1.10	1.30	1.10	1.20	1.18	0.08
	75	2.00	2.00	2.10	2.10	2.20	2.08	0.08
	Rata-rata							0.08
pH 7	1	0.10	0.10	0.20	0.10	0.10	0.12	0.04
	5	0.20	0.30	0.20	0.10	0.20	0.20	0.07
	10	0.30	0.40	0.50	0.40	0.30	0.38	0.08
	25	0.60	0.50	0.60	0.70	0.60	0.60	0.07
	50	1.20	1.30	1.30	1.10	1.20	1.22	0.08
	75	1.40	1.40	1.60	1.50	1.40	1.46	0.09
	Rata-rata							0.07

Lanjutan Lampiran-1

pH 8	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	5	0.00	0.00	0.20	0.20	0.00	0.08	0.11
	10	0.20	0.40	0.40	0.30	0.20	0.30	0.10
	25	0.60	0.50	0.60	0.50	0.50	0.54	0.05
	50	1.00	1.20	1.00	1.20	1.00	1.08	0.11
	75	1.30	1.60	1.40	1.20	1.20	1.34	0.17
	Rata-rata							

Lampiran-2. Kurva Kalibrasi Sensor Kapiler Dengan XAD-4/Zn-Ditizonat 0,01% Terhadap Ion Hg (II) Pada Berbagai Variasi pH.



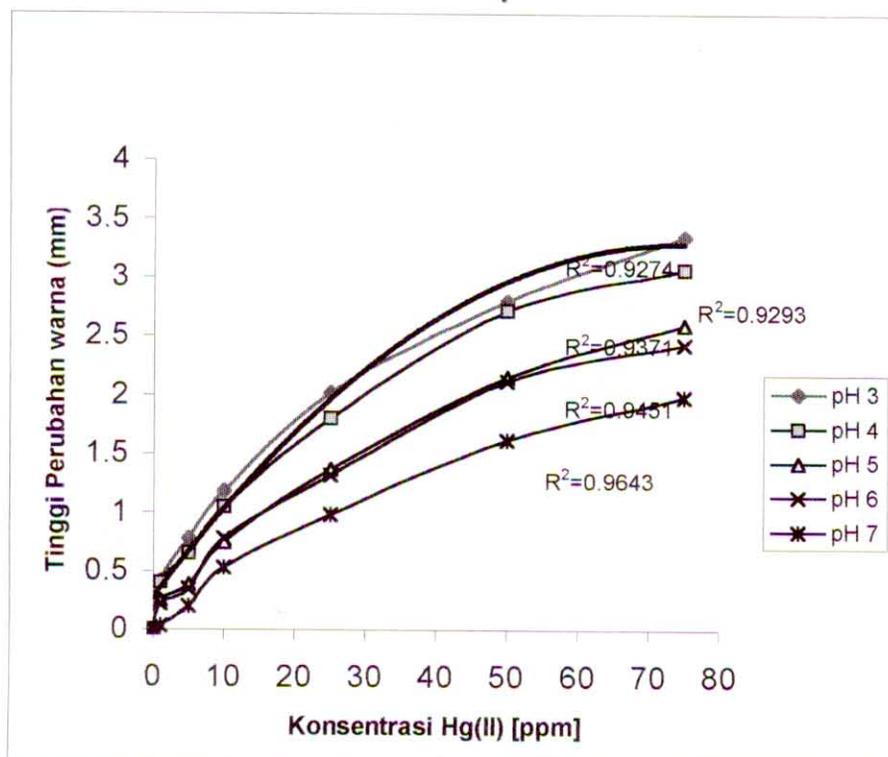
Lampiran-3. Data Kalibrasi Sensor dengan XAD-4/Zn-ditizonat 0,005 % terhadap Ion Hg (II)

pH	Konsentrasi (ppm)	Tinggi Perubahan warna (mm)					Rerata	Stdev
pH 2	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	5	0.40	0.20	0.40	0.40	0.20	0.32	0.11
	10	0.80	0.80	1.00	0.80	0.80	0.84	0.09
	25	1.40	1.00	1.20	1.20	1.20	1.20	0.14
	50	1.80	1.40	1.60	1.60	1.60	1.60	0.14
	75	2.20	2.20	2.40	2.20	2.40	2.28	0.11
								0.08
pH 3	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	1	0.40	0.50	0.30	0.60	0.40	0.41	0.11
	5	0.70	1.00	0.80	0.80	0.60	0.78	0.13
	10	1.00	1.40	1.20	1.20	1.30	1.18	0.16
	25	1.80	2.20	1.90	2.00	2.00	2.01	0.16
	50	3.00	2.80	3.00	2.60	2.80	2.84	0.18
	75	3.60	3.20	3.20	3.40	3.30	3.34	0.15
	100	3.40	3.40	3.40	3.20	3.60	3.40	0.13
							Rerata	0.13
pH 4	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	1	0.30	0.40	0.50	0.40	0.30	0.40	0.09
	5	0.50	0.80	0.90	0.60	0.60	0.68	0.16
	10	1.00	1.20	0.80	1.20	1.10	1.06	0.15
	25	2.00	1.80	1.60	1.70	1.60	1.80	0.21
	50	2.40	2.80	2.80	2.60	2.80	2.72	0.18
	75	3.40	3.00	2.80	3.20	3.00	3.07	0.21
	100	3.00	3.40	3.00	3.30	3.10	3.17	0.16
							Rerata	0.14
pH 5	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	1	0.20	0.20	0.40	0.30	0.20	0.26	0.08
	5	0.40	0.20	0.40	0.60	0.40	0.38	0.12
	10	0.60	1.00	0.80	0.70	0.80	0.78	0.14
	25	1.20	1.00	1.60	1.60	1.40	0.37	0.43
	50	2.00	2.20	2.00	2.40	2.20	2.16	0.14
	75	2.30	2.80	2.60	2.60	2.70	2.60	0.15
	100	2.80	2.60	2.90	3.00	2.60	2.78	0.16
							Rerata	0.15

Lanjutan Lampiran 3

pH 6	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	1	0.20	0.30	0.20	0.20	0.20	0.22	0.04
	5	0.30	0.20	0.20	0.40	0.60	0.34	0.15
	10	0.80	0.80	1.00	0.60	0.90	0.82	0.16
	25	1.00	1.60	1.40	1.20	1.30	1.30	0.20
	50	2.00	2.00	2.10	2.20	2.20	2.10	0.09
	75	2.60	2.20	2.60	2.40	2.50	2.46	0.16
	100	2.60	2.60	2.40	2.70	2.80	2.62	0.13
	Rerata							
pH 7	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	1	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.04	0.08
	5	0.20	0.20	0.00	0.40	0.20	0.20	0.13
	10	0.40	0.60	0.60	0.40	0.60	0.52	0.10
	25	1.00	1.20	0.80	1.00	0.80	0.96	0.16
	50	1.50	1.80	1.60	1.80	1.60	1.66	0.16
	75	1.80	2.20	2.00	2.00	2.00	2.00	0.13
	100	2.10	2.20	2.30	2.40	2.00	2.20	0.16
	Rerata							
pH 8	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	5	0.20	0.00	0.00	0.20	0.20	0.12	0.10
	10	0.40	0.20	0.40	0.40	0.30	0.32	0.09
	25	0.60	0.60	0.50	0.60	0.50	0.56	0.05
	50	1.00	1.00	1.20	1.00	1.20	1.07	0.09
	75	1.40	1.30	1.60	1.40	1.20	1.38	0.14
	100	1.50	1.40	1.40	1.20	1.40	1.38	0.09
	Rerata							

Lampiran-4. Kurva Kalibrasi Sensor Kapiler Dengan XAD-4/Zn-Ditizonat 0,005% Terhadap Ion Hg(II) Pada berbagai Variasi pH



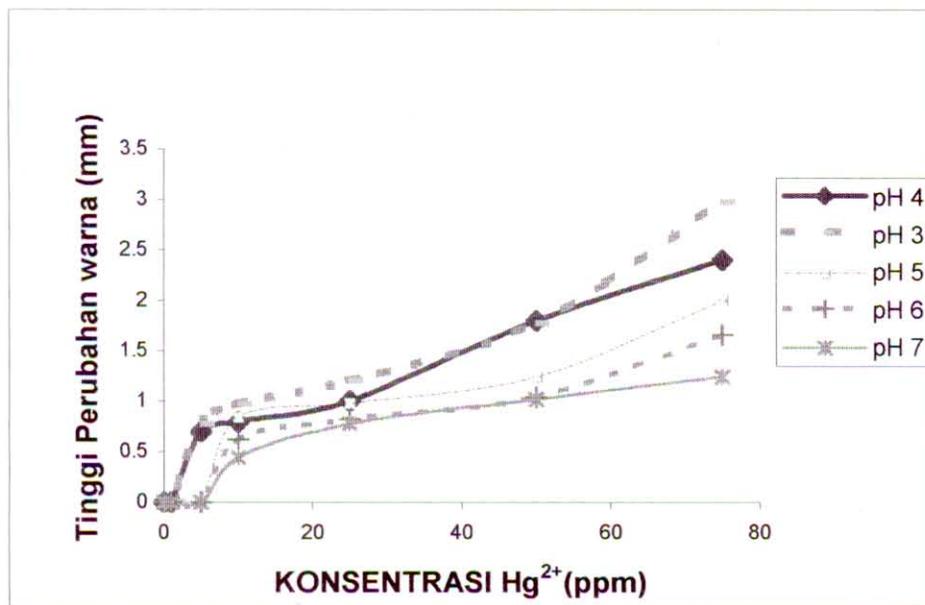
Lampiran-5. Data Kalibrasi Hg(II) XAD-4/Zn-Ditizonat 0,001 % Terhadap Ion Hg(II)

Konsentrasi (ppm)	Tinggi Perubahan warna (mm)					rata-rata	stdev
pH 3							
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5	0.80	0.80	0.80	0.70	0.80	0.77	0.04
10	1.00	1.20	0.90	0.80	1.00	0.97	0.13
25	1.20	1.20	1.10	1.30	1.20	1.20	0.08
50	1.70	1.70	1.90	1.80	1.80	1.78	0.07
75	2.90	2.90	3.00	3.10	3.00	2.98	0.07
						Rerata	0.06
pH 4							
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5	0.60	0.40	0.60	0.60	0.70	0.58	0.11
10	0.70	0.90	0.80	0.90	0.80	0.82	0.08
25	1.20	1.00	1.00	0.90	1.00	1.02	0.11
50	1.90	1.80	1.60	1.80	1.80	1.78	0.11
75	2.20	2.60	2.40	2.40	2.40	2.40	0.14
						Rerata	0.08
pH 5							
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.04	0.09
10	0.70	0.80	0.90	0.80	1.00	0.84	0.11
25	1.00	0.80	1.10	1.00	1.00	0.98	0.11
50	1.30	1.40	1.20	1.10	1.20	1.24	0.11
75	2.00	2.20	1.90	1.90	2.00	2.00	0.12
						Rerata	0.07
pH 6							
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
10	0.60	0.60	0.70	0.60	0.60	0.62	0.04
25	0.80	0.90	0.80	0.80	0.80	0.82	0.04
50	0.90	1.20	1.00	1.10	1.00	1.04	0.11
75	1.70	1.60	1.80	1.60	1.60	1.66	0.09
						Rerata	0.04

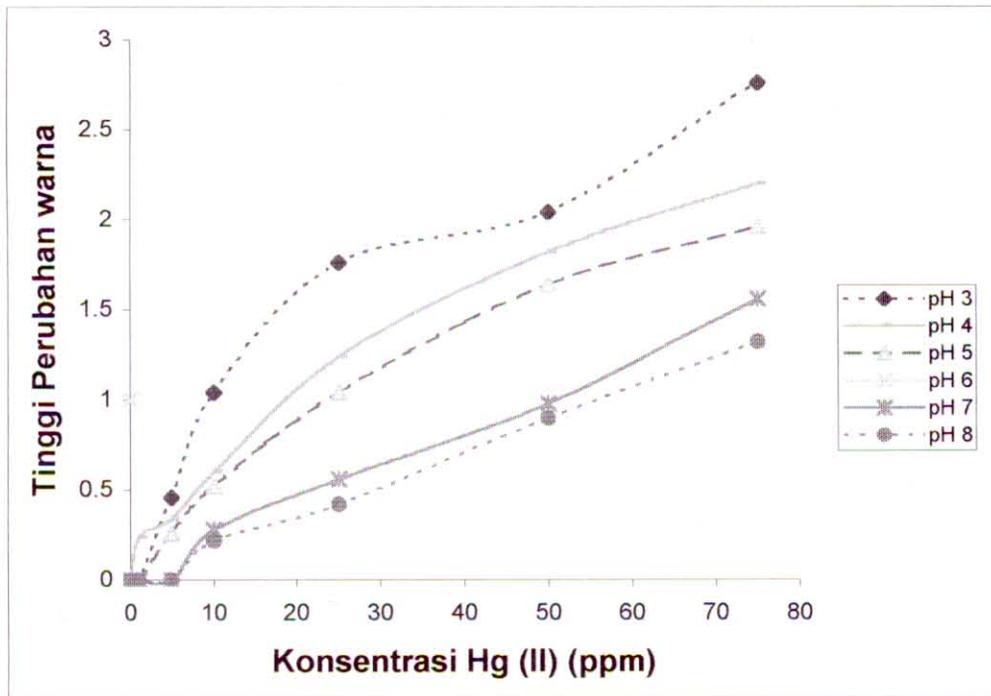
Lanjutan Lampiran 5

pH 7								
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
10	0.40	0.60	0.40	0.40	0.40	0.44	0.09	
25	0.60	0.80	0.80	0.90	0.80	0.78	0.11	
50	0.90	1.20	1.00	1.00	1.00	1.02	0.11	
75	1.20	1.40	1.20	1.20	1.20	1.24	0.09	
						Rerata	0.06	
pH 8								
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
10	0.20	0.20	0.40	0.20	0.40	0.28	0.09	
25	0.60	0.60	0.80	0.60	0.80	0.68	0.11	
50	0.80	1.00	1.00	1.00	1.00	0.96	0.11	
75	1.00	1.20	1.00	1.00	1.20	1.08	0.09	
						Rerata	0.06	

Lampiran-6, Kurva kalibrasi Sensor kapiler XAD-4/Zn-Ditizonat 0,001% Terhadap Ion Hg (II)



Lampiran-8. Kurva kalibrasi sensor Kapiler Dengan XAD-7/Zn-Ditizonat 0,05%



Lampiran-10. Uji t untuk nilai R dari persamaan garis Lurus

Hasil yang diharapkan dari sensor kapiler ini adalah sebuah sensor kapiler yang akan memberikan respon terhadap ion Hg^{2+} . Respon yang diharapkan adalah semakin besar jumlah Hg^{2+} akan memberikan respon yang semakin tinggi, dengan kata lain berbanding lurus dengan jumlah ion Hg^{2+} . Hasil yang didapat adalah : $Y = 0,0483x + 0,5658$, dengan nilai R^2 adalah 0,9648. Untuk menguji dapat tidaknya kurva kalibrasi ini digunakan dalam pengukuran ion Hg^{2+} dengan konsentrasi yang belum diketahui maka dapat dilakukan dengan menggunakan uji t pada nilai R dari kurva kalibrasi tersebut.

Uji t ini dapat dilakukan dengan persamaan :

$$t_{hitung} = \frac{[r]\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$$

Dimana jika $t_{hitung} > t_{tabel}$ maka hipotesis ditolak, dan
 $t_{hitung} < t_{tabel}$ maka hipotesis diterima.

$$t = \frac{[0.9822]\sqrt{5-2}}{\sqrt{1-0.9648}}$$

$$t = 9,038$$

t_{tabel} dengan selang kepercayaan 95% adalah 3,18. Dari nilai tersebut dapat disimpulkan bahwa kurva kalibrasi tersebut dapat digunakan untuk menentukan konsentrasi ion Hg^{2+} yang belum diketahui.

Lampiran –9. Data Pengamatan Proses Imobilisasi Sensor Dengan Teknik Sol-Gel

a. Katalis asam

Campuran TEOS, etanol, H₂O dan HCl (0.1 M) dengan perbandingan berturut-turut adalah 52%, 40%, 9%, dan 0,1% (persen volum). Selanjutnya dalam larutan tersebut ditambahkan ditizone yang telah direaksikan dengan ZnSO₄, dan di stirer secara diskontinu sampai larutan mengental (\pm 1 minggu) . Sebelum larutan mengental pada waktu \pm 4 jam campuran tersebut berubah warna dari merah menjadi bening. Setelah larutan mengental campuran dikeringkan dan selanjutnya dicoba direaksikan dengan ion Hg(II) tetapi tidak mengalami perubahan warna.

b. Katalis Basa

Campuran TEOS, etanol, H₂O dan NaOH (0,1 M) dengan perbandingan berturut-turut adalah 52%, 40%, 9%, dan 0,1% (persen volum). Selanjutnya dalam larutan tersebut ditambahkan ditizone yang telah direaksikan dengan ZnSO₄, dan di stirer secara diskontinu sampai larutan mengental. Begitu Zn-ditizonat ditambahkan beberapa saat kemudian larutan berubah warna dari merah menjadi kuning. Setelah larutan mengental campuran dikeringkan dan selanjutnya dicoba direaksikan dengan ion Hg(II) tetapi tidak mengalami perubahan warna.

Lampiran-11. Perhitungan LOD

Untuk menghitung LOD dapat dilakukan dengan menghitung dahulu $S_{y/x}$ dengan rumus yang diberikan oleh Miller (1991):

$$S_{\frac{y}{x}} = \left\{ \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2} \right\}^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (4.3)$$

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.

Persamaan Garis lurus yang diperoleh dari kurva kalibrasi adalah :

$$Y = 0,0483x + 0,5658$$

Nilai x berturut turut adalah 1, 5, 10, 25, dan 50.

Nilai y_i berturut-turut adalah 0.41, 0.78, 1.18, 2.01, dan 2.84.

Maka dari sini \hat{y} dapat dicari dimana nilainya adalah : 0.61, 0.81, 1.05, 1.77, 2.98 .

Dengan memasukkan harga-harga y_i dan \hat{y} pada persamaan (4.3) maka didapat harga $S_{y/x} = 0,22$

Harga LOD dapat ditentukan dengan memasukan nilai $S_{y/x}$ padapersamaan

$$Y = y_b + 3 S_d$$

Dimana : y_b = Intersep dari kurva kalibrasi

$$S_d = S_{y/x}$$

$$\text{Maka : } Y = 0,0483x + 3 (0,22)$$

$$Y = 1,23$$

Nilai LOD dapat ditentukan dengan memasukkan nilai Y padapersamaan garis lurus

$$Y = 0,0483x + 0,5658, \text{ maka :}$$

$$1,23 = 0,0483x + 0,5658$$

$$x = 13,66$$

Maka Limit deteksi (LOD) dari sensor kapiler ini dengan cara ini adalah 13,66 ppm.

Limit deteksi juga bisa ditentukan langsung dari konsentrasi terkecil yang mampu dibaca oleh sensor. Cara ini digunakan karena sensor kapiler ini tidak mempunyai signal blanko. Limit deteksi dari sensor kapiler ini bisa langsung ditentukan yaitu sebesar 1 ppm.