

**STUDI PENGGUNAAN KURKUMIN SEBAGAI MODIFIER ELEKTRODA
PASTA KARBON UNTUK ANALISIS TIMBAL (II) SECARA *STRIPPING*
VOLTAMMETRY**



Disusun Oleh :

Rini Apriliani

M 0303046

SKRIPSI

**Ditulis dan diajukan untuk memenuhi sebagian persyaratan mendapatkan
gelar Sarjana Sains Kimia**

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

UNIVERSITAS SEBELAS MARET

SURAKARTA

2009

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini dibimbing oleh :

Pembimbing I

Pembimbing II

Sri Hastuti, M.Si.
NIP. 19710408 199702 2001

Abu Masykur, M.Si.
NIP. 19710426 199702 1001

Dipertahankan di depan tim penguji pada:

Hari : Senin

Tanggal : 24 Agustus 2009

Anggota Tim Penguji:

1. Dra. Tri Martini, M.Si.
NIP. 19581029 198503 2002

1.

2. Saptono Hadi, M.Si. Apt.
NIP. 19760403 200501 1001

2.

Disahkan Oleh

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Sebelas Maret Surakarta

Ketua Jurusan Kimia,

Prof. Drs. Sentot Budi Rahardjo, Ph.D.
NIP. 19560507 198601 1001

PERNYATAAN

Dengan ini saya menyatakan bahwa skripsi saya yang berjudul **“STUDI PENGGUNAAN KURKUMIN SEBAGAI MODIFIER ELEKTRODA PASTA KARBON UNTUK ANALISIS TIMBAL (II) SECARA *STRIPPING VOLTAMMETRY*”** adalah benar-benar hasil penelitian sendiri dan tidak terdapat karya yang pernah diajukan untuk memperoleh gelar kesarjanaan di suatu perguruan tinggi, dan sepanjang pengetahuan saya juga tidak terdapat kerja atau pendapat yang pernah ditulis atau diterbitkan oleh orang lain, kecuali yang secara tertulis diacu dalam naskah ini dan disebutkan dalam daftar pustaka.

Surakarta, Agustus 2009

RINI APRILIANI

ABSTRAK

Rini Apriliani, 2009. STUDI PENGGUNAAN KURKUMIN SEBAGAI MODIFIER ELEKTRODA PASTA KARBON UNTUK ANALISIS TIMBAL (II) SECARA STRIPPING VOLTAMMETRY. Skripsi. Jurusan Kimia. Fakultas MIPA. Universitas Sebelas Maret.

Studi untuk mengetahui kemampuan kurkumin sebagai modifier elektroda pasta karbon untuk mendapatkan analisis timbal (II) yang mudah, murah, sensitif, dan memiliki limit deteksi yang rendah telah dilakukan. Analisis timbal (II) dilakukan secara voltametri pelucutan kembali (*stripping voltammetry*). Modifikasi elektroda pasta karbon dilakukan dengan metode *bulk modified*, yakni dengan mencampurkan grafit, minyak parafin dan kurkumin dengan perbandingan 3:4:3, 3:3:4, dan 3:2:5. Pengukuran dilakukan dengan mencelupkan elektroda ke dalam sel voltametri yang berisi 25 mL larutan timbal (II) dan larutan elektrolit KCl 0.05 M dalam buffer asetat. Pengukuran dilakukan dalam dua tahapan. Tahap pertama yaitu tahap deposisi, dilakukan pada potensial -0.6 V dengan variasi pH 3, 4, 5, 6, 7, 8 dan variasi waktu deposisi 0, 15, 30, 60, 120 detik. Tahap kedua adalah tahap *stripping*, pada tahap ini dilakukan variasi kecepatan *scan* pengukuran 5, 10, 20, 30, 40, 50 mV/detik. Daerah konsentrasi linier diselidiki pada rentang konsentrasi 0-70 ppb. Adanya gangguan logam lain seperti tembaga (II) dan kadmium (II) diselidiki.

Respon arus puncak timbal (II) diberikan oleh elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin pada -0,493 V vs Ag/AgCl (KCl jenuh). Komposisi elektroda terbaik adalah dengan perbandingan grafit : minyak parafin : kurkumin = 3:2:5, dimana timbal (II) dapat terukur pada skala ppb secara *differential pulse voltammetry*. Kondisi optimum pengukuran diperoleh pada buffer asetat pH 4, waktu deposisi 60 detik, dan kecepatan *scan* 10 mV/detik. Daerah konsentrasi linier diperoleh pada rentang konsentrasi 4,995 – 49,504 ppb dengan limit deteksi $1,3438 \pm 0,0096$ ppb dan $R^2 = 0,9966$. Interferensi dari logam tembaga (II) dan kadmium (II) mempengaruhi arus puncak timbal (II) masing-masing sebesar 59,60 % dan 56,74%.

Kata kunci : timbal (II), voltametri, kurkumin, elektroda pasta karbon.

ABSTRACT

Rini Apriliani, 2009. STUDY OF CURCUMIN AS CARBON PASTE ELECTRODE MODIFIER FOR STRIPPING VOLTAMMETRIC ANALYSIS OF LEAD (II). Thesis. Department of Chemistry. Mathematics and Natural Sciences Faculty. Sebelas Maret University.

Curcumin was studied to know its abilities as modifier of carbon paste electrodes to reach a low cost, simple, good sensitivity, and low detection limit for lead (II) analysis. Lead (II) analysis was done by stripping voltammetry. Carbon paste electrodes were modified by bulk modified method, where weighed amounts of graphite powder, paraffine oil, and curcumin were mixed in 3:4:3, 3:3:4, and 3:2:5. The electrode was dipped into a voltammetric cell which was filled with 25 mL solution of lead (II) and KCl 0.05 M as supporting electrolyte in acetate buffer for measurements. The measurements were done in two steps. The first step was deposition, it was done at potential -0.6 V with pH variation of 3, 4, 5, 6, 7, 8 and deposition time variation of 0, 15, 30, 60, 120 s. The second step was stripping, it was done by variation of scan rate 5, 10, 20, 30, 40, 50 mV/s. A linear range was studied at concentration 0-70 ppb. Interference from another metal ions such as copper (II) and cadmium (II) in lead (II) analysis were also studied.

Voltammetric responses of lead (II) were resulted by carbon paste electrodes modified with curcumin at potential -0.493 V vs Ag/AgCl (saturated KCl). The best composition of electrodes were the electrodes with weighed amounts of graphite powder: paraffine oil: curcumin in 3:2:5, where the measurements of lead (II) showed good results in ppb by differential pulse voltammetry. The optimum operating conditions and parameters were achieved on pH 4 of acetate buffer, in 60 s of accumulation time, and on 10 mV/s of scan rate. A linear concentration area of lead (II) was in range of 4.995 – 49.504 ppb with lower detection limit on 1.3438 ± 0.0096 ppb and correlation factor 0.9966. Copper (II) and cadmium (II) interferenced the peak current of lead (II) 59.60% from copper (II) and 56.74% from cadmium (II).

Keywords : lead (II), voltammetry, curcumin, carbon paste electrode.

MOTTO

Hidup untuk memberi sebanyak-banyaknya bukan untuk menerima sebanyak-banyaknya.

Memberi tanpa berharap dan menerima tanpa prasangka.

Every success begins with hardwork
Every hardwork begins with a necessity
Every necessity comes from a dream
Never doubt a dream (Anonymous).

There is no secret to success
It's the result of preparation, hardwork, and learning from mistakes made a long
the way (Anonymous).

Success is a journey, not a destination.....

PERSEMBAHAN

*Hanyalah sebuah karya kecil namun besar artinya dalam sejarah hidupku.
Karya kecil sebagai wujud perjuangan, kerja keras, curahan pikiran, waktu, dan tenaga.
Karya kecil yang terwujud dari beragam pembelajaran dan pengalaman yang kudapati.*

Pada akhirnya teriring rasa syukur yang mendalam, karya kecil ini kupersembahkan untuk:

*Ayah dan bunda tercinta,
Terima kasihku untuk cinta, kasih sayang, perhatian, pengertian, perjuangan, serta segenap
pengorbanan yang senantiasa menyertai langkah hidupku.*

*Suami tercinta yang menjadi seseorang yang menerimaku apa adanya,
Terima kasih untuk cinta, kasih sayang, perhatian, support, juga kesabaran menemani dalam suka
dan duka yang menyertai.*

*Mbak Henny dan Kak Arwin,
Terima kasih karena pencapaianku ini tak lain juga berkat kalian.*

*Mbak Wien, Mbak Sri, serta keponakan-keponakan tercinta
Terima kasih untuk cinta, kehangatan keluarga, dan support yang selalu hadir untukku.*

Terima kasih Cinta....

KATA PENGANTAR

Puji dan syukur hanya kepada Allah SWT atas segala nikmat dan karunia yang telah dilimpahkan-Nya, sehingga pada akhirnya penulis berhasil menyelesaikan penulisan skripsi yang berjudul **“Studi Penggunaan Kurkumin sebagai Modifier Elektroda Pasta Karbon untuk Analisis Timbal (II) secara Stripping Voltammetry”**. Shalawat beriring salam senantiasa penulis haturkan kepada Rasulullah SAW sebagai pembimbing dan teladan seluruh umat manusia.

Skripsi ini bukanlah hasil kerja keras penulis semata, melainkan terdapat bantuan dari berbagai pihak, baik dalam bentuk pemikiran, kerja, bimbingan, motivasi, serta inspirasi. Berkenaan dengan hal tersebut penulis merasa senang untuk bisa menyampaikan terima kasih kepada :

1. Bapak Prof. Drs. Sutarno, M.Sc., Ph.D., selaku Dekan Fakultas MIPA Universitas Sebelas Maret Surakarta.
2. Bapak Prof. Drs. Sentot Budi Rahardjo, Ph.D., selaku Ketua Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Sebelas Maret Surakarta.
3. Ibu Sri Hastuti, M.Si., selaku pembimbing akademik dan pembimbing I yang telah memberikan bimbingan dengan penuh kesabaran, terima kasih atas waktu, tenaga, pikiran, dan bantuan materiil demi keberhasilan penyusunan skripsi ini.
4. Bapak Abu Masykur, M.Si., selaku pembimbing II yang juga telah memberikan bimbingan dengan penuh kesabaran, terima kasih atas waktu, tenaga, dan pikiran demi keberhasilan penyusunan skripsi ini.
5. Bapak Dr. rer. nat. Fajar Rahman Wibowo, M.Si., selaku Ketua laboratorium Pusat MIPA Sub Laboratorium Kimia Universitas Sebelas Maret Surakarta beserta semua stafnya, terima kasih untuk semua bantuannya.
6. Bapak I. F. Nurcahyo, M. Si., selaku Ketua Laboratorium Dasar Kimia Fakultas MIPA Universitas Sebelas Maret Surakarta beserta stafnya, terima kasih atas bantuannya.
7. Bapak dan Ibu dosen Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Sebelas Maret Surakarta, yang telah memberi bekal ilmu yang sangat berguna bagi penulis.

8. One, Lady, Ria, Dana, Evta, Andie, dan teman-teman semua, yang telah memberi kehangatan, cinta, dan kebersamaan yang sangat berarti.
9. Semua pihak yang tidak dapat penulis sebutkan satu persatu, mohon maaf dan penulis mengucapkan terima kasih atas segala bantuan dan doa.

Penulis sangat menyadari bahwa masih banyak kekurangan pada penulisan skripsi ini. Oleh karena itu, penulis sangat mengharapkan saran dan kritik yang membangun untuk memperbaikinya. Namun demikian, penulis berharap semoga sebuah karya kecil ini bermanfaat bagi pembaca dan bagi perkembangan ilmu pengetahuan.

Surakarta, Agustus 2009

Penulis

DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PENGESAHAN	ii
HALAMAN PERNYATAAN	iii
HALAMAN ABSTRAK	iv
HALAMAN ABSTRACT.....	v
HALAMAN MOTTO.....	vi
HALAMAN PERSEMBAHAN.....	vii
KATA PENGANTAR	viii
DAFTAR ISI	x
DAFTAR TABEL	xiii
DAFTAR GAMBAR	xiv
DAFTAR LAMPIRAN.....	xvi
BAB I PENDAHULUAN.....	1
A. Latar Belakang Masalah	1
B. Perumusan Masalah	4
1. Identifikasi Masalah.....	4
2. Batasan Masalah	6
3. Rumusan Masalah.....	6
C. Tujuan Penelitian	7
D. Manfaat Penelitian	8
BAB II DASAR TEORI	9
A. Tinjauan Pustaka.....	9
1. Voltametri	9
2. Kurkumin	20
3. Logam Timbal (Pb).....	21
B. Kerangka Pemikiran.....	24
C. Hipotesis.....	25

BAB III METODOLOGI PENELITIAN.....	27
A. Metode Penelitian	27
B. Tempat dan Waktu Penelitian	27
C. Alat dan Bahan	27
1. Alat yang Digunakan.....	27
2. Bahan yang Dibutuhkan.....	28
D. Prosedur Kerja	28
1. Pembuatan Larutan	28
2. Pembuatan Elektroda Pasta Karbon Termodifikasi Kurkumin.....	30
3. Penentuan Fungsi Kurkumin sebagai Modifier	30
4. Penentuan Komposisi Elektroda Terbaik.....	31
5. Penentuan Kondisi Optimum Pengukuran.....	31
a. Penentuan pH Optimum.....	31
b. Penentuan Waktu Deposisi Optimum.....	31
c. Penentuan Kecepatan <i>Scan</i> Optimal	32
6. Penentuan Keterulangan Elektroda.....	32
7. Penentuan Daerah Konsentrasi Linier	32
8. Penentuan Interferensi Logam Lain.....	33
E. Teknik Pengumpulan dan Analisis Data	33
1. Teknik Pengumpulan Data	33
2. Teknik Analisis Data	34
BAB IV HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN.....	36
A. Penentuan Fungsi Kurkumin sebagai Modifier Elektroda Pasta Karbon dalam Analisis Timbal (II) secara <i>Stripping Voltammetry</i>	36
B. Pengaruh Komposisi Elektroda Pasta Karbon Termodifikasi Kurkumin terhadap Voltamogram Timbal (II)	38
C. Penentuan Kondisi Optimum Pengukuran	40
1. Penentuan pH Optimum.....	40
2. Penentuan Waktu Deposisi Optimum.....	42
3. Penentuan Kecepatan <i>Scan</i> Optimum.....	44
D. Keterulangan Elektroda.....	46

E. Penentuan Daerah Konsentrasi Linier.....	48
F. Pengaruh Penambahan Logam Lain dalam Analisis Timbal (II).....	50
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	54
A. Kesimpulan	54
B. Saran.....	54
DAFTAR PUSTAKA	55
LAMPIRAN-LAMPIRAN	59

DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 1. Pembuatan Larutan Timbal (II) pada Daerah Konsentrasi 0–70 ppb.....	32
Tabel 2. Hasil Pengukuran Timbal (II) 5 ppm dalam Buffer Asetat pH 7 dengan Komposisi Elektroda, Grafit:Minyak Parafin:Kurkumin = 3:4:3, 3:3:4, 3:2:5	39
Tabel 3. Hasil Pengukuran Timbal (II) 5 ppm dalam Berbagai Kondisi pH Larutan Analit	41
Tabel 4. Hasil Pengukuran Timbal (II) 5 ppm dalam Buffer Asetat pH 4 dengan Variasi Waktu Deposisi.....	43
Tabel 5. Hasil Pengukuran Timbal (II) 5 ppm dalam Buffer Asetat pH 4 dengan Deposisi 60 Detik dan Variasi Kecepatan <i>Scan</i>	45
Tabel 6. Hasil Pengukuran Timbal (II) 5 ppm dalam Buffer Asetat pH 4 dengan Deposisi 60 Detik dan Kecepatan Scan 0,01 V/detik	47
Tabel 7. Hasil Pengukuran Timbal (II) pada Daerah Konsentrasi 0–69,033 ppb....	49
Tabel 8. Persamaan Korelasi Daerah Konsentrasi Timbal (II) 0–69,033 ppb.....	50
Tabel 9. Hasil Pengukuran Timbal (II) 40 ppb dengan Pengaruh Penambahan Logam Lain.....	51

DAFTAR GAMBAR

	Halaman
Gambar 1. Skema Sel Voltametri (Wang, 1994).....	11
Gambar 2. <i>Scan</i> Potensial untuk Voltametri Pelucutan Anoda (Wang, 1994)....	17
Gambar 3. <i>Scan</i> Potensial Teknik <i>Adsorptive Stripping Voltammetry</i> (Wang, 1994).....	19
Gambar 4. <i>Scan</i> Potensial teknik Voltametri Siklis	19
Gambar 5. Struktur Molekul Kurkumin.....	21
Gambar 6. Logam Timbal (Pb) (webmineral.com).....	22
Gambar 7. Struktur Badan Elektroda	30
Gambar 8. Voltamogram Pengukuran Larutan (a) KCl 0,05 M dalam Buffer Asetat pH 7 dan (b) Timbal (II) 5 ppm + KCl 0,05 M dalam Buffer Asetat pH 7 dengan Elektroda Pasta Karbon Termodifikasi Kurkumin	36
Gambar 9. Voltamogram Pengukuran Timbal (II) 5 ppm dalam Buffer Asetat pH 7 dengan Komposisi Elektroda, Grafit:Minyak Parafin: Kurkumin = (A) 3:4:3, (B) 3:3:4, (C) 3:2:5	38
Gambar 10. Kurva Arus Puncak Pengukuran Timbal (II) 5 ppm dalam Berbagai Kondisi pH Larutan Analit	40
Gambar 11. Kurva Hubungan antara pH Larutan Analit terhadap Tinggi Arus Puncak Pengukuran Timbal (II) 5 ppm.....	41
Gambar 12. Voltamogram Pengukuran Timbal (II) 5 ppm dalam Buffer Asetat pH 4 dengan Variasi Waktu Deposisi.....	43
Gambar 13. Kurva Hubungan antara Waktu Deposisi terhadap Tinggi Arus Puncak Pengukuran Timbal (II) 5 ppm dalam Buffer asetat pH 4.....	43
Gambar 14. Voltamogram Pengukuran Timbal (II) 5 ppm dalam Buffer Asetat pH 4 dengan Deposisi 60 Detik dan Variasi Kecepatan <i>Scan</i>	45
Gambar 15. Kurva Hubungan antara Kecepatan <i>Scan</i> terhadap Tinggi Arus Puncak Pengukuran Timbal (II) 5 ppm dalam Buffer Asetat pH 4 dengan Deposisi 60 Detik	45

Gambar 16. Voltamogram Pengukuran Timbal (II) 5 ppm dalam Buffer Asetat pH 4, Deposisi 60 Detik, dan Kecepatan <i>Scan</i> 0,01 V/detik	47
Gambar 17. Kurva Hubungan antara Keterulangan Elektroda Pasta Karbon Termodifikasi Kurkumin terhadap Arus Puncak Pengukuran Timbal (II) 5 ppm dalam Kondisi Optimum.....	48
Gambar 18. Voltamogram Pengukuran Daerah Konsentrasi Linier Larutan Timbal (II).....	49
Gambar 19. Kurva Hubungan antara Konsentrasi Larutan Timbal (II) terhadap Tinggi Arus Puncak	49
Gambar 20. Kurva Hubungan antara Konsentrasi Logam Pengganggu terhadap Arus Puncak Pengukuran Timbal (II) 40 ppb	51
Gambar 21. Kurva Arus Puncak Pengukuran Selektifitas Elektroda Pasta Karbon Termodifikasi Kurkumin, (A) Larutan Timbal (II) 40 ppb dan (B) Larutan Timbal (II) 40 ppb + Tembaga (II) 40 ppb.....	52
Gambar 22. Kurva Arus Puncak Pengukuran Selektifitas Elektroda Pasta Karbon Termodifikasi Kurkumin, (A) Larutan Timbal (II) 40 ppb dan (B) Larutan Timbal (II) 40 ppb + Kadmium (II) 40 ppb.....	53

DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
Lampiran 1. Kondisi Pengukuran Larutan KCl 0,05 M dalam Buffer Asetat pH 7 dan Larutan Timbal (II) 5 ppm + KCl 0,05 M dalam Buffer Asetat pH 7 dengan Elektroda Pasta Karbon Termodifikasi Kurkumin	59
Lampiran 2. Kondisi Pengukuran Larutan Timbal (II) 5 ppm dalam Buffer Asetat pH 7 dengan Elektroda Pasta Karbon Termodifikasi Kurkumin Variasi Komposisi	60
Lampiran 3. Kondisi Pengukuran Larutan Timbal (II) 5 ppm dalam Buffer Asetat Variasi pH (3, 4, 5, 6, 7, 8).....	61
Lampiran 4. Kondisi Pengukuran Larutan Timbal (II) 5 ppm dalam Buffer Asetat pH 4 dengan Variasi Waktu Deposisi.....	62
Lampiran 5. Kondisi Pengukuran Larutan Timbal (II) 5 ppm dalam Buffer Asetat pH 4, Deposisi 60 Detik dan Variasi Kecepatan <i>Scan</i>	63
Lampiran 6. Kondisi Optimum Pengukuran Larutan Timbal (II) 5 ppm.....	64
Lampiran 7. Kondisi Pengukuran Larutan Timbal (II) dengan Variasi Konsentrasi dalam Kondisi Optimum.....	65
Lampiran 8. Kondisi Pengukuran Larutan Timbal (II) 40 ppb dengan Penambahan Tembaga (II) dan Kadmium (II) Variasi Konsentrasi	66
Lampiran 9. Perhitungan Pembuatan Daerah Konsentrasi Linier Timbal (II) pada Rentang Konsentrasi 0–70 ppb.....	67
Lampiran 10. Persamaan Korelasi Daerah Linier pada Rentang 0–69,033 ppb.....	69
Lampiran 11. Perhitungan Limit Deteksi dan Persamaan Korelasi	71
Lampiran 12. Perbandingan Limit Deteksi Elektroda Pasta Karbon dengan Beberapa Modifier dalam Analisis Timbal (II).....	73

BAB I PENDAHULUAN

A. Latar Belakang Masalah

Hasil kegiatan manusia selalu menghasilkan limbah. Di samping limbah yang mengandung bahan-bahan organik, limbah dapat juga mengandung unsur logam berat, terutama limbah yang berasal dari kegiatan industri. Unsur logam berat adalah unsur yang mempunyai densitas lebih dari 5 gr/cm³ (Fardiaz, 1992). Beberapa unsur logam berat, di antaranya arsen (As), timbal (Pb), merkuri (Hg), kadmium (Cd), dan kromium (Cr) termasuk ke dalam "top-20" B3 (Bahan Berbahaya dan Beracun). Bahan Berbahaya dan Beracun adalah setiap bahan yang karena sifat atau konsentrasi, jumlahnya, baik secara langsung maupun tidak langsung, dapat mencemarkan dan/atau merusakkan lingkungan hidup, kesehatan, kelangsungan hidup manusia serta makhluk hidup lain (Pasal 1 (17) UU No. 23 1997). Menurut data dari *Environmental Protection Agency* (EPA) tahun 1997, yang menyusun "top-20" B3, yaitu: arsen, timbal, merkuri, vinil klorida, benzena, bifenil poliklorin (PCBs), kadmium, benzo(a)piren, benzo(b)florantin, hidrokarbon aromatik polisiklis, kloroform, aroklor 1254, DDT, aroklor 1260, trikloroetilen, kromium (heksa valen), dibenz[a,h]antrasen, dieldrin, heksaklorobutadien, klordan (Sudarmaji, dkk, 2006).

Berbeda dengan logam biasa, logam berat menimbulkan efek-efek khusus pada makhluk hidup yaitu keracunan. Salah satu bahan logam berat yang dapat menimbulkan gangguan kesehatan adalah timbal (Pb) (Suharto, 2005). Adanya timbal dalam peredaran darah dan dalam otak manusia mengakibatkan berbagai gangguan fungsi jaringan dan metabolisme. Menurut standar badan kesehatan dunia (WHO), standar timbal di dalam darah yang bisa ditolerir sebesar 10 mikrogram per desiliter (<http://www.tribun-timur.com>). Manusia menyerap timbal melalui udara, debu, air dan makanan. Baku mutu yang ditetapkan berdasarkan Peraturan Pemerintah Republik Indonesia No. 82 Tahun 2001 yaitu kandungan logam untuk timbal (Pb) tidak boleh melebihi 0,03 ppm pada suatu perairan (Rahman, 2006). Para ahli lingkungan telah banyak mencurahkan perhatiannya pada pencemaran logam berat beracun. Logam-logam di lingkungan perairan (*hydrosphere*) umumnya berada

dalam bentuk ion. Meskipun dalam jumlah yang sangat sedikit, logam-logam berat tersebut dapat menimbulkan efek berbahaya pada lingkungan. Namun, pada prakteknya sangat sukar untuk dapat mendeteksi unsur-unsur logam berat dalam level ppb. Dengan demikian, diperlukan teknik dan peralatan yang baik untuk dapat memonitor kadar logam berat beracun tersebut di perairan (Soekarnen, 2005). Penentuan kadar logam berat dalam air umumnya menggunakan metode *atomic absorption spectrophotometry* (AAS) dan metode *inductively coupled plasma atomic emission spectrophotometry* (ICP-AES). Namun, kedua metode ini membutuhkan biaya yang mahal dan juga kurang praktis. Oleh karena itu diperlukan sebuah metode alternatif yang dapat mengatasi keterbatasan kedua metode tersebut. Voltametri dipilih sebagai alternatif metode analisis karena memiliki sensitivitas tinggi, limit deteksi rendah pada skala ppb, penggunaannya mudah dan preparasi sampel yang mudah (Ensafi, dkk., 2001; Zhang, and Huang, 2001).

Voltametri merupakan salah satu metode elektroanalitik yang didasarkan pada proses oksidasi-reduksi pada permukaan elektroda. Voltametri pelucutan kembali (*stripping voltammetry*) merupakan salah satu dari metode voltametri yang banyak digunakan dalam analisis logam berat karena memiliki sensitivitas analisis yang baik, logam-logam dengan konsentrasi yang sangat kecil dapat dianalisis. Pada metode ini, ion-ion logam direduksi pada permukaan elektroda sehingga terbentuk amalgam (Mondragon, 2002; Ensafi, dkk., 2001; Adeloju, and Hadjichari, 1999). Jumlah logam yang terakumulasi berbanding lurus dengan waktu deposisi yang diberikan (Sitorus, 2005).

Kinerja dari metode voltametri sangat dipengaruhi oleh material elektroda kerja. Elektroda kerja yang populer digunakan antara lain adalah elektroda raksa, elektroda karbon, atau elektroda logam mulia (terutama platina dan emas). Penggunaan elektroda raksa pada teknik *stripping voltammetry* untuk analisis logam-logam berat memerlukan penanganan khusus karena sifatnya yang beracun. Elektroda raksa juga memiliki keterbatasan rentang potensial anoda, sehingga tidak dapat digunakan untuk pengukuran senyawa-senyawa yang mudah teroksidasi. Elektroda alternatif yang biasa digunakan adalah elektroda padat yang dimodifikasi dengan senyawa pengompleks (Saprudin, dkk., 2002). Elektroda padat memiliki

rentang potensial anoda yang lebih luas. Dari beraneka bahan padat yang dapat digunakan sebagai elektroda kerja, yang paling sering digunakan adalah karbon, platina, dan emas. Elektroda berbasis karbon sekarang ini sangat berkembang dalam bidang elektroanalisis karena memiliki beberapa keunggulan, yaitu rentang potensial yang luas, arus latar rendah, murah, inert, dan cocok digunakan untuk bermacam-macam sensor (Wang, 1994).

Pasta karbon merupakan elektroda murah, permukaannya dapat diperbaharui, permukaannya berpori dan dapat dibuat dalam bentuk yang kecil, sehingga modifikasi elektroda pasta karbon banyak dipilih sebagai elektroda pengganti raksa (Wang, 1994; Raoof, et al., 2004). Elektroda pasta karbon pada dasarnya dapat dimodifikasi secara kimia untuk meningkatkan kinerjanya dalam mendeteksi sampel dalam kadar yang sangat kecil. Elektroda pasta karbon dapat dimodifikasi dengan mencampurkan modifier sebagai salah satu bahan elektroda (*bulk modified*) maupun dengan melapisi permukaan elektroda dengan film tipis dari modifier (*surface modified*) (Wang, 1994; Kurtner, et al., 1998). Beberapa elektroda pasta karbon yang telah dimodifikasi secara kimia di antaranya adalah : elektroda pasta karbon termodifikasi *crown ethers* untuk menentukan logam timbal (II) dengan limit deteksi 0,02 ppm (Ijeri, and Srivastava, 2001); elektroda pasta karbon termodifikasi 1-(2-Piridil-Azo)-2-Naftol (PAN) untuk menentukan logam timbal (II) dengan limit deteksi 0,2 ppm (Saprudin, dkk., 2002); dan elektroda pasta karbon termodifikasi *dithiodibenzoic* dan *mercaptobenzoic acids* untuk menentukan logam timbal (II) dengan limit deteksi 0,01 ppm ($5,01 \cdot 10^{-8}$ M) dan 0,008 ppm ($3,98 \cdot 10^{-8}$ M) (Gismera, et al., 2006). Modifier yang biasanya digunakan pada elektroda pasta karbon adalah suatu senyawa pengompleks.

Kunyit (*Curcuma longa* Linn.) merupakan tanaman rempah dan obat yang banyak dimanfaatkan oleh masyarakat Indonesia. Menurut Sudarsono (1996), rimpang kunyit mengandung dua kelompok senyawa kimia, yaitu minyak atsiri dan kurkuminoid yang terdiri dari kurkumin, desmetoksikurkumin dan bidesmetoksikurkumin. Dari ketiga senyawa kurkuminoid tersebut, kurkumin merupakan komponen terbesar (Sumiati, dan Adnyana, 2004). Kurkumin merupakan pigmen polifenol yang memberikan warna kuning pada rimpang kunyit. Pemanfaatan

kurkumin ini terkait dengan adanya gugus β -diketon pada struktur kimianya (Widodo, dkk., 2006). Peran kurkumin sebagai ligan pengompleks didukung oleh adanya pasangan elektron bebas (*lone pair electron*) dari gugus β -diketon yang dapat mengikat/menjerat logam, sehingga terbentuk kompleks logam-kurkumin. Sehingga pengkajian lebih jauh pada gugus ini menjadi studi yang cukup menarik untuk dilakukan.

Pada penelitian ini akan dilakukan analisis timbal (II) menggunakan elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin secara *stripping voltammetry*. Elektroda pasta karbon termodifikasi dibuat dengan mencampurkan grafit, minyak parafin, dan kurkumin. Grafit digunakan sebagai bahan penghantar listrik yang baik, bersifat inert, dan memiliki rentang potensial yang luas. Minyak parafin digunakan sebagai pengikat karena dalam pengukuran tidak ikut bereaksi (inert) dan stabil dalam campuran (Svancara, et al., 2002). Pemilihan kurkumin sebagai modifier elektroda pasta karbon dilakukan karena kurkumin merupakan suatu ligan pengompleks, tidak larut dalam air, serta memungkinkan untuk dapat menjerat/mengikat logam timbal (II) yang tergolong logam berat.

Metode *stripping voltammetry* menggunakan elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin meliputi dua perlakuan, yaitu akumulasi timbal (II) pada permukaan elektroda (deposisi) secara kompleksasi dan *scan voltametri (stripping)*. Proses deposisi dipengaruhi oleh faktor pH, potensial deposisi, dan waktu deposisi sedangkan proses *stripping* dipengaruhi oleh faktor kecepatan *scan* pengukuran. Kelebihan teknik ini adalah pada saat *stripping*, arus hanya timbul dari analit yang menempel pada permukaan elektroda sehingga gangguan dari matrik sangat kecil. Hal ini menyebabkan sensitivitas dan selektivitas yang tinggi dan limit deteksi yang rendah dalam skala ppb (Wang, 1994).

B. Perumusan Masalah

1. Identifikasi Masalah

Analisis timbal (II) secara *stripping voltammetry* dilakukan menggunakan elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin. Perubahan puncak arus yang terjadi pada voltamogram pengukuran logam timbal (II) secara *stripping voltammetry*

menunjukkan kemampuan kurkumin sebagai modifier untuk elektroda pasta karbon. Komposisi ketiga bahan penyusun elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin (grafit:minyak parafin:kurkumin) berpengaruh terhadap reaktivitas dan daya hantar elektroda, sehingga perlu divariasikan berdasarkan persentase berat untuk mendapatkan elektroda dengan sensitivitas dan reproduktibilitas yang tinggi dalam menentukan logam timbal (II).

Banyaknya logam timbal (II) yang terjerat pada elektroda pasta karbon termodifikasi dipengaruhi oleh kondisi pengukuran. Tinggi arus puncak yang terukur dipengaruhi oleh pH dan waktu deposisi pada tahap deposisi. Proses pembentukan kompleks timbal-kurkumin dipengaruhi oleh derajat keasaman larutan. Larutan elektrolit yang biasa digunakan dalam pengukuran antara lain adalah buffer amonia, asetat, dan sitrat. Pada kondisi asam akan terjadi kompetisi antara ion logam dan proton (H^+) untuk terikat pada ligan sebab keduanya berperan sebagai asam Lewis, karena jumlah proton (H^+) yang banyak pada suasana asam maka ligan akan lebih dominan mengikat proton (H^+). Pembentukan kompleks timbal-kurkumin akan menurun pada pH tertentu karena terbentuknya $Pb(OH)_2$. Pada pH tinggi akan terjadi kompetisi antara OH^- dan ligan untuk berikatan dengan ion logam sebab keduanya berperan sebagai basa Lewis. Waktu deposisi juga mempengaruhi jumlah timbal (II) yang terdeposisi pada permukaan elektroda, semakin lama waktu deposisi semakin banyak timbal (II) yang terdeposisi sampai akhirnya stabil.

Tinggi arus puncak yang terukur juga dipengaruhi oleh faktor kecepatan *scan* pengukuran pada tahap *stripping*, yaitu pada tinggi rendahnya arus puncak dan lebar sempitnya kurva. Semakin cepat kecepatan *scan* maka puncak arus meningkat tetapi kurva semakin lebar, semakin rendah kecepatan *scan* maka puncak arus menurun dan kurva menyempit.

Keterulangan elektroda pasta karbon termodifikasi ditentukan dengan melakukan pengukuran secara berulang terhadap larutan timbal (II) menggunakan satu elektroda pasta karbon termodifikasi dan pengukuran dilakukan pada kondisi yang sama.

Respon elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin terhadap logam timbal (II) perlu diteliti dan diharapkan hubungan antara tinggi arus puncak terhadap

konsentrasi timbal (II) adalah linier pada skala ppb untuk mendapatkan analisa yang lebih sensitif dengan limit deteksi yang rendah. Daerah linier diuji pada beberapa konsentrasi ion logam. Adanya gangguan dari ion logam lain sebagai parameter selektivitas pengukuran ditentukan dengan analisis analit dengan penambahan ion logam pengganggu dalam larutan analit.

2. Batasan Masalah

Berdasarkan hal-hal yang telah diuraikan di atas dan mengingat adanya keterbatasan waktu, dana dan fasilitas, maka penelitian ini dibatasi dengan masalah pada :

- a. Modifier yang digunakan adalah kurkumin.
- b. Komposisi elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin yang dicobakan adalah dengan perbandingan grafit:minyak parafin:kurkumin = 3:4:3, 3:3:4, dan 3:2:5.
- c. Kondisi pengukuran divariasikan, meliputi pH larutan (3, 4, 5, 6, 7, dan 8), waktu deposisi (0, 15, 30, 60, dan 120 detik), dan kecepatan *scan* potensial (5, 10, 20, 30, 40, dan 50 mV/detik) pada larutan timbal (II) dengan konsentrasi 5 ppm dalam buffer asetat.
- d. Analisis karakter pengukuran timbal (II) meliputi keterulangan elektroda, daerah konsentrasi linier (pada range konsentrasi 0–70 ppb), linieritas, dan limit deteksi.
- e. Selektivitas elektroda dianalisis menggunakan logam pengganggu tembaga (II) dan kadmium (II).

3. Rumusan Masalah

Dari identifikasi dan batasan masalah di atas, maka masalah dalam penelitian ini dapat dirumuskan sebagai berikut :

- a. Apakah kurkumin dapat digunakan sebagai modifier elektroda pasta karbon untuk analisis timbal (II) secara *stripping voltammetry*?
- b. Bagaimanakah perbandingan komposisi elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin yang memberikan respon yang lebih baik dalam analisis timbal (II)?

- c. Bagaimana kondisi optimum (pH, waktu deposisi, dan kecepatan *scan*) pada analisis timbal (II) menggunakan elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin?
- d. Bagaimana keterulangan elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin dalam pengukuran larutan timbal (II)?
- e. Berapa daerah linier dan limit deteksi pengukuran timbal (II) dengan menggunakan elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin?
- f. Bagaimana pengaruh ion logam pengganggu tembaga (II) dan kadmium (II) pada selektivitas analisis timbal (II) menggunakan elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin?

C. Tujuan Penelitian

Penelitian ini dilakukan dengan tujuan untuk :

1. Mengetahui apakah kurkumin dapat digunakan sebagai modifier elektroda pasta karbon untuk analisis timbal (II) secara *stripping voltammetry*.
2. Mengetahui perbandingan komposisi elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin yang memberikan respon yang lebih baik dalam analisis timbal (II).
3. Menentukan kondisi optimum (pH, waktu deposisi, dan kecepatan *scan*) dalam analisis timbal (II) menggunakan elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin.
4. Mengetahui keterulangan elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin dalam pengukuran larutan timbal (II).
5. Menentukan daerah linier dan limit deteksi pengukuran timbal (II) menggunakan elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin.
6. Menentukan pengaruh ion logam tembaga (II) dan kadmium (II) terhadap analisis timbal (II) menggunakan elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin.

D. Manfaat Penelitian

1. Memperluas kajian terhadap pemanfaatan kurkumin.
2. Memberikan alternatif analisis timbal (II) dalam perairan pada konsentrasi rendah.
3. Memperluas penggunaan metode voltametri sebagai metode analisis yang baik untuk logam.

BAB II DASAR TEORI

A. Tinjauan Pustaka

1. Voltametri

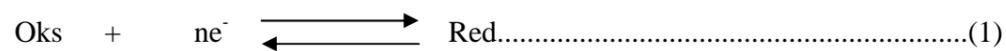
Voltametri adalah metode elektrokimia dimana kelakuan arus – potensial diamati. Voltametri berasal dari kata *Volt – Amperro – Metry*. Kata *Volt* merujuk pada potensial, *Amperro* merujuk pada arus, dan *Metry* merujuk pada pengukuran, jadi bisa diartikan bahwa pemberian potensial pada elektroda kerja dan arus yang timbul dari hasil reaksi diukur. Timbulnya arus disebabkan karena terjadinya reaksi oksidasi-reduksi pada permukaan elektroda. Arus yang dihasilkan sebanding dengan konsentrasi analit dalam larutan.

Voltametri dikembangkan dari teknik polarografi yang ditemukan oleh kimiawan Cekoslovakia, Jaroslav Heyrovsky pada awal tahun 1920. Polarografi merupakan salah satu tipe voltametri. Pada polarografi digunakan elektroda tetes air raksa sebagai elektroda kerja, dengan pemberian potensial yang klasik (potensial yang diberikan naik atau turun dengan kecepatan konstan dan arus diukur selama pemberian potensial). Polarografi sangat luas digunakan untuk penentuan konsentrasi sampel. Beberapa tipe voltametri yang lain diantaranya adalah: *cathodic stripping voltammetry* (voltametri pelucutan katoda), *anodic stripping voltammetry* (voltametri pelucutan anoda), *adsorptive stripping voltammetry* (voltametri pelucutan adsorpsi), dan voltametri siklis. Penggunaan masing-masing jenis voltametri ini tergantung dari tujuan analisis.

Pada sekitar tahun 1960, beberapa modifikasi yang lebih mendasar dari teknik polarografi dikembangkan untuk meningkatkan sensitivitas, selektivitas, dan memperluas penggunaan alat ini. Seiring kemajuan ilmu elektronika, teknik voltametri juga mengalami perkembangan yang cukup pesat dengan semakin akuratnya pemberian potensial dan pengukuran arus. Beberapa aplikasi voltametri diantaranya untuk analisis di bidang lingkungan, farmasi, sintesis senyawa kompleks, dan sintesis senyawa organik (Skoog, et al., 1998). Modulasi pemberian potensial

juga lebih bervariasi dengan kontrol komputer, sehingga sensitivitas, selektivitas, dan ruang lingkup analisis semakin meningkat.

Voltametri merupakan metode analisis menggunakan teknik potensial terkontrol yaitu pengukuran respon dari analit dengan pemberian potensial pada elektroda. Respon arus yang dihasilkan berasal dari transfer elektron selama proses redoks dari analit. Reaksi yang terjadi adalah :



Dimana Oks dan Red merupakan bentuk analit dalam keadaan oksidasi dan reduksi, dan n menunjukkan jumlah elektron yang terlibat.

Secara termodinamika potensial elektroda dapat digunakan untuk menentukan jenis (analisis kualitatif) dan jumlah (analisis kuantitatif) reaksi yang terjadi berdasarkan persamaan Nerst, sebagai berikut :

$$E = E^{\circ} + \frac{2,303RT}{nF} \log \frac{C_o}{C_R} \dots \dots \dots (2)$$

Dimana E° adalah potensial standar reaksi redoks yang terjadi, R adalah tetapan gas mutlak, T adalah temperatur (K), dan F adalah bilangan Faraday. Arus yang dihasilkan dari reaksi redoks tersebut dinamakan arus Faraday, karena mengikuti hukum Faraday (1 mol bahan memberikan $n \times 96478$ Coloumb listrik). Hasil plot arus Faraday *versus* potensial dinamakan voltamogram.

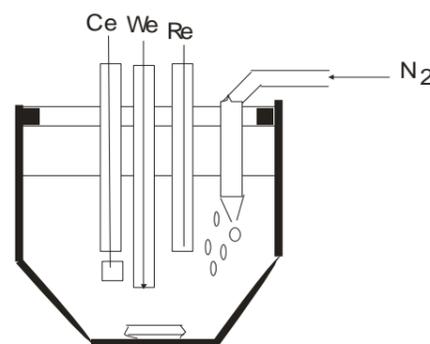
Ion-ion M^{n+} (analit) dalam larutan ruah akan bergerak menuju permukaan elektroda ketika potensial diterapkan. Mekanisme gerakan ion (migrasi ion) dari larutan ruah menuju permukaan elektroda melalui 3 cara yaitu :

- i. Konveksi, adalah migrasi yang disebabkan oleh pengadukan, perbedaan densitas, atau perbedaan temperatur.
- ii. Elektromigrasi, adalah migrasi yang disebabkan kation berpindah menuju katoda dan anion menuju anoda. Arus ini disebabkan oleh muatan yang dibawa oleh ion-ion melalui larutan berdasarkan bilangan transferynya.
- iii. Difusi, adalah migrasi yang dikarenakan adanya suatu gradien konsentrasi. Arus ini disebabkan migrasi spontan dari zat dari konsentrasi tinggi ke konsentrasi rendah.

Seluruh mekanisme migrasi ion akan menimbulkan arus yang sangat kompleks dan menyebabkan hubungan antara arus dan konsentrasi tidak sebanding. Arus dari migrasi ion secara difusi saja yang sebanding dengan konsentrasi. Untuk mendapatkan hubungan yang sebanding maka migrasi ion secara konveksi dan elektromigrasi harus diminimalkan. Konveksi dapat diminimalkan dengan tidak melakukan pengadukan dan penggunaan konsentrasi rendah. Elektromigrasi diminimalkan dengan menambah elektrolit pendukung dalam larutan dengan konsentrasi 50 sampai 100 kali dari konsentrasi analit (Wang, 1994).

a. Sel Voltametri

Sel voltametri terdiri dari elektroda kerja, elektroda pembantu, dan elektroda pembanding dimana ketiganya tercelup dalam sel voltametri yang berisi larutan sampel seperti ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Skema Sel Voltametri (Wang, 1994)

Potensial luar (V), diberikan antara elektroda kerja dan elektroda pembanding. Bila ada reaksi oksidasi maupun reduksi pada elektroda kerja, arus yang dihasilkan dilewatkan ke elektroda pembantu, sehingga reaksi yang terjadi pada elektroda pembantu akan berlawanan dengan reaksi yang terjadi pada elektroda kerja. Untuk mengukur arus yang timbul digunakan amperemeter (A). Antara elektroda kerja dan elektroda pembanding diberikan tahanan (R) yang cukup tinggi agar arus tidak melewati elektroda kerja dan elektroda pembanding, karena bila terjadi reaksi pada elektroda pembanding, potensial elektroda pembanding akan berubah /elektroda rusak.

1) Elektroda Kerja (*Working Electrode/WE*)

Elektroda kerja adalah tempat terjadinya reaksi redoks. Kualitas elektroda kerja tergantung pada dua faktor yaitu reaksi redoks dari analit dan arus latar pada rentang potensial yang dibutuhkan dalam pengukuran. Elektroda kerja harus memiliki syarat-syarat seperti memiliki respon arus yang reproduibel, rentang potensial yang lebar, konduktivitas listrik yang baik, dan permukaan elektroda yang reproduibel. Elektroda yang sering digunakan adalah elektroda merkuri, karbon, dan logam mulia.

(a) Elektroda Merkuri

Merkuri dipilih sebagai bahan pembuat elektroda sebab merkuri memiliki overpotensial aktivasi yang tinggi untuk evolusi hidrogen, rentang potensial katoda yang lebar (dibandingkan elektroda padat), reproduibilitas yang tinggi, dan permukaan yang dapat diperbaharui secara kontinyu. Kekurangan elektroda ini yaitu rentang potensial anoda yang terbatas (merkuri teroksidasi) dan bersifat toksik.

(b) Elektroda Padatan

Elektroda padat memiliki rentang potensial yang lebih besar dibanding elektroda merkuri. Contoh elektroda padat yaitu karbon, platina dan emas. Elektroda perak, nikel dan tembaga digunakan untuk aplikasi spesifik. Faktor penting dari elektroda padat yaitu respon arus yang sangat tergantung pada permukaan elektroda sehingga permukaan elektroda perlu mendapat perlakuan khusus sebelum digunakan untuk mendapatkan reproduibilitas yang baik. Perlakuan yang dilakukan tergantung pada bahan elektroda yang digunakan. Elektroda padat cenderung memiliki permukaan yang heterogen dan kasar yang berpengaruh pada aktivitas elektrokimia.

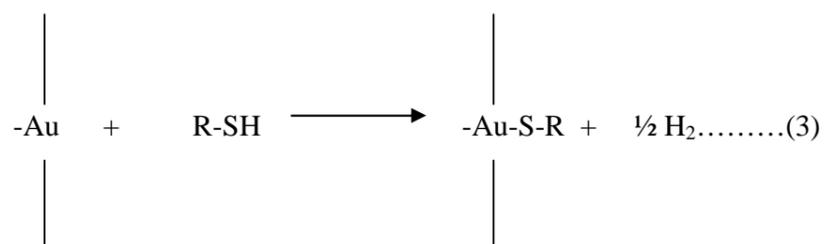
(c) Elektroda Termodifikasi Kimia

Elektroda termodifikasi kimia adalah elektroda yang dimodifikasi permukaannya secara kimia, sehingga sifat elektroda tersebut berbeda. Beberapa tujuan dari elektroda ini adalah untuk mempercepat transfer

elektron, prekonsentrasi dan selektivitas terhadap analit. Menurut Kutner, et al. (1998) ada 4 cara pembuatan elektroda termodifikasi kimia, yaitu :

(1) Metode yang didasarkan pada proses kemisorpsi

Kemisorpsi merupakan proses adsorpsi antara suatu molekul dengan permukaan elektroda dimana keduanya saling membagikan densitas elektron. Anson (1977) melakukan penyelidikan kemisorpsi beberapa aromatik pada permukaan elektroda karbon. Mekanisme reaksi yang terjadi adalah saling membagikan densitas elektron π antara elektroda dan molekul teradsorp. Agen kemisorpsi yang digunakan biasanya berupa tiol, sulfit, disulfit. Contoh kemisorpsi dari alkiltiol pada elektroda :



Dimana Au adalah emas pada permukaan elektroda, dan R adalah alkil tersubstitusi (Kissinger and Heineman, 1996, dalam Anggayati, 2008).

(2) Metode yang didasarkan pada pembentukan ikatan kovalen

Mekanisme metode ini adalah pembentukan ikatan kovalen antara gugus fungsi yang spesifik pada permukaan elektroda dengan molekul yang akan ditarik ke permukaan elektroda (Kissinger and Heineman, 1996, dalam Danawati, 2008).

(3) Elektroda yang dimodifikasi dengan *polymer film*

Metode ini telah banyak menggantikan metode lain. Hal ini disebabkan karena :

- i. Mudah terbentuk lapisan multimolekuler sehingga hasil pengukuran dapat dipercaya dan memiliki reproduisibilitas yang baik.
- ii. Tidak larut ketika kontak dengan pelarut.

- iii. Memiliki stabilitas kimia yang baik.
- iv. Polimer dapat dibuat dengan variasi konsentrasi yang tidak terbatas.
- v. Polimer dengan sifat yang diinginkan dapat disintesis.
- vi. Tipe gugus fungsi lain dapat dengan mudah ditambahkan kedalam polimer, contoh: gugus ionik dapat ditambahkan untuk meningkatkan konduktivitas elektroda.

Polimer yang digunakan terbagi 3 yaitu polimer redoks, polimer pertukaran ion dan polimer koordinasi dan *electronically conductive polymers*.

(4) Komposit

Komposit merupakan modifier yang dicampur dengan sederhana dengan bahan pembuat elektroda yang dapat menghantarkan arus listrik. Sebagai contoh bahan pembuat elektroda yaitu campuran karbon dan pengikat yang disebut sebagai elektroda pasta karbon. Bahan alternatif pembuat elektroda antara lain matriks interkalasi seperti film Langmuir-Blodgett (LB), zeolit, tanah liat, dan pengayak molekuler yang dapat diisi modifier.

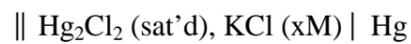
Salah satu jenis elektroda termodifikasi kimia adalah komposit antara grafit sebagai konduktor, cairan pengikat (polimer) dan bahan aktif berupa ligan. Pemilihan cairan pengikat didasarkan pada volatilitas yang rendah, kemurnian dan harga murah. Sebagai contoh nujol (*mineral oil*), minyak parafin, pelumas silikon, dan bromonafalen. Komposisi cairan pengikat, grafit dan ligan sangat mempengaruhi respon elektroda. Elektroda yang baik adalah elektroda yang memiliki kecepatan transfer elektron dan respon terhadap analit yang baik. Elektroda berbasis karbon memiliki beberapa keunggulan yaitu rentang potensial yang luas, arus latar yang rendah, murah, inert, dan cocok digunakan untuk bermacam-macam sensor (Wang, 1994).

2) Elektroda Pembanding (Reference Electrode/RE)

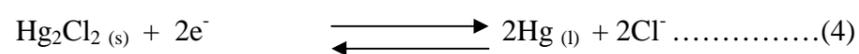
Elektroda pembanding merupakan elektroda dengan harga potensial setengah sel yang diketahui, konstan dan tidak bereaksi terhadap komposisi larutan yang sedang diselidiki. Elektroda pembanding memberikan potensial elektroda kerja yang dibandingkan. Elektroda pembanding memberikan potensial yang stabil terhadap elektroda kerja yang dibandingkan. Elektroda pembanding yang biasa digunakan adalah elektroda kalomel dan elektroda perak/perak klorida.

(a) Elektroda Kalomel (SCE)

Setengah sel elektroda kalomel dapat ditunjukkan sebagai berikut:



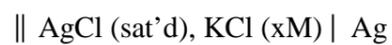
Dimana x menunjukkan konsentrasi KCl di dalam larutan. Reaksi elektroda dapat dituliskan sebagai berikut :



Potensial sel ini bergantung pada konsentrasi klorida (x), dan harga konsentrasi ini harus dituliskan untuk menjelaskan elektroda. Harga potensial SCE adalah 0,244 V pada 25° C dibandingkan terhadap elektroda hidrogen standar.

(b) Elektroda Perak/Perak Klorida

Setengah sel elektroda perak dapat dituliskan :



Reaksi setengah selnya adalah :



Biasanya elektroda ini terbuat dari larutan jenuh atau 3,5 M KCl yang harga potensialnya adalah 0,199 V (jenuh) dan 0,205 V (3,5 M) pada 25° C. Elektroda ini dapat digunakan pada suhu yang lebih tinggi sedangkan elektroda kalomel tidak dapat digunakan (Hendayana, dkk, 1994).

3) Elektroda Pembantu (Counter Electrode)

Elektroda pembantu dikendalikan oleh potensiostat untuk kesetimbangan arus difusi pada elektroda kerja dengan transfer elektron ke

arah sebaliknya. Jika terjadi reduksi pada elektroda kerja maka oksidasi terjadi pada elektroda pembantu. Elektroda pembantu yang digunakan harus bersifat inert seperti kawat platina atau batang karbon yang berfungsi sebagai pembawa arus (Wang, 1994).

b. Voltametri Pelucutan (*Stripping Voltammetry*)

Analisis voltametri pelucutan merupakan teknik yang sensitif dalam penentuan logam karena adanya proses prekonsentrasi yang dapat menurunkan limit deteksi. Sekitar 4-5 logam dapat ditentukan secara simultan pada beberapa matrik pada konsentrasi hingga 10^{-10} M dengan menggunakan alat yang relatif murah. Limit deteksi dapat diturunkan karena keberadaan kontaminan dapat diminimalkan. *Stripping analysis* terdiri dari dua tahap, yaitu deposisi analit pada permukaan elektroda (prekonsentrasi) dan *stripping*, yaitu pelepasan deposit. Beberapa jenis *stripping analysis* yaitu:

1) Voltametri Pelucutan Anoda (*Anodic Stripping Voltammetry*)

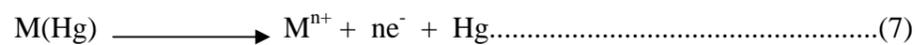
Voltametri pelucutan anoda merupakan metode voltametri pelucutan dengan pemberian potensial awal yang lebih negatif dibanding potensial reduksi setengah sel larutan analitnya (reduksi analit) kemudian dilucutkan ke potensial yang lebih positif (oksidasi analit). Metode ini efektif digunakan untuk logam yang dapat larut dalam merkuri membentuk amalgam. Elektroda yang digunakan adalah elektroda tetes air raksa menggantung (HMDE) dan elektroda film-tipis air raksa. Elektroda padat seperti *glassy carbon* digunakan untuk menganalisa ion-ion logam yang sangat elektropositif seperti Hg(II), Au(III), Ag(I), dan Pt.

Sebagai contoh penentuan logam dengan menggunakan elektroda merkuri. Tahap pertama yaitu deposisi analit dengan pemberian potensial deposisi dimana dipilih potensial yang lebih negatif dari potensial setengah gelombang dari ion atau ion-ion yang akan dianalisis. Selama tahap deposisi umumnya dilakukan pengadukan untuk memaksimalkan kontak antara analit dan elektroda.

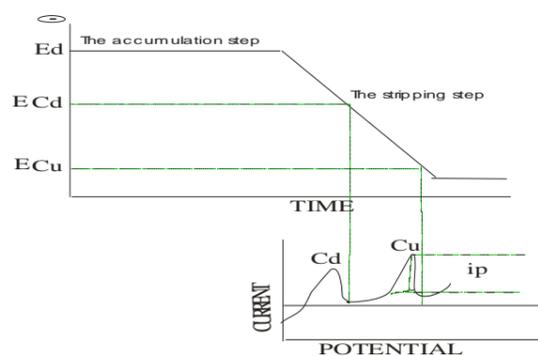


Untuk analisis yang lebih sensitif maka waktu deposisi ditambah. Setelah tahap deposisi berakhir dibutuhkan waktu sebentar (30-60 detik) untuk kesetimbangan. Pada tahap ini potensial deposisi tetap dipertahankan tetapi pengadukan dihentikan. Hal ini dilakukan untuk meminimalkan arus konveksi dari pengadukan dan membuat amalgam stabil.

Tahap kedua yaitu *scan* potensial (*stripping*) dan tidak ada lagi pengadukan. Pada tahap ini potensial *discan* kearah positif sehingga amalgam (M(Hg)) dioksidasi dan arus yang mengalir diukur. Potensial karakteristik dari ion yang diendapkan akan muncul sebagai puncak arus sebanding dengan analit.



Mekanisme kedua tahap *anodic stripping voltammetry* ditunjukkan pada Gambar 3.

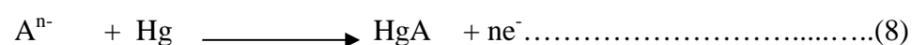


Gambar 2. *Scan* Potensial untuk Voltametri Pelucutan Anoda (Wang, 1994)

2) Voltametri Pelucutan Katoda (*Cathodic Stripping Voltammetry*)

Voltametri pelucutan katoda digunakan untuk menganalisis senyawa organik dan anorganik yang tidak dapat membentuk garam dengan merkuri. Prosedur dari metode ini secara garis besar sama dengan langkah-langkah dalam voltametri pelucutan anoda.

Tahap pertama yaitu deposisi analit secara oksidasi dengan pemberian potensial deposisi dimana dipilih potensial yang lebih positif dari potensial setengah gelombang dari ion atau ion-ion yang akan dianalisis.



Tahap kedua yaitu pelucutan (*stripping*). Pada tahap ini potensial *discan* ke arah negatif sehingga HgA direduksi dan arus yang mengalir diukur.



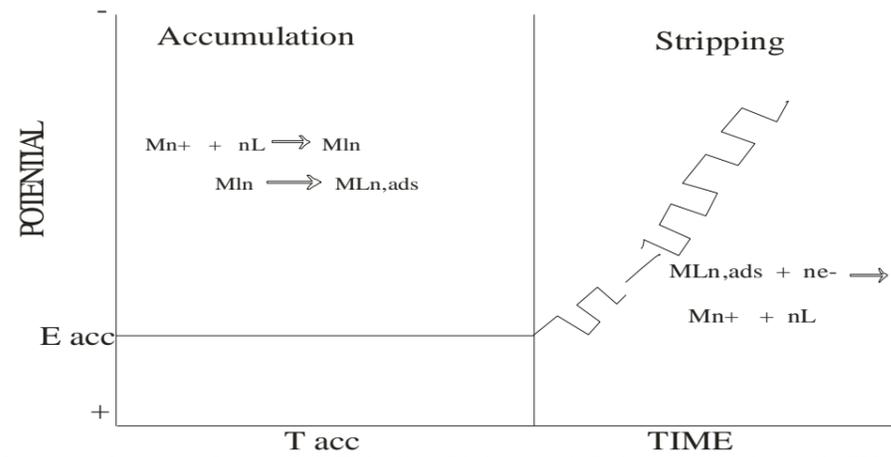
Beberapa anion yang telah dapat ditentukan dengan menggunakan metode ini diantaranya adalah arsenat, klorida, bromida, iodin, kromat, tungstat, molibdat, vanadat, sulfat, oksalat, suksinat, selenat, sulfida, merkaptan, tiosianat dan senyawa-senyawa tio (Skoog, et al., 1998; Wang, 1994).

3) Voltametri Pelucutan Adsorpsi (*Adsorptive Stripping Voltammetry*)

Metode ini adalah bagian dari voltametri pelucutan yang merupakan teknik baru dan terdiri dari 4 langkah yaitu pembentukan kompleks antara logam dengan ligan, adsorpsi kompleks pada permukaan elektroda, reduksi logam atau kompleks, dan pengukuran arus dengan *scan* potensial secara anoda atau katoda. Tujuan dari teknik ini adalah untuk membuat analisis lebih selektif dan menurunkan limit deteksi.

Selektivitas dapat ditingkatkan dengan memilih ligan maupun larutan elektrolit, semakin selektif ligan yang digunakan selektivitas akan semakin baik. Limit deteksi diturunkan dengan meningkatnya konsentrasi analit yang teradsorp pada permukaan elektroda.

Voltametri pelucutan adsorpsi terutama digunakan untuk analisis logam runtu. Beberapa logam telah ditentukan dengan metode ini mempunyai limit deteksi yang sangat rendah (10^{-10} – 10^{-11} M). Seluruh prosedur difokuskan pada pemilihan ligan. Selain itu metode ini sangat cocok digunakan untuk penentuan senyawa organik (seperti obat anti kanker, vitamin dan pestisida) yang menunjukkan sifat aktif permukaan. Skema *scan* potensial ditunjukkan pada Gambar 4.

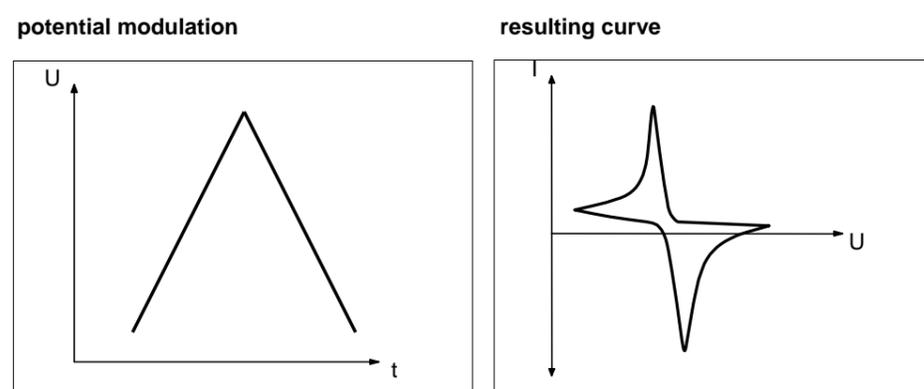


Gambar 3. *Scan* Potensial Teknik Voltametri Pelucutan Adsorpsi (Wang, 1994)

c. Voltametri Siklis (Cyclic Voltammetry)

Voltametri siklis adalah teknik yang digunakan untuk memperoleh informasi kualitatif tentang reaksi elektrokimia. Voltametri siklis merupakan suatu metode pengukuran elektrokimia potensiodinamik. Bentuk gelombang potensial yang digunakan pada analisis elektrokimia merupakan bentuk gelombang linear, yaitu potensial yang secara kontinyu diubah sebagai fungsi linear terhadap waktu. Hasil pengukuran voltametri siklis dapat digunakan untuk menentukan sifat termodinamika proses redoks, sifat kinetik reaksi transfer elektron dan reaksi adsorpsi.

Scan potensial dan kurva yang dihasilkan pada voltametri siklis ditunjukkan pada Gambar 4.



Gambar 4. *Scan* Potensial Teknik Voltametri Siklis

2. Kurkumin

Kurkumin merupakan komponen terbesar dari ketiga senyawa kurkuminoid yang terkandung dalam rimpang kunyit. Kunyit (*Curcuma longa* Linn.) termasuk salah satu tanaman rempah dan obat, habitat asli tanaman ini meliputi wilayah Asia khususnya Asia Tenggara. Tanaman ini kemudian mengalami persebaran ke daerah Indo-Malaysia, Indonesia, Australia bahkan Afrika. Kunyit merupakan salah satu tanaman yang banyak digunakan oleh masyarakat. Adapun klasifikasi ilmiah tanaman kunyit adalah sebagai berikut :

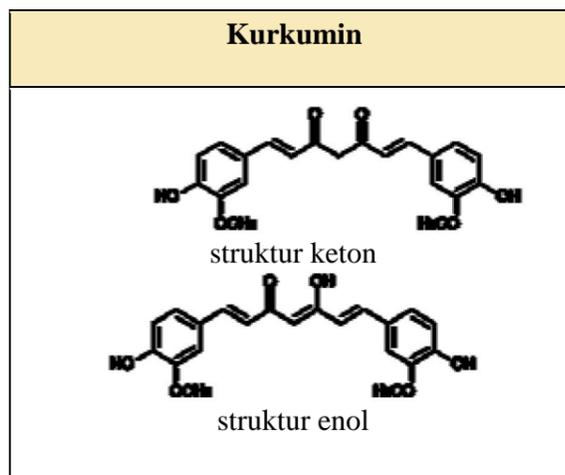
Kerajaan	: Plantae
Divisi	: Magnoliophyta
Kelas	: Liliopsida
Subkelas	: Zingiberidae
Ordo	: Zingiberales
Familia	: Zingiberaceae
Genus	: <i>Curcuma</i>
Spesies	: <i>Curcuma longa</i>
Nama binomial	: <i>Curcuma longa</i> Linnaeus, 1758

Kandungan kimia dari rimpang kunyit yang telah diketahui yaitu minyak atsiri sebanyak 6% yang terdiri dari golongan senyawa *monoterpen* dan *sesquiterpen* (meliputi *zingiberen*, *alfa* dan *beta-turmerone*), pigmen/zat warna kuning yang disebut kurkuminoid sebanyak 5% (meliputi kurkumin 50-60%, monodesmetoksikurkumin dan bidesmetoksikurkumin), protein, fosfor, kalium, besi dan vitamin C. Dari ketiga senyawa kurkuminoid tersebut, kurkumin merupakan komponen terbesar (Sumiati, dan Adnyana, 2004).

Kurkumin adalah senyawa polifenol dengan rumus kimia $C_{21}H_{20}O_6$. Kurkumin merupakan senyawa yang berbentuk serbuk kristal dengan titik leleh $183^{\circ}C$, berwarna kuning-kemerahan. Kurkumin tidak larut dalam air dan eter, larut dalam alkohol dan asam asetat glasial. Nama resmi kurkumin adalah 1,7-Bis(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1,6-heptadiena-3,5-dion. Senyawa ini berwarna merah

kecoklatan di dalam kondisi alkali dan kuning muda di dalam kondisi asam (Widodo, dkk, 2006).

Kurkumin dapat memiliki dua bentuk [tautomer](#): [keton](#) dan [enol](#). Struktur keton lebih dominan dalam bentuk [padat](#), sedangkan struktur enol ditemukan dalam bentuk larutan. Struktur molekul kurkumin ditunjukkan pada Gambar 5.



Gambar 5. Struktur Molekul Kurkumin

Ditinjau dari struktur kimianya, kurkumin dapat berpotensi sebagai *chelating agent* karena mempunyai struktur elektron yang bebas dan memungkinkan untuk mengikat logam berat (Pan, et al., 1999, dalam Sugiharto, 2006). Kurkumin memiliki gugus β -diketon pada struktur kimianya. Atom-atom O pada gugus-gugus tersebut memiliki pasangan elektron bebas (*lone pair electron*). Ligan merupakan zat yang memiliki satu atau lebih pasangan elektron bebas dan dapat berperan sebagai donor elektron pada pembentukan senyawa kompleks dengan ion logam (Rivai, 2005). Ligan mempunyai gugus-gugus yang dapat dipergunakan untuk berinteraksi dengan ion logam. Berkaitan dengan struktur kimia kurkumin, maka kurkumin memungkinkan untuk dapat bertindak sebagai ligan pengompleks yang dapat menjerat/mengikat ion logam.

3. Logam Timbal (Pb)

Timbal atau yang kita kenal sehari -hari dengan timah hitam dan dalam bahasa ilmiahnya dikenal dengan kata plumbum, logam ini disimbolkan dengan Pb.

Logam ini termasuk ke dalam kelompok logam-logam golongan IV A, periode 6 dalam tabel periodik unsur kimia (Palar, H.,1994). Timbal memiliki konfigurasi elektron $(_{54}\text{Xe}) 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$ sehingga mempunyai bilangan oksidasi +2 dan +4 (Cotton, and Wilkinson, 1988; Malone, 1994).

Logam timbal yang mempunyai nomor atom (NA) 82 dengan bobot atau berat (BA) 207,2 adalah suatu logam berat berwarna kelabu kebiruan dan lunak dengan titik leleh 327°C dan titik didih 1.620°C . Pada suhu $550-600^{\circ}\text{C}$ timbal menguap dan membentuk oksigen dalam udara membentuk timbal oksida. Bentuk oksidasi yang paling umum adalah timbal (II). Walaupun bersifat lunak dan lentur, timbal sangat rapuh dan mengkerut pada pendinginan, sulit larut dalam air, baik air dingin maupun air panas. Timbal dapat larut dalam asam nitrit, asam asetat dan asam sulfat pekat (Palar, 1994). Logam timbal (Pb) ditunjukkan pada Gambar 6.



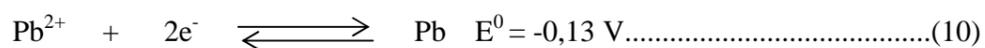
Gambar 6. Logam Timbal (Pb) (webmineral.com)

Timbal ditemukan di alam sebagai galena sulfida (PbS), sumber minor lainnya antara lain anglesit (PbSO_4) yang tidak larut dalam air, serusit (PbCO_3) juga tidak larut dalam air, dan timbal monoksida (PbO). Logam berat timbal yang berasal dari tambang tersebut bercampur dengan Zn (seng) dengan kontribusi 70%, kandungan timbal murni sekitar 20% dan sisanya 10% terdiri dari campuran seng (Zn) dan tembaga (Cu). Kadar timbal yang secara alami dapat ditemukan dalam bebatuan sekitar 13 mg/kg. Khusus timbal yang tercampur dengan batu fosfat dan terdapat di dalam batu pasir (*sand stone*) kadarnya lebih besar yaitu 100 mg/kg. Timbal yang terdapat di tanah berkadar sekitar 5 - 25 mg/kg dan di air bawah tanah (*ground water*) berkisar antara 1- 60 $\mu\text{g/liter}$. Secara alamiah timbal juga ditemukan di air permukaan. Kadar timbal pada air telaga dan air sungai adalah sebesar 1 -10 $\mu\text{g/liter}$. Dalam air laut kadar timbal lebih rendah dari dalam air tawar. Secara

alamiah timbal juga ditemukan di udara yang kadarnya berkisar antara 0,0001 - 0,001 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Tumbuh-tumbuhan termasuk sayur-mayur dan padi-padian dapat mengandung timbal. Penelitian yang dilakukan di USA kadarnya berkisar antara 0,1-1,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ berat kering (Sudarmadji, dkk., 2006).

Sumber timbal lainnya antara lain adalah dari zat tambahan bahan bakar bensin, yaitu TEL dan hasil pembakarannya. Penggunaan timbal di industri dan penambangan juga semakin meningkat. Beberapa industri yang menggunakan timbal, seperti PbO dan Pb₃O₄ pada industri baterai, Pb₃O₄ dan Pb sulfat pada industri cat, PbO pada industri karet, Pb arsenat pada insektisida, serta Pb naftenat sebagai pengering pada industri kain katun, cat, tinta, cat rambut, insektisida, amunisi, dan kosmetik. Timbal juga digunakan sebagai zat warna, yaitu Pb karbonat dan Pb sulfat sebagai zat warna putih dan Pb kromat sebagai krom kuning, krom jingga, krom merah, dan krom hijau (Palar, 1994). Limbah cair yang mengandung timbal apabila dibuang langsung ke perairan akan menimbulkan efek toksik bagi biota di sekitarnya. Timbal tergolong logam berat yang bergabung bersama kadmium (Cd) dan merkuri (Hg) sebagai *the big three heavy metals* yang memiliki tingkat bahaya tertinggi pada kesehatan manusia (Widle, and Benemann, 1993).

Timbal dalam bentuk ion logam/kation (Pb²⁺) dapat bereaksi dengan suatu anion atau molekul netral membentuk suatu senyawa kompleks. Ion logam di dalam kompleks disebut atom pusat sedangkan kelompok yang terikat pada atom pusat disebut ligan. Reaksi pembentukan kompleks dapat dianggap sebagai reaksi asam-basa Lewis, dalam hal ini ion logam bertindak sebagai asam Lewis yang menerima donor pasangan elektron dari ligan. Berdasarkan klasifikasi asam-basa menurut HSAB (Bowser, 1993), ion logam Pb²⁺ termasuk golongan asam peralihan (*Borderline Acid*). Makromolekul yang mengandung donor atom oksigen dan/atau nitrogen dan/atau sulfur banyak dikembangkan sebagai sensor untuk logam timbal (Gismera, et al., 2006). Senyawa makrosiklis dengan O-donor telah dikenal sebagai reseptor selektif untuk analisis Pb²⁺ (Takahashi, et al., 2007). Timbal (II) memiliki harga potensial standar sebesar -0,13 volt dengan reaksi sebagai berikut :



(Takeuchi, 2008)

B. Kerangka Pemikiran

Pada penelitian ini digunakan suatu jenis elektroda termodifikasi kimia, yakni suatu elektroda padat yang dimodifikasi permukaannya. Analisis logam timbal (II) secara *stripping voltammetry* dilakukan dengan menggunakan elektroda termodifikasi kimia yang terbuat dari campuran grafit, minyak parafin, dan kurkumin dengan variasi perbandingan berdasarkan persentase berat tertentu, sehingga disebut elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin. Kurkumin sebagai modifier pada elektroda pasta karbon akan mengikat ion logam Pb^{2+} , karena memiliki pasangan elektron bebas sehingga akan terbentuk kompleks timbal-kurkumin. Adanya kurkumin sebagai modifier pada elektroda pasta karbon ini akan memberikan respon arus puncak pada voltamogram pengukuran timbal (II) secara *stripping voltammetry*.

Analisis timbal (II) menggunakan elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin secara *stripping voltammetry* ini meliputi dua tahap, yaitu tahap deposisi dan stripping. Pada tahap pertama (tahap deposisi), sistem sel (sampel) diberi tegangan deposisi negatif untuk suatu waktu tertentu agar ion logam berat, dalam hal ini Pb^{2+} menempel pada elektroda kerja dan membentuk kompleks dengan kurkumin. Pembentukan kompleks dipengaruhi oleh beberapa faktor antara lain kondisi pH dan lamanya waktu deposisi. Pada tahap kedua (tahap *stripping*) yaitu tahap pengukuran analit, dilakukan *scanning* tegangan positif terhadap sel guna melepaskan kembali ion logam berat dari elektroda (terjadi reduksi Pb^{2+} menjadi Pb^0). Arus listrik pelepasan yang dihasilkan diukur. Dalam kurva arus-tegangan yang dihasilkan, diperoleh suatu puncak maksimum yang besarnya sebanding dengan konsentrasi logam berat dalam sampel. Kecepatan pengukuran akan berpengaruh pada tinggi rendahnya arus puncak dan lebar sempitnya kurva sehingga perlu dilakukan optimasi kecepatan *scan*.

Elektroda yang baik harus reproduibel, sehingga perlu dilakukan uji keterulangan terhadap elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin. Elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin ini akan digunakan secara berulang dalam pengukuran larutan timbal (II) pada konsentrasi tertentu dengan kondisi pengukuran tetap, dan diharapkan elektroda dapat memberikan sebanyak mungkin voltamogram dengan tinggi arus puncak yang konstan.

Hubungan antara tinggi arus puncak dengan konsentrasi akan linier pada rentang konsentrasi tertentu, sehingga perlu dicari daerah konsentrasi linier pada pengukuran timbal (II) menggunakan elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin. Limit deteksi untuk elektroda tersebut bisa ditentukan berdasarkan pada daerah konsentrasi linier. Elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin diharapkan mampu menganalisis timbal (II) pada skala ppb.

Kurkumin sebagai ligan tidak hanya mampu membentuk kompleks dengan logam timbal (II), tetapi juga mampu membentuk kompleks dengan logam yang lain. Hal ini tentunya memungkinkan terjadinya kompetisi pembentukan kompleks pada saat pengukuran timbal (II) menggunakan elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin apabila di dalam larutan analit mengandung ion-ion logam yang lain. Oleh karena itu, perlu dilakukan uji selektivitas terhadap elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin tersebut menggunakan ion logam pengganggu Cu^{2+} dan Cd^{2+} .

C. Hipotesis

1. Kurkumin dapat digunakan sebagai modifier elektroda pasta karbon untuk analisis timbal (II) secara *stripping voltammetry*.
2. Komposisi elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin dengan persentase kurkumin lebih banyak akan memberikan respon arus yang lebih baik dalam analisis timbal (II).
3. Analisis timbal (II) menggunakan elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin memiliki kondisi pengukuran optimum pada pH netral, waktu deposisi yang lama, dan kecepatan *scan* tertentu.
4. Elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin memiliki keterulangan yang baik dalam pengukuran timbal (II).
5. Pengukuran timbal (II) menggunakan elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin memiliki daerah konsentrasi linier dan limit deteksi pada konsentrasi skala ppb.

6. Pada uji selektivitas elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin untuk analisis timbal (II), keberadaan logam tembaga (II) dan kadmium (II) berpengaruh terhadap tinggi arus puncak timbal (II).

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

A. Metode Penelitian

Metode penelitian yang digunakan dalam penelitian ini adalah metode eksperimental laboratoris untuk menentukan logam timbal (II) secara *stripping voltammetry* menggunakan elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin.

Variabel-variabel dalam penelitian ini meliputi :

1. Komposisi elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin.
2. Kondisi pengukuran meliputi : pH larutan analit, waktu deposisi dan kecepatan *scan*.
3. Keterulangan elektroda.
4. Daerah konsentrasi linier.
5. Limit deteksi.
6. Interferensi logam lain.

B. Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian ini dilakukan di Sub Laboratorium Kimia UPT Laboratorium Pusat, Universitas Sebelas Maret Surakarta mulai bulan Juli 2008 sampai Mei 2009.

C. Alat dan Bahan

1. Alat yang Digunakan

- a. Voltametri (Metrohm – 757 VA Computrace)
- b. Elektroda platina (Lokal)
- c. Elektroda Ag/AgCl (KCl jenuh)
- d. pH meter *Lutron Model 207*
- e. Timbangan listrik *Sartorius BP 310S*
- f. Peralatan gelas (Pyrex)
- g. Spatula (Lokal)
- h. Penjepit buaya (Lokal)
- i. Kabel kawat eterna NYA 15mm² (Lokal)

j. Spacer kaca (Lokal)

2. Bahan yang Dibutuhkan

- a. Minyak parafin (E. Merck)
- b. Serbuk grafit (E. Merck)
- c. *Curcumin for synthesis* (E. Merck)
- d. Larutan HNO_3 65% (E. Merck)
- e. Padatan $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (E. Merck)
- f. Padatan $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (E. Merck)
- g. Padatan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (E. Merck)
- h. Padatan $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (E. Merck)
- i. Asam asetat (CH_3COOH) 100% (E. Merck)
- j. Padatan KCl (E. Merck)
- k. Akuades (Lokal)
- l. Akuabides (Lokal)

D. Prosedur Kerja

1. Pembuatan Larutan

- a. Asam Nitrat (HNO_3) 1 M
Asam nitrat 1 M dibuat dengan mengambil HNO_3 65% sebanyak 6,88 mL dan memasukkannya ke dalam labu ukur 100 mL kemudian mengencerkannya dengan akuades sampai batas.
- b. Larutan induk Pb(II) 1000 ppm
Larutan induk Pb(II) 1000 ppm dibuat dengan melarutkan garam nitratnya ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) sebanyak 0,160 gram dalam asam nitrat 1 M hingga volume larutan menjadi 100 mL.
- c. Larutan Pb(II) 5 ppm
Larutan Pb(II) 5 ppm dibuat dengan mengambil 0,125 mL larutan induk Pb(II) 1000 ppm kemudian menambahkannya dengan larutan HNO_3 1M hingga volume larutan 25 mL.

- d. Larutan induk Cd(II) 1000 ppm
Larutan induk Cd(II) 1000 ppm dibuat dengan melarutkan garam nitratnya ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) sebanyak 0,274 gram dalam asam nitrat 1 M hingga volume larutan menjadi 100 mL.
- e. Larutan Cd(II) 5 ppm
Larutan Cd(II) 5 ppm dibuat dengan mengambil 0,125 mL larutan induk Cd(II) 1000 ppm kemudian menambahkannya dengan larutan HNO_3 1M hingga volume larutan 25 mL.
- f. Larutan induk Cu(II) 1000 ppm
Larutan induk Cu(II) dibuat dengan melarutkan garam nitratnya ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) sebanyak 0,380 gram dalam larutan asam nitrat 1 M hingga volume larutan menjadi 100 mL.
- g. Larutan Cu(II) 5 ppm
Larutan Cu(II) 5 ppm dibuat dengan mengambil 0,125 mL larutan induk Cu(II) 1000 ppm kemudian menambahkannya dengan larutan HNO_3 1M hingga volume larutan 25 mL.
- h. Larutan CH_3COONa 0,1 M
Larutan sodium asetat 0,1 M dibuat dengan melarutkan $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sebanyak 1,3608 gram dalam akuades hingga volume larutan menjadi 100 mL.
- i. Larutan CH_3COOH 0,1 M
Larutan asam asetat 0,1 M dibuat dengan mengambil larutan asam asetat 100% sebanyak 1,75 mL dan memasukkannya ke dalam labu ukur 100 mL kemudian mengencerkannya dengan akuades sampai batas.
- j. Larutan KCl 0.1 M
Larutan KCl 0.1 M dibuat dengan melarutkan KCl sebanyak 0,745 gram dalam akuades hingga volume larutan menjadi 100 mL.
- k. Larutan buffer asetat pH 3, 4, 5, 6, 7, 8
Larutan buffer asetat pH 3, 4, 5, 6, 7, 8 dibuat dengan mencampurkan larutan CH_3COOH 0,1 M dan larutan CH_3COONa 0,1 M dengan perbandingan volume tertentu dengan batas akhir volume 100 mL.

- l. Larutan logam Pb(II) 5 ppm dengan elektrolit KCl 0,05 M dalam buffer asetat pH 3, 4, 5, 6, 7, 8

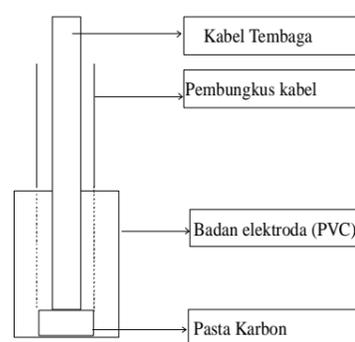
Larutan dibuat dengan mencampurkan 0,125 mL larutan induk Pb(II) 1000 ppm dan 12,5 mL larutan KCl 0,1 M kemudian menambahkannya dengan larutan buffer asetat pH 3, 4, 5, 6, 7, 8 hingga volume larutan menjadi 25 mL.

- m. Larutan logam Pb(II) 40 ppb dengan elektrolit KCl 0,05 M dalam buffer asetat pH 4

Larutan dibuat dengan mencampurkan 0,2 mL larutan Pb(II) 5 ppm dan 12,5 mL larutan KCl 0,1 M kemudian menambahkannya dengan larutan buffer asetat pH 4 hingga volume larutan menjadi 25 mL.

2. Pembuatan Elektroda Pasta Karbon Termodifikasi Kurkumin

Grafit, minyak parafin, dan kurkumin dengan tiga variasi perbandingan persentase berat, yaitu 3:4:3, 3:3:4, dan 3:2:5 masing-masing dimasukkan ke dalam gelas beker 50 mL. Campuran tersebut diaduk hingga homogen kemudian dimasukkan ke dalam badan elektroda secara manual dengan spatula sambil ditekan, kemudian permukaan elektroda digosok sampai, halus, rata, dan mengkilap. Susunan badan elektroda ditunjukkan pada Gambar 7.



Gambar 7. Susunan Badan Elektroda

3. Penentuan Fungsi Kurkumin sebagai Modifier

Elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin (grafit:minyak parafin:kurkumin = 3:4:3) dimasukkan ke dalam sel voltametri yang berisi 25 mL larutan elektrolit KCl 0,05 M dalam larutan buffer asetat pH 7, kemudian dilakukan

pengukuran arus pada potensial -0,4 V sampai -0,6 V waktu deposisi 60 detik dan kecepatan *scan* 0,01 V/detik. Hal yang serupa dilakukan tetapi larutan dalam sel voltametri diganti dengan 25 mL larutan Pb(II) 5 ppm dengan larutan elektrolit KCl 0,05 M dalam larutan buffer asetat pH 7. Kedua voltamogram yang diperoleh dibandingkan untuk mengetahui perubahan puncak arus yang terjadi sehingga bisa diketahui fungsi kurkumin sebagai modifier elektroda pasta karbon dalam analisis logam timbal (II).

4. Penentuan Komposisi Elektroda Terbaik

Elektroda dengan variasi komposisi yang telah dibuat secara bergantian dimasukkan ke dalam sel voltametri yang berisi 25 mL larutan Pb(II) 5 ppm dengan larutan KCl 0,05 M dalam larutan buffer asetat pH 7, kemudian dilakukan pengukuran arus pada potensial -0,4 V sampai -0,6 V waktu deposisi 60 detik dan kecepatan *scan* 0,01 V/detik. Voltamogram yang diperoleh dibandingkan untuk memperoleh komposisi elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin yang terbaik.

5. Penentuan Kondisi Optimum Pengukuran

a. Penentuan pH Optimum

Elektroda dengan komposisi terbaik dimasukkan ke dalam sel voltametri yang berisi 25 mL larutan Pb(II) 5 ppm dengan larutan KCl 0,05 M dalam buffer asetat dengan variasi pH 3, 4, 5, 6, 7, dan 8 lalu dilakukan pengukuran arus pada potensial -0,4 V sampai -0,6 V waktu deposisi 60 detik dan kecepatan *scan* 0,01 V/detik. Hasil voltamogram dibandingkan untuk mendapatkan kondisi pH optimum.

b. Penentuan Waktu Deposisi Optimum

Elektroda dengan komposisi terbaik dimasukkan ke dalam sel voltametri yang berisi 25 mL larutan Pb(II) 5 ppm dengan larutan elektrolit KCl 0,05 M dalam buffer asetat pada kondisi pH terbaik lalu dilakukan pengukuran arus pada potensial -0,4 V sampai -0,6 V dengan variasi waktu deposisi yaitu 0, 15, 30, 60, dan 120 detik dengan kecepatan *scan* 0,01 V/detik. Hasil voltamogram dibandingkan untuk mendapatkan kondisi waktu deposisi optimum.

c. Penentuan Kecepatan *Scan* Optimum

Elektroda dengan komposisi terbaik dimasukkan ke dalam sel voltametri yang berisi 25 mL larutan Pb(II) 5 ppm dengan larutan elektrolit KCl 0,05 M dalam buffer asetat pH terbaik kemudian dilakukan pengukuran arus pada potensial -0,4 V sampai -0,6 V, waktu deposisi yang optimum dengan variasi kecepatan *scan* yang akan dilakukan yaitu 5, 10, 20, 30, 40, 50 mV/detik. Voltamogram yang diperoleh kemudian dibandingkan untuk memperoleh kecepatan *scan* terbaik.

6. Penentuan Keterulangan Elektroda

Keterulangan elektroda ditentukan dengan mengukur arus 25 mL larutan Pb(II) 5 ppm dengan larutan elektrolit KCl 0,05 M dalam buffer asetat pH optimum pada kondisi pengukuran optimum secara berulang menggunakan satu elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin dengan komposisi terbaik.

7. Penentuan Daerah Konsentrasi Linier

Daerah pengukuran linier diamati dengan mengukur arus larutan Pb(II) dalam rentang konsentrasi antara 0-70 ppb pada kondisi pengukuran optimum/terbaik dan menggunakan elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin dengan komposisi terbaik. Rentang konsentrasi 0-70 ppb dibuat seperti ditunjukkan pada Tabel 1 dengan perhitungan selengkapnya ditunjukkan pada Lampiran 9.

Tabel 1. Pembuatan Larutan Logam Timbal (II) pada Daerah Konsentrasi 0-70 ppb

Konsentrasi (ppb)	Penambahan Larutan Pb(II)
0	0 μ L Larutan Pb(II) 5 ppm
4,995	25 μ L Larutan Pb(II) 5 ppm
9,980	25 μ L Larutan Pb(II) 5 ppm
19,920	50 μ L Larutan Pb(II) 5 ppm
29,821	50 μ L Larutan Pb(II) 5 ppm
39,682	50 μ L Larutan Pb(II) 5 ppm
49,504	50 μ L Larutan Pb(II) 5 ppm
59,288	50 μ L Larutan Pb(II) 5 ppm
69,033	50 μ L Larutan Pb(II) 5 ppm

8. Penentuan Interferensi Logam Lain

Interferensi logam lain diamati dengan mengukur arus 25 mL larutan Pb(II) 40 ppb dalam buffer asetat pada kondisi pH terbaik diukur arusnya pada kondisi pengukuran optimum. Kemudian ditambahkan larutan Cu(II) sehingga menghasilkan konsentrasi 10, 20, dan 40 ppb dan dilakukan pengukuran arus dengan kondisi yang sama. Perlakuan yang sama dilakukan untuk logam pengganggu Cd(II).

E. Teknik Pengumpulan dan Analisis Data

1. Teknik Pengumpulan Data

Penentuan fungsi kurkumin sebagai modifier dilakukan dengan pengukuran larutan tanpa timbal (II) dan larutan timbal (II) 5 ppm secara *stripping voltammetry* menggunakan elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin. Data yang diperoleh berupa voltamogram kurva potensial yang diterapkan *versus* arus puncak. Kemampuan elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin untuk analisis timbal (II) secara *stripping voltammetry* ditentukan dengan menentukan komposisi terbaik dari elektroda tersebut dengan membuat variasi komposisi elektroda. Data yang diperoleh berupa voltamogram kurva potensial yang diterapkan *versus* arus puncak untuk tiap variasi komposisi.

Kondisi pH optimum pengukuran ditentukan dengan melakukan pengukuran timbal (II) secara *stripping voltammetry* menggunakan elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin komposisi terbaik dengan variasi pH. Waktu deposisi optimum ditentukan dengan melakukan pengukuran seperti sebelumnya tetapi pada kondisi pH optimum dan dengan variasi waktu deposisi. Kecepatan *scan* optimum juga ditentukan dengan melakukan pengukuran seperti sebelumnya tetapi pada kondisi pH dan waktu deposisi optimum, serta dengan variasi kecepatan *scan*. Data yang diperoleh berupa voltamogram kurva potensial yang diterapkan *versus* arus puncak untuk masing-masing kondisi pengukuran.

Keterulangan elektroda komposisi terbaik ditentukan dengan melakukan pengukuran secara berulang pada kondisi pengukuran optimum. Data yang diperoleh berupa voltamogram kurva potensial yang diterapkan *versus* arus puncak untuk tiap pengulangan .

Penentuan daerah konsentrasi linier elektroda dilakukan dengan pengukuran timbal (II) secara *stripping voltammetry* pada kondisi optimum dengan variasi konsentrasi larutan logam. Data yang diperoleh berupa voltamogram kurva potensial yang diterapkan *versus* arus puncak untuk masing-masing konsentrasi. Selektivitas elektroda ditentukan dengan melakukan pengukuran timbal (II) dengan adanya gangguan dari logam tembaga (II) dan kadmium (II). Data yang diperoleh berupa voltamogram kurva potensial yang diterapkan *versus* arus puncak untuk masing-masing logam pengganggu.

2. Teknik Analisis Data

Data pengukuran logam yang dihasilkan berupa voltamogram, yaitu kurva antara potensial yang diterapkan terhadap arus puncak. Potensial puncak ($E_{1/2}$) menunjukkan jenis reaksi yang terjadi (kualitatif) dan arus menentukan jumlah bahan yang bereaksi (kuantitatif). Adanya respon arus puncak pada voltamogram menunjukkan bahwa kurkumin bisa digunakan sebagai modifier elektroda pasta karbon untuk analisis timbal (II) secara *stripping voltammetry*. Komposisi elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin dikatakan terbaik apabila komposisi tersebut memberikan sensitivitas tinggi yang ditunjukkan dengan arus puncak yang tinggi pada voltamogram.

Penentuan kondisi pengukuran yang optimum meliputi kondisi pH larutan, waktu deposisi, dan kecepatan *scan* dianalisis dengan membandingkan voltamogram yang diperoleh dari berbagai variasi. Kondisi pH larutan dan waktu deposisi dikatakan optimum apabila kompleks timbal (II) dengan kurkumin yang terbentuk banyak yang ditunjukkan dengan arus puncak yang tinggi pada voltamogram. Kecepatan *scan* dikatakan optimum apabila arus puncak tinggi dan kurva tidak melebar.

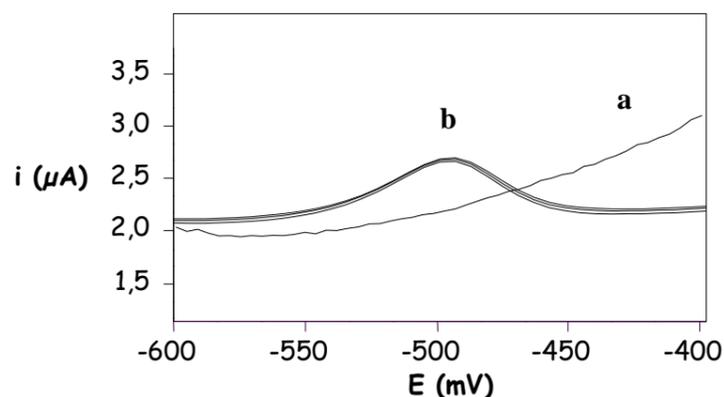
Elektroda yang baik harus memiliki keterulangan tinggi yang ditunjukkan dengan arus puncak yang relatif konstan pada voltamogram untuk pengukuran yang dilakukan secara berulang. Daerah konsentrasi linier ditentukan dengan mengukur larutan timbal (II) dalam berbagai variasi konsentrasi, kemudian membuat kurva kalibrasi antara tinggi arus puncak *versus* konsentrasi dengan memiliki koefisien

korelasi mendekati 1. Selektivitas ligan kurkumin terhadap timbal (II) dan logam-logam pengganggu ditentukan dengan melihat perubahan arus puncak yang terlihat pada voltamogram. Penambahan logam pengganggu tembaga (II) dan kadmium (II) berpengaruh dalam analisis timbal (II) apabila terjadi perubahan respon arus puncak timbal (II).

BAB IV
HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

A. Penentuan Fungsi Kurkumin sebagai Modifier Elektroda Pasta Karbon dalam Analisis Timbal (II) secara *Stripping Voltammetry*

Kurkumin sebagai modifier elektroda pasta karbon memberikan pengaruh terhadap voltamogram timbal (II). Pengaruhnya dipelajari dengan membandingkan voltamogram dari elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin (grafit:minyak parafin:kurkumin = 3:4:3) yang digunakan dalam pengukuran larutan yang tidak mengandung timbal (II) dan larutan timbal (II) 5 ppm dalam buffer asetat pH 7. Hasil pengukuran ditunjukkan pada Gambar 8 dan kondisi pengukuran ditunjukkan pada Lampiran 1.



Gambar 8. Voltamogram Pengukuran Larutan (a) KCl 0,05 M dalam Buffer Asetat pH 7 dan (b) Timbal (II) 5 ppm + KCl 0,05 M dalam Buffer Asetat pH 7 dengan Elektroda Pasta Karbon Termodifikasi Kurkumin

Gambar 8, voltamogram (a) menunjukkan bahwa elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin tidak memberikan arus puncak dalam pengukuran larutan yang tidak mengandung logam timbal (II), sedangkan pada voltamogram (b) elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin memberikan respon arus puncak terhadap larutan yang mengandung logam timbal (II). Hal ini menunjukkan bahwa kurkumin mampu membentuk kompleks dengan timbal (II), sehingga timbal (II) teradsorpsi pada permukaan elektroda dan memberikan respon arus puncak dalam pengukuran timbal (II), yaitu pada potensial -0,493 V vs Ag/AgCl (KCl jenuh).

Harga E^0 timbal (II) secara termodinamika adalah $-0,329 \text{ V vs Ag/AgCl (KCl jenuh)}$. Perbedaan harga E^0 timbal (II) tersebut disebabkan karena pada pengukuran secara termodinamika elektroda kerja yang digunakan berasal dari logam timbal (II) dan logam timbal (II) dalam bentuk ion bebas, sedangkan pada pengukuran elektroda yang digunakan adalah elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin dan timbal (II) yang teroksidasi dalam bentuk terkompleks dengan kurkumin. Potensial yang dibutuhkan untuk mengoksidasi Pb^0 -kurkumin menjadi Pb^{2+} berbeda dengan potensial yang dibutuhkan untuk mengoksidasi Pb^0 menjadi Pb^{2+} .

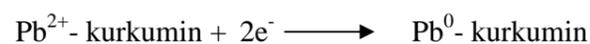
Kurkumin sebagai modifier elektroda pasta karbon bertindak sebagai agen pengompleks. Kurkumin memiliki atom-atom O pada gugus-gugus keton sebagai donor elektron yang dapat membentuk ikatan dengan ion logam timbal (II), Pb^{2+} , membentuk kompleks Pb-kurkumin. Puncak arus pada pengukuran merupakan arus yang timbul pada proses oksidasi timbal (II). Pengukuran timbal (II) secara voltametri pelucutan anoda terdiri dari dua tahap yaitu tahap deposisi dan tahap pelucutan. Mekanisme yang terjadi pada proses pengukuran timbal (II) menggunakan elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin adalah sebagai berikut :

1. Deposisi

Deposisi merupakan proses *scan* potensial ke daerah yang lebih negatif daripada potensial reduksi standar logam timbal (II). Pemberian potensial negatif agar ion timbal (II) mendekat secara elektrostatik pada permukaan elektroda kerja. Ion timbal (II) yang mendekat pada permukaan elektroda berikatan dengan ligan kurkumin. Pada tahap deposisi ini terjadi peristiwa akumulasi dan reduksi. Akumulasi adalah proses terikat/terjeratnya ion timbal (II) pada permukaan elektroda membentuk kompleks menurut reaksi sebagai berikut :



Sedangkan, reduksi adalah proses tereduksinya Pb^{2+} yang terkompleks dengan kurkumin menjadi Pb^0 menurut reaksi sebagai berikut :



2. Pelucutan (*Stripping*)

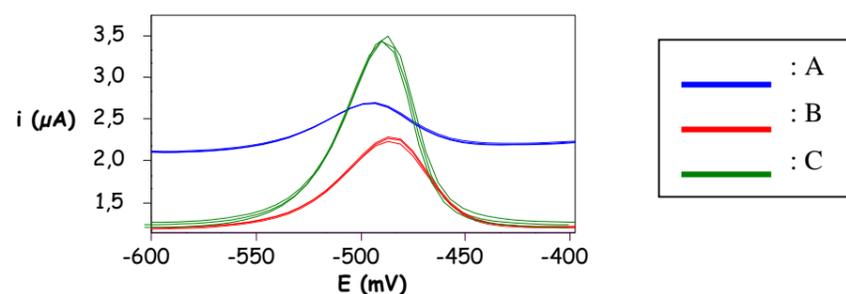
Pelucutan (*stripping*) adalah proses *scan* potensial ke arah yang lebih positif sehingga Pb^0 -kurkumin dioksidasi dan arus yang mengalir diukur. Reaksi yang terjadi adalah :



Kurkumin sebagai modifier elektroda pasta karbon dapat memberikan arus puncak dalam analisis timbal (II) secara voltametri pelucutan kembali (*stripping voltammetry*), yakni pada potensial $-0,493\text{ V vs Ag/AgCl}$ (KCl jenuh), dimana larutan logam berada dalam buffer asetat pH 7.

B. Pengaruh Komposisi Elektroda Pasta Karbon Termodifikasi Kurkumin terhadap Voltamogram Timbal (II)

Persentase berat kurkumin dalam komposisi total elektroda pasta karbon termodifikasi mempengaruhi voltamogram timbal (II) yang dihasilkan. Hal ini dipelajari dengan membandingkan voltamogram hasil pengukuran timbal (II) menggunakan elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin dengan variasi komposisi 3:4:3, 3:3:4, dan 3:2:5 untuk perbandingan grafit:minyak parafin:kurkumin. Pengukuran timbal (II) dilakukan secara voltametri pelucutan kembali (*stripping voltammetry*). Hasil pengukuran ditunjukkan oleh Gambar 9 dan data hasil pengukuran ditunjukkan pada Tabel 2 dengan kondisi pengukuran yang ditunjukkan pada Lampiran 2.



Gambar 9. Voltamogram Pengukuran Timbal (II) 5 ppm dalam Buffer Asetat pH 7 dengan Komposisi Elektroda, Grafit:Minyak Parafin:Kurkumin = (A) 3:4:3, (B) 3:3:4, (C) 3:2:5

Tabel 2. Hasil Pengukuran Timbal (II) 5 ppm dalam Buffer Asetat pH 7 dengan Komposisi Elektroda, Grafit:Minyak Parafin:Kurkumin = 3:4:3, 3:3:4, 3:2:5

Komposisi Elektroda	Potensial (V)	Arus (μA)			Arus Rata-rata (μA)
		1	2	3	
3:4:3	0,493	0,765	0,772	0,773	$0,770 \pm 0,004$
3:3:4	0,487	1,910	1,910	1,910	$1,910 \pm 0,000$
3:2:5	0,487	2,200	2,240	2,230	$2,223 \pm 0,021$

Gambar 9 menunjukkan bahwa elektroda dengan komposisi 3:2:5 memberikan respon arus puncak yang lebih tinggi bila dibandingkan elektroda dengan komposisi 3:4:3 dan 3:3:4. Hal ini menunjukkan bahwa elektroda dengan komposisi 3:2:5 memiliki sensitivitas yang tinggi untuk analisis timbal (II). Pada Gambar 9 terlihat bahwa semakin sedikit persentase berat minyak parafin dan semakin banyak persentase berat kurkumin dalam komposisi elektroda, maka arus puncak yang dihasilkan akan semakin tinggi. Elektroda yang persentase berat minyak parafinnya lebih besar dan persentase berat kurkuminnya lebih kecil memberikan respon arus puncak rendah. Jumlah persentase berat minyak parafin yang semakin besar akan mengakibatkan hambatan listrik yang semakin besar pula dan tertutupnya kurkumin pada permukaan elektroda oleh minyak parafin, sehingga menyebabkan respon arus puncak pada pengukuran menjadi berkurang. Jumlah persentase berat kurkumin yang semakin besar akan mengakibatkan jumlah ion timbal (II) yang terjerat pada permukaan elektroda menjadi semakin banyak, semakin banyak ion timbal (II) yang membentuk kompleks dengan kurkumin, sehingga respon arus puncak yang dihasilkan semakin tinggi.

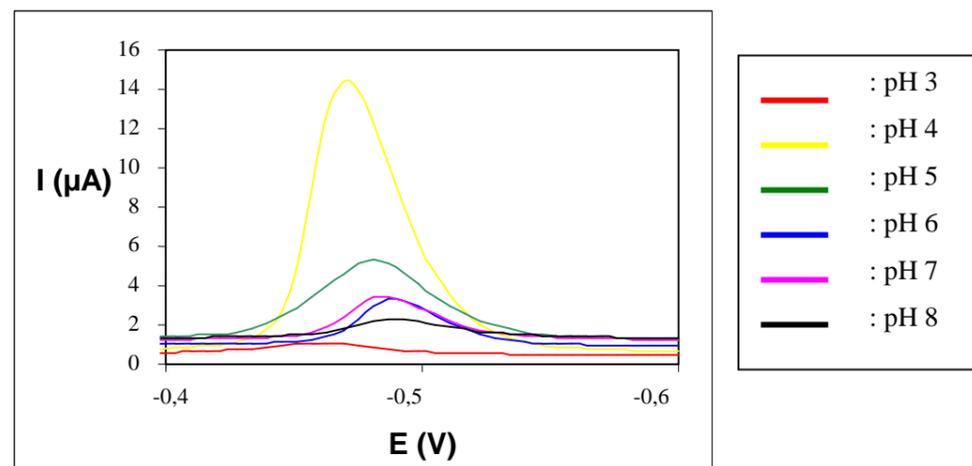
Elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin dengan komposisi 3:2:5 merupakan elektroda komposisi terbaik dengan sensitivitas yang tinggi untuk analisis timbal (II) secara *stripping voltammetry* dan digunakan pada prosedur selanjutnya. Elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin dengan komposisi terbaik memberikan arus puncak dalam analisis timbal (II) secara voltametri pelucutan kembali (*stripping voltammetry*) pada daerah potensial $-0,487 \text{ V vs Ag/AgCl (KCl jenuh)}$, dimana larutan logam berada dalam buffer asetat pH 7.

C. Penentuan Kondisi Optimum Pengukuran

Elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin dengan komposisi terbaik (3:2:5) digunakan untuk analisis timbal (II). Pengukuran timbal (II) dilakukan secara voltametri pelucutan kembali (*stripping voltammetry*). Sensitivitas elektroda dipengaruhi oleh kondisi pengukuran, yakni pH dan waktu deposisi yang berpengaruh pada tahap deposisi, serta kecepatan *scan* yang berpengaruh pada tahap pelucutan kembali (*stripping*).

1. Penentuan pH Optimum

Kondisi pH berpengaruh terhadap pembentukan kompleks antara ion timbal (II) dengan kurkumin. Pada kondisi pH yang tepat diharapkan semakin banyak kompleks Pb-kurkumin yang terjadi pada permukaan elektroda sehingga akan menghasilkan tinggi arus puncak yang optimum pada saat pengukuran. Pengaruh pH dipelajari dengan membandingkan voltamogram hasil pengukuran larutan analit dengan kondisi pH yang divariasikan. Hasil pengukuran ditunjukkan pada Gambar 10 dan data hasil pengukuran ditunjukkan pada Tabel 3 dan kondisi pengukuran ditunjukkan pada Lampiran 3.

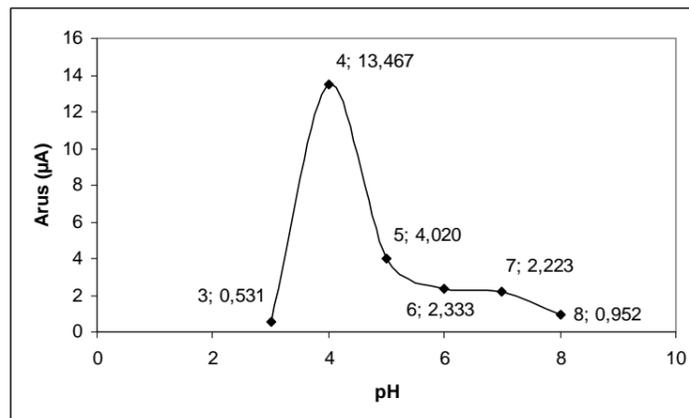


Gambar 10. Kurva Arus Puncak Pengukuran Timbal (II) 5 ppm dalam Berbagai Kondisi pH Larutan Analit

Tabel 3. Hasil Pengukuran Timbal (II) 5 ppm dalam Berbagai Kondisi pH Larutan Analit

pH Larutan Analit	Potensial (V)	Arus (μA)			Arus Rata-rata (μA)
		1	2	3	
3	-0,463	0,530	0,518	0,546	$0,531 \pm 0,014$
4	-0,469	13,600	13,500	13,300	$13,467 \pm 0,153$
5	-0,481	3,990	4,020	4,050	$4,020 \pm 0,030$
6	-0,487	2,320	2,300	2,380	$2,333 \pm 0,042$
7	-0,487	2,200	2,240	2,230	$2,223 \pm 0,021$
8	-0,487	0,943	0,969	0,943	$0,952 \pm 0,015$

Dari Tabel 3 dapat dibuat kurva hubungan antara kondisi pH larutan analit terhadap tinggi arus puncak timbal (II) seperti ditunjukkan pada Gambar 11.



Gambar 11. Kurva Hubungan antara pH Larutan Analit terhadap Tinggi Arus Puncak Pengukuran Timbal (II) 5 ppm

Gambar 11 menunjukkan bahwa tinggi arus puncak dipengaruhi oleh kondisi pH larutan analit. Pada pH 3 arus puncak sangat rendah karena pada pH tersebut kondisi larutan analit terlalu asam dengan jumlah proton (H^+) dalam larutan yang sangat banyak menyebabkan ligan (kurkumin) lebih dominan mengikat proton (H^+) dibandingkan Pb^{2+} . Tinggi arus puncak optimum pada pH 4 karena pada kondisi pH yang asam tersebut timbal (II) berada dalam bentuk ion bebasnya dalam jumlah yang banyak, sehingga banyak ion Pb^{2+} yang terjebak pada permukaan elektroda dan membentuk kompleks dengan kurkumin. Pada pH 5 tinggi arus puncak cukup banyak mengalami penurunan dan semakin menurun pada pH yang lebih tinggi. Hal ini disebabkan karena pembentukan kompleks antara ion Pb^{2+} dengan kurkumin menjadi terganggu oleh ion OH^- yang semakin banyak di dalam larutan dengan

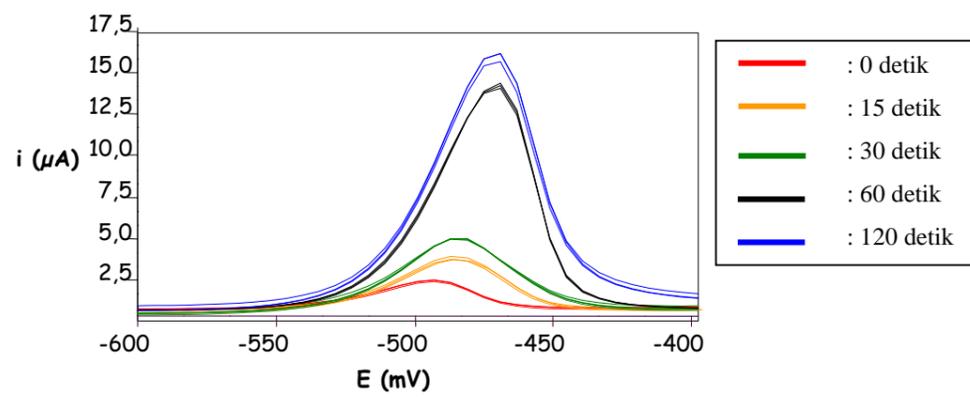
meningkatnya pH. Pada pH tinggi ion logam akan lebih dominan bereaksi dengan ion OH^- sedangkan yang bereaksi dengan ligan menjadi berkurang. Pada pH tertentu ion logam akan membentuk hidroksidanya dan mengendap (Soendoro, 1992).

Data hasil pengukuran pada Tabel 3 menunjukkan terjadinya pergeseran potensial puncak ke arah yang lebih negatif dengan meningkatnya pH larutan. Hal ini disebabkan semakin berkurangnya ion H^+ yang berkompetisi dengan ion logam untuk berikatan dengan ligan, sehingga kompleks yang terbentuk semakin kuat dan relatif lebih sulit jika direduksi dan mengakibatkan potensial puncak bergeser ke arah negatif (Wang, 1994).

Kondisi pH optimum untuk analisis timbal (II) menggunakan elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin adalah pada pH 4, sehingga kondisi pH ini akan digunakan untuk prosedur selanjutnya. Pada kondisi pH optimum ini analisis timbal (II) secara *stripping voltammetry* menggunakan elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin memberikan arus puncak pada daerah potensial $-0,469 \text{ V vs Ag/AgCl (KCl jenuh)}$.

2. Penentuan Waktu Deposisi Optimum

Waktu deposisi berpengaruh pada saat tahap deposisi (prekonsentrasi). Pada tahap prekonsentrasi waktu deposisi berguna untuk meningkatkan sensitivitas dan menurunkan limit deteksi (Wang, 1994). Lamanya waktu deposisi timbal (II) akan mempengaruhi kestabilan kompleks yang terbentuk pada permukaan elektroda. Pengaruh waktu deposisi dipelajari dengan membandingkan voltamogram hasil pengukuran larutan timbal (II) dalam buffer asetat pH 4 dengan waktu deposisi yang divariasikan. Hasil pengukuran ditunjukkan pada Gambar 12 dan data hasil pengukuran ditunjukkan pada Tabel 4 dengan kondisi pengukuran ditunjukkan pada Lampiran 4.

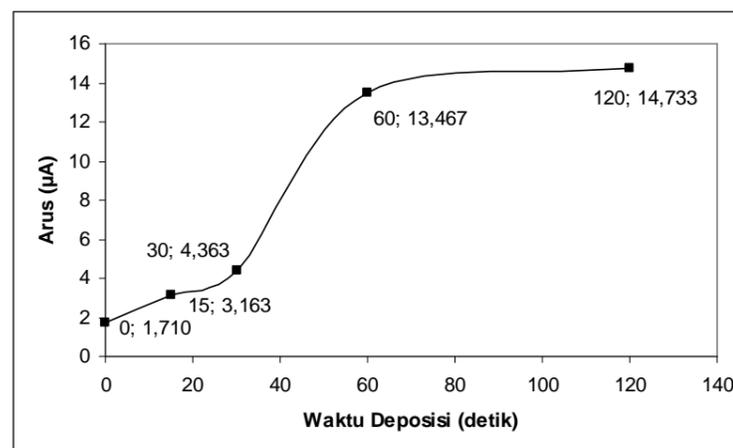


Gambar 12. Voltamogram Pengukuran Timbal (II) 5 ppm dalam Buffer Asetat pH 4 dengan Variasi Waktu Deposisi

Tabel 4. Hasil Pengukuran Timbal (II) 5 ppm dalam Buffer Asetat pH 4 dengan Variasi Waktu Deposisi

Waktu Deposisi (detik)	Arus (μA)			Arus Rata-rata (μA)
	1	2	3	
0	1,720	1,710	1,700	$1,710 \pm 0,010$
15	3,200	3,150	3,140	$3,163 \pm 0,032$
30	4,320	4,430	4,340	$4,363 \pm 0,059$
60	13,600	13,500	13,300	$13,467 \pm 0,153$
120	14,700	14,500	15,000	$14,733 \pm 0,252$

Dari Tabel 4 dapat dibuat kurva hubungan antara waktu deposisi terhadap tinggi arus puncak timbal (II) seperti ditunjukkan pada Gambar 13.



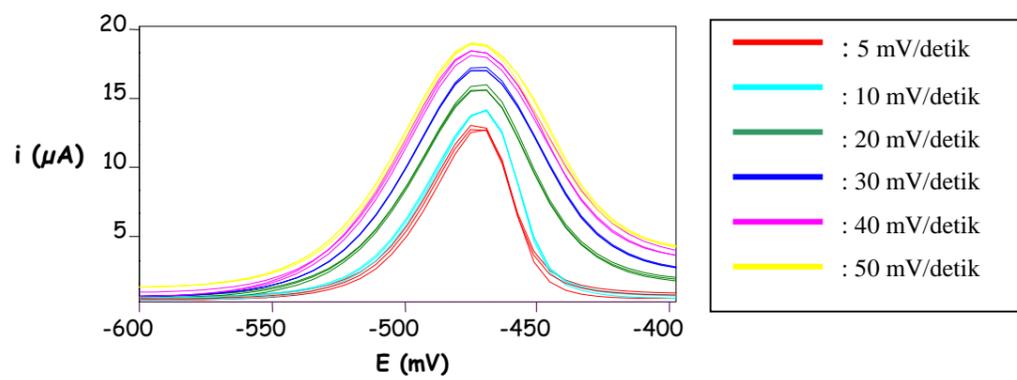
Gambar 13. Kurva Hubungan antara Waktu Deposisi terhadap Tinggi Arus Puncak Pengukuran Timbal (II) 5 ppm dalam Buffer Asetat pH 4

Gambar 13 menunjukkan bahwa lama waktu deposisi berpengaruh terhadap tinggi arus puncak timbal (II). Tinggi arus puncak semakin meningkat pada waktu deposisi yang semakin lama karena ion timbal (II) yang terakumulasi dan terikat dengan kurkumin pada permukaan elektroda juga semakin banyak sampai akhirnya jenuh karena seluruh kurkumin telah berikatan dengan ion timbal (II). Pada pengukuran dengan waktu deposisi 0 detik (tanpa deposisi) arus puncak yang dihasilkan rendah karena ion timbal (II) yang terikat dengan kurkumin masih sedikit. Arus puncak meningkat pada waktu deposisi 15 detik dan 30 detik. Pada waktu deposisi 60 detik arus puncak yang dihasilkan meningkat cukup tinggi, kemudian arus puncak juga meningkat pada waktu deposisi 120 detik.

Waktu deposisi optimum untuk analisis timbal (II) dalam buffer asetat pH 4 menggunakan elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin adalah 60 detik karena waktu tersebut tidak terlalu lama dan memberikan arus puncak yang cukup tinggi, sehingga waktu ini digunakan untuk prosedur selanjutnya. Pengukuran dengan waktu deposisi 15 dan 30 detik merupakan waktu yang lebih singkat tetapi arus puncak yang dihasilkan relatif rendah. Sedangkan, waktu deposisi 120 detik terlalu lama dan juga peningkatan arus puncaknya tidak begitu signifikan dibandingkan dengan waktu deposisi 60 detik.

3. Penentuan Kecepatan *Scan* Optimum

Pada tahap pelucutan kembali (*stripping*) tinggi arus puncak dan lebar puncak dipengaruhi oleh kecepatan *scan*. Pengaruh kecepatan *scan* dipelajari dengan membandingkan voltamogram hasil pengukuran larutan timbal (II) dalam buffer asetat pH 4 dengan waktu deposisi 60 detik dan kecepatan *scan* divariasikan. Hasil pengukuran ditunjukkan pada Gambar 14 dan data hasil pengukuran ditunjukkan pada Tabel 5 dengan kondisi pengukuran ditunjukkan pada Lampiran 5.

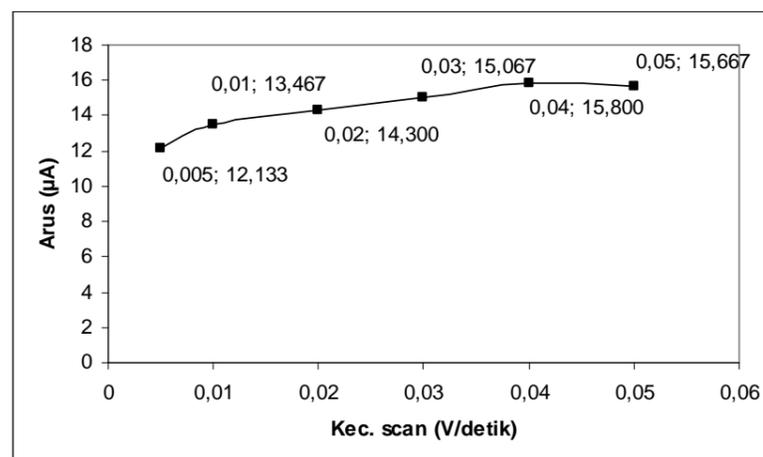


Gambar 14. Voltamogram Pengukuran Timbal (II) 5 ppm dalam Buffer Asetat pH 4 dengan Deposisi 60 Detik dan Variasi Kecepatan *Scan*

Tabel 5. Hasil Pengukuran Timbal (II) 5 ppm dalam Buffer Asetat pH 4 dengan Deposisi 60 Detik dan Variasi Kecepatan *Scan*

Kecepatan <i>Scan</i> (mV/detik)	Arus (μA)			Arus Rata-rata (μA)
	1	2	3	
5	12,200	12,000	12,200	$12,133 \pm 0,115$
10	13,600	13,500	13,300	$13,467 \pm 0,153$
20	14,400	14,300	14,200	$14,300 \pm 0,100$
30	15,200	15,000	15,000	$15,067 \pm 0,115$
40	15,900	15,800	15,700	$15,800 \pm 0,100$
50	15,800	15,600	15,600	$15,667 \pm 0,115$

Dari Tabel 5 dapat dibuat kurva hubungan antara kecepatan *scan* terhadap tinggi arus puncak timbal (II) seperti ditunjukkan pada Gambar 15.

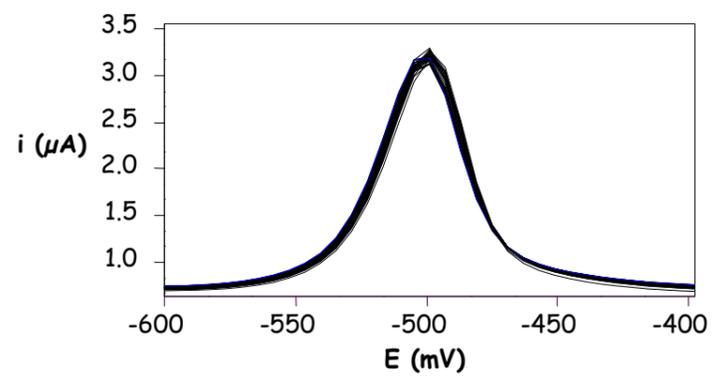


Gambar 15. Kurva Hubungan antara Kecepatan *Scan* terhadap Tinggi Arus Puncak Pengukuran Timbal (II) 5 ppm dalam Buffer Asetat pH 4 dengan Deposisi 60 Detik

Gambar 15 menunjukkan bahwa kecepatan *scan* mempengaruhi tinggi arus puncak timbal (II). Arus sebanding dengan kecepatan elektrolisis yang terjadi pada permukaan elektroda. Elektrolisis yang berlangsung pada permukaan elektroda sebagai respon dari pemberian potensial. Semakin tinggi kecepatan *scan* maka kecepatan reaksi elektrolisis semakin cepat sehingga tinggi arus puncak semakin bertambah (Kissinger and Heineman, 1996, dalam Sitorus, 2005). Semakin tinggi kecepatan *scan* kurva pada voltamogram yang dihasilkan dari pengukuran semakin melebar. Kurva yang melebar akan mengganggu pengukuran timbal (II) terutama bila terdapat interferensi dari logam lain yang memiliki potensial setengah gelombang yang berdekatan, yang akan mengakibatkan kurva saling tumpang tindih. Kurva pada kecepatan *scan* 0,01 V/detik mengalami peningkatan tinggi arus puncak bila dibandingkan arus puncak pada kecepatan *scan* 0,005 V/detik dan kurva tidak melebar. Kurva pada kecepatan *scan* 0,02 V/detik mengalami peningkatan tinggi arus puncak tetapi kurva melebar bila dibandingkan kurva pada kecepatan *scan* 0,01 V/detik. Kecepatan *scan* 0,01 V/detik dipilih sebagai kecepatan *scan* optimum untuk prosedur selanjutnya karena memberikan arus puncak yang tinggi dan kurva tidak melebar.

D. Keterulangan Elektroda

Keterulangan elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin dalam analisis timbal (II) dipelajari dengan membandingkan arus puncak hasil pengukuran larutan timbal (II) pada kondisi optimum. Pengukuran dilakukan secara berulang menggunakan satu elektroda dengan kondisi larutan dan kondisi pengukuran tetap. Hasil pengukuran ditunjukkan pada Gambar 16 dan data hasil pengukuran ditunjukkan pada Tabel 6 dengan kondisi pengukuran ditunjukkan pada Lampiran 6.

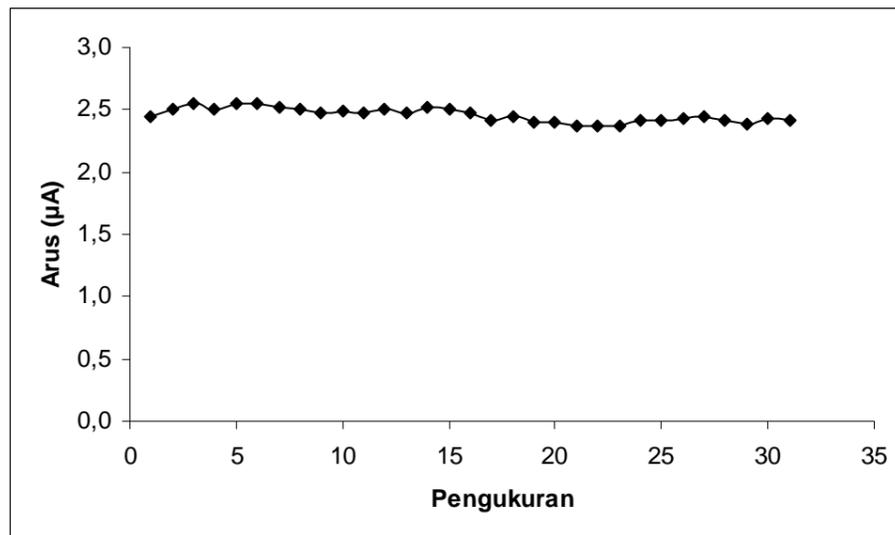


Gambar 16. Voltamogram Pengukuran Timbal (II) 5 ppm dalam Buffer Asetat pH 4, Deposisi 60 Detik, dan Kecepatan *Scan* 0,01 V/detik

Tabel 6. Hasil Pengukuran Timbal (II) 5 ppm dalam Buffer Asetat pH 4, Deposisi 60 Detik, dan Kecepatan *Scan* 0,01 V/detik

Pengukuran ke	Arus (μA)	Pengukuran ke	Arus (μA)
1	2,440	17	2,420
2	2,500	18	2,440
3	2,550	19	2,400
4	2,510	20	2,400
5	2,550	21	2,370
6	2,550	22	2,370
7	2,520	23	2,370
8	2,510	24	2,410
9	2,480	25	2,410
10	2,490	26	2,430
11	2,480	27	2,440
12	2,510	28	2,410
13	2,470	29	2,390
14	2,520	30	2,430
15	2,510	31	2,420
16	2,470		
Arus Rata-Rata (μA)		$2,457 \pm 0,056$	

Dari Tabel 6 dapat dibuat kurva hubungan antara keterulangan elektroda terhadap arus puncak timbal (II) seperti ditunjukkan pada Gambar 17.

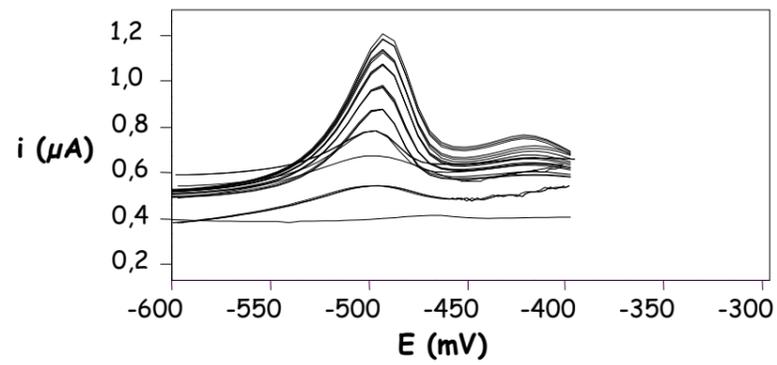


Gambar 17. Kurva Hubungan antara Keterulangan Elektroda Pasta Karbon Termodifikasi Kurkumin terhadap Arus Puncak Pengukuran Timbal (II) 5 ppm dalam Kondisi Optimum

Gambar 17 menunjukkan bahwa tinggi arus puncak yang dihasilkan pada pengukuran larutan timbal (II) secara berulang pada kondisi optimum menggunakan elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin cenderung stabil (konstan). Data keterulangan pengukuran sebanyak 31 kali pengulangan menunjukkan tinggi arus puncak yang stabil (konstan) dengan arus rata-rata $2,457 \pm 0,056 \mu\text{A}$ mengindikasikan bahwa elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin memiliki keterulangan yang cukup baik (reproduksibel).

E. Penentuan Daerah Konsentrasi Linier

Daerah konsentrasi linier elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin untuk analisis timbal (II) dipelajari untuk mengetahui daerah (rentang) konsentrasi yang memberikan hubungan linier antara tinggi arus puncak dengan konsentrasi timbal (II). Hasil pengukuran daerah konsentrasi linier ditunjukkan pada Gambar 18. Data tinggi arus puncak terhadap konsentrasi timbal (II) ditunjukkan pada Tabel 7 dan kondisi pengukuran ditunjukkan pada Lampiran 7.

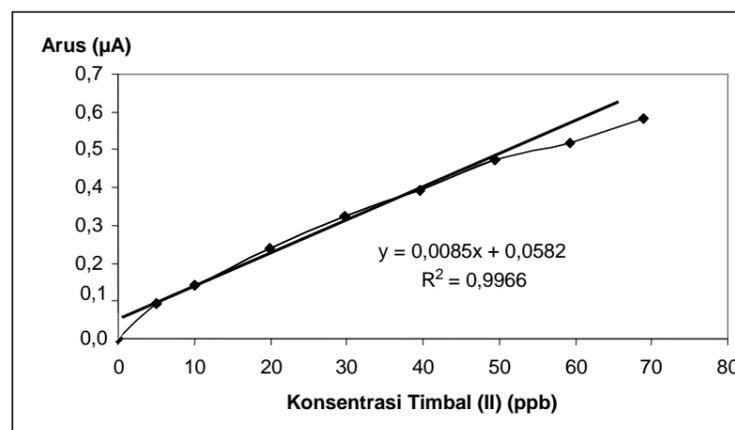


Gambar 18. Voltamogram Pengukuran Daerah Konsentrasi Linier Larutan Timbal (II)

Tabel 7. Hasil Pengukuran Timbal (II) pada Daerah Konsentrasi 0-69,033 ppb

Konsentrasi (ppb)	Arus (μA)			Arus Rata-rata (μA)
	1	2	3	
0,000	0,0000	0,0000	0,0000	$0,0000 \pm 0,0000$
4,995	0,0905	0,0923	0,0929	$0,0919 \pm 0,0012$
9,980	0,1390	0,1420	0,1410	$0,1407 \pm 0,0015$
19,920	0,2370	0,2370	0,2390	$0,2377 \pm 0,0012$
29,821	0,3280	0,3240	0,3180	$0,3233 \pm 0,0050$
39,682	0,4030	0,3940	0,3860	$0,3943 \pm 0,0085$
49,504	0,4710	0,4740	0,4710	$0,4720 \pm 0,0017$
59,288	0,5180	0,5190	0,5180	$0,5183 \pm 0,0006$
69,033	0,5790	0,5750	0,5930	$0,5823 \pm 0,0095$

Dari Tabel 7 dapat dibuat kurva hubungan antara konsentrasi larutan timbal (II) terhadap tinggi arus puncak yang dihasilkan seperti ditunjukkan pada Gambar 19.



Gambar 19. Kurva Hubungan antara Konsentrasi Larutan Timbal (II) terhadap Tinggi Arus Puncak

Gambar 19 menunjukkan daerah (rentang) konsentrasi yang memberikan hubungan yang linier terhadap tinggi arus puncak timbal (II). Daerah konsentrasi linier tersebut terdapat pada rentang 4,995–49,504 ppb dengan persamaan korelasi yang ditunjukkan pada Tabel 8. Data selengkapnya ditunjukkan pada Lampiran 10.

Tabel 8. Persamaan Korelasi Daerah Konsentrasi Timbal (II) 0 – 69,033 ppb

Rentang Konsentrasi (ppb)	Persamaan Korelasi	R ²
4,995–49,504	$y = 0,0085x + 0,0582$	0,9966
0–69,033	$y = 0,0081x + 0,0515$	0,9816

Daerah konsentrasi linier timbal (II) pada rentang konsentrasi 4,995–49,504 ppb dengan limit deteksi diperoleh sebesar $1,3438 \pm 0,0096$ ppb dengan perhitungan selengkapnya pada Lampiran 11. Kurkumin sebagai modifier elektroda pasta karbon memberikan harga limit deteksi yang rendah untuk analisis timbal (II). Perbandingan harga limit deteksi dari beberapa modifier yang telah digunakan pada elektroda pasta karbon untuk analisis timbal (II) dapat dilihat pada Lampiran 12.

F. Pengaruh Penambahan Logam Lain dalam Analisis Timbal (II)

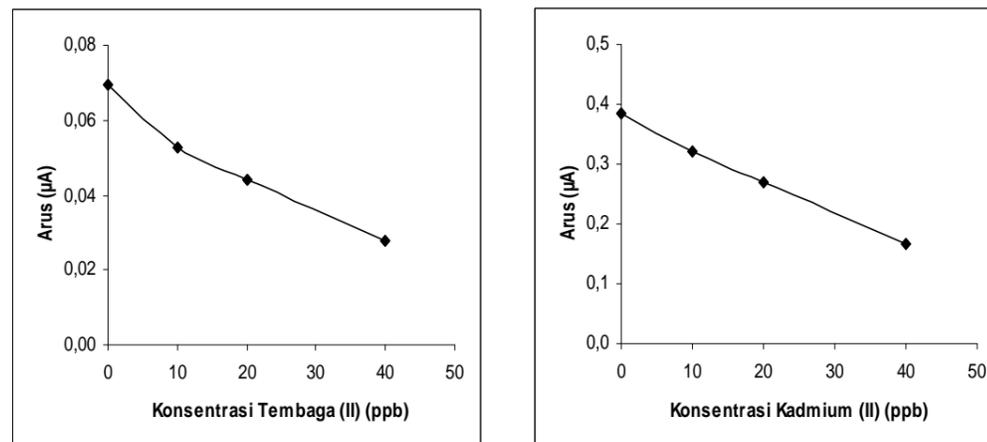
Pengaruh adanya penambahan logam lain dalam analisis timbal (II) dipelajari dengan tujuan untuk mengetahui selektivitas dari elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin. Logam pengganggu yang digunakan dalam uji selektivitas elektroda ini adalah tembaga (II) dan kadmium (II).

Pengaruh logam lain terhadap analisis timbal (II) dapat diketahui dengan melihat perubahan sinyal arus puncak yang dihasilkan pada saat pengukuran. Pengaruh tersebut dipelajari dengan dilakukan pengukuran arus pada larutan timbal (II) 40 ppb yang kemudian ke dalam larutan tersebut ditambahkan logam pengganggu sehingga menghasilkan konsentrasi 10, 20, dan 40 ppb dan dilakukan pengukuran arus lagi. Pengukuran dilakukan pada kondisi optimum seperti ditunjukkan pada Lampiran 8 dan data hasil pengukuran ditunjukkan pada Tabel 9.

Tabel 9. Hasil Pengukuran Timbal (II) 40 ppb dengan Pengaruh Penambahan Logam Lain

[] Logam Pengganggu (ppb)	Sinyal Pb(II) dengan Pengganggu Cu(II)			Sinyal Pb(II) dengan Pengganggu Cd(II)		
	Potensial (V)	Arus (μA)	Perubahan (%)	Potensial (V)	Arus (μA)	Perubahan (%)
0	-0,511	0,0693	-	-0,493	0,386	-
10	-0,421	0,0526	24,01	-0,481	0,322	16,58
20	-0,427	0,0443	36,08	-0,469	0,271	29,79
40	-0,433	0,0280	59,60	-0,475	0,167	56,74

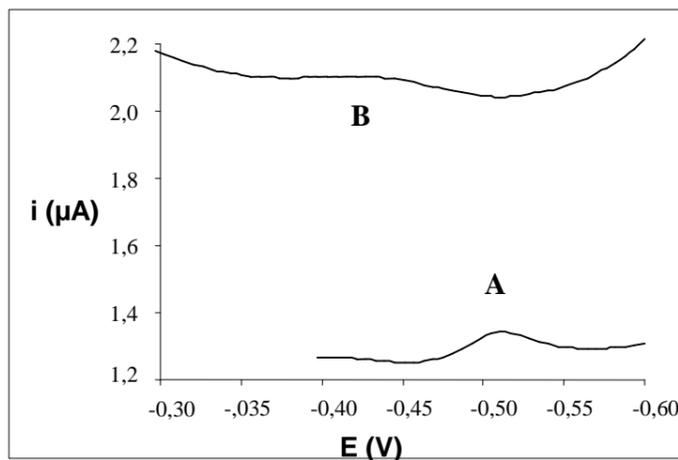
Dari Tabel 9 dapat dibuat kurva hubungan antara konsentrasi logam pengganggu terhadap arus puncak yang ditunjukkan pada Gambar 20.



Gambar 20. Kurva Hubungan antara Konsentrasi Logam Pengganggu terhadap Arus Puncak Pengukuran Timbal (II) 40 ppb

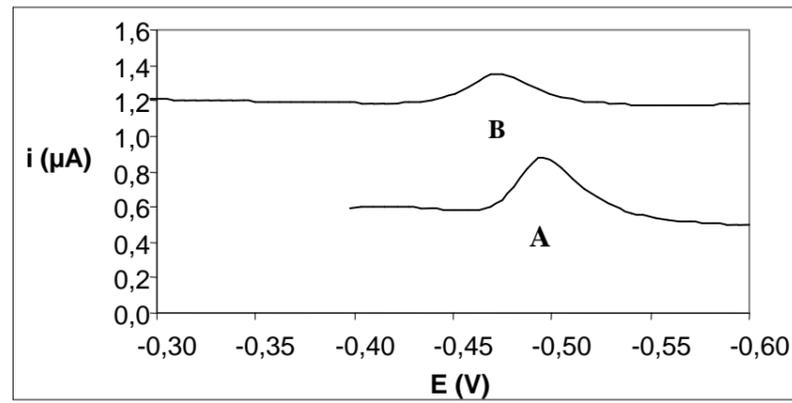
Hasil pengukuran menunjukkan bahwa logam tembaga (II) dan kadmium (II) mengganggu pengukuran arus timbal (II). Logam tembaga (II) dan kadmium (II) memiliki potensial reduksi yang berdekatan dengan logam timbal (II). Pada saat pengukuran arus terhadap larutan timbal (II) yang di dalamnya terdapat logam pengganggu, baik tembaga (II) maupun kadmium (II), maka pada tahap akumulasi ion logam pengganggu akan ikut menempel pada permukaan elektroda sehingga jumlah ion timbal (II) pada permukaan elektroda menjadi berkurang dan ketika pada tahap deposisi diberikan potensial sebesar -0,6 V, maka ion logam pengganggu juga akan ikut tereduksi karena potensial reduksinya lebih positif daripada harga potensial deposisi yang diberikan. Hasil pengukuran untuk selektivitas elektroda pasta karbon

termodifikasi kurkumin terhadap ion timbal (II) dengan logam pengganggu tembaga (II) ditunjukkan pada Gambar 21. Sedangkan, hasil pengukuran untuk selektivitas elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin terhadap ion timbal (II) dengan logam pengganggu kadmium (II) ditunjukkan pada Gambar 22.



Gambar 21. Kurva Arus Puncak Pengukuran Selektivitas Elektroda Pasta Karbon Termodifikasi Kurkumin, (A) Larutan Timbal (II) 40 ppb dan (B) Larutan Timbal (II) 40 ppb + tembaga (II) 40 ppb

Gambar 21 menunjukkan bahwa pada pengukuran arus larutan timbal (II) 40 ppb yang telah ditambahkan logam pengganggu tembaga (II) dengan konsentrasi yang sama sebesar 40 ppb dihasilkan arus puncak yang sangat melebar, potensial yang bergeser menjadi lebih positif, dan mengalami penurunan tinggi arus puncak sebesar 59,60% dari tinggi arus puncak ketika larutan timbal (II) belum ditambahkan logam tembaga (II). Potensial reduksi logam tembaga (II) yang lebih positif daripada logam timbal (II) menyebabkan arus puncak menjadi melebar dan potensial arus puncak bergeser menjadi lebih positif.



Gambar 22. Kurva Arus Puncak Pengukuran Selektifitas Elektroda Pasta Karbon Termodifikasi Kurkumin, (A) Larutan timbal (II) 40 ppb dan (B) Larutan Timbal (II) 40 ppb + kadmium (II) 40 ppb

Gambar 22 menunjukkan bahwa dengan adanya logam pengganggu kadmium (II) yang konsentrasinya sama dengan timbal (II) arus puncak menjadi melebar dan mengalami penurunan tinggi arus puncak. Potensial reduksi kadmium (II) sangat dekat dengan potensial reduksi timbal (II), oleh karena itu keberadaan kadmium (II) akan mengganggu pengukuran timbal (II) yang mengakibatkan perubahan tinggi sinyal arus sebesar 56,74% dari tinggi arus puncak timbal (II) tanpa adanya logam pengganggu kadmium (II).

BAB V

PENUTUP

A. Kesimpulan

Dari hasil penelitian dan pembahasan dapat disimpulkan bahwa :

1. Kurkumin sebagai modifier elektroda pasta karbon memberikan respon arus puncak dalam analisis logam timbal (II) secara *stripping voltammetry* pada potensial -0,493 V vs Ag/AgCl (KCl jenuh).
2. Komposisi elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin yang terbaik adalah komposisi dengan perbandingan grafit:minyak parafin:kurkumin = 3:2:5.
3. Kondisi optimum untuk analisis timbal (II) menggunakan elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin adalah pada pH 4, waktu deposisi 60 detik, dan kecepatan scan 0,01 V/detik.
4. Elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin memiliki keterulangan yang baik (reproduksibel) dalam analisis timbal (II) secara *stripping voltammetry*.
5. Daerah konsentrasi linier pengukuran timbal (II) menggunakan elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin adalah pada rentang konsentrasi 4,995–49,504 ppb dengan linieritas 0,9966; dan limit deteksi $1,3438 \pm 0,0096$ ppb.
6. Keberadaan logam tembaga (II) dan kadmium (II) memberikan gangguan terhadap analisis timbal (II) menggunakan elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin dengan perubahan sinyal berturut-turut adalah 59,60% dan 56,74%.

B. Saran

1. Perlu dilakukan penelitian untuk meningkatkan sensitifitas dan selektifitas analisis logam dengan elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin secara *stripping voltammetry*.
2. Perlu dilakukan penelitian untuk mengaplikasikan elektroda pasta karbon termodifikasi kurkumin dalam analisis sampel alam secara *stripping voltammetry*.

DAFTAR PUSTAKA

- Adeloju, S.B., and Hadjichari, A., 1999, "Simultaneous Determination of Nickel and Cobalt in Natural Water and Sediment on An In-situ Plated Mercury Film Electrode by Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry", *Analytical Sciences*, Vol. 15, 95-100.
- Anggayati, Y., 2008, *Elektropolimerisasi Pirol pada Permukaan Elektroda Pasta Karbon dengan Modifier Sistein untuk Analisis Logam Pb (II)*, Skripsi, Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Sebelas Maret Surakarta.
- Bowser, J.R., 1993, *Inorganic Chemistry*, Brooks/Cole Publishing Company, California.
- Cotton, F.A., and Wilkison, G., 1987, *Basic Inorganic Chemistry*, 2th Edition, John Wiley and Sons, New York.
- Cotton, F.A., and Wilkison, G., 1988, *Advanced Inorganic Chemistry*, Fifth Edition, John Wiley and Son, New York.
- Danawati, S., 2008, *Elektropolimerisasi Pirol pada Permukaan Elektroda Pasta Karbon dengan Modifier 8-Hidroksikuinolin untuk Analisis Timbal(II)*, Skripsi, Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Sebelas Maret Surakarta.
- Departemen Dalam Negeri Republik Indonesia, 2006, "Makasar Tertinggi Tercemar Timbal di Indonesia", <http://www.tribun-timur.com>, 21 April 2006, 10:40 WIB.
- Ensafi, A.A., Abbasi S., Mansour H.R., and Baltork I.M., 2001, "Differential Pulse Adsorption Stripping Voltametric Determination of Copper(II) with 2-Mercaptobenzimidazol at Hanging Mercury-Drop Electrode", *Analytical Sciences*, Vol. 17, 609-612.
- Fardiaz, S., 1992, *Polusi Air dan Udara*, Kanisius, Yogyakarta.
- Gismera, M.J., Sevilla, M.T., and Procopio, J.R., 2006, "Potentiometric Carbon Paste Sensors for Lead (II) Based on Dithiobenzoic and Mercaptobenzoic Acids", *Analytical Sciences*, Vol. 22.
- Hendayana, S., Kadarohman, A., Sumarna, A.A, dan Supriatna, A., 1994, *Kimia Analitik Instrumen*, Edisi ke-1, IKIP Semarang Press, Semarang.

- Ijeri, V.S., and Srivastava, A.K., 2001, "Voltammetric Determination of Lead at Chemically Modified Electrodes Based on Crown Ethers", *Analytical Sciences*, Vol. 17, 605 – 608.
- Kachoosangi, R.T., Banks, C.E., Ji, X., and Compton, R.G., 2007, "Electroanalytical Determination of Cadmium (II) and Lead (II) Using an in-situ Bismuth Film Modified Edge Plane Pyrolytic Graphite Electrode", *Analytical Sciences*, Vol. 23, 283-289.
- Kutner, W., Wang, J., L'her M., and Buck R. P., 1998, "Analytical Aspect of Chemically Modified Electrodes: Classification, Critical Evaluation and Recommendations", *Pure and Appl. Chem.*, Vol. 70, 1301-1318.
- Malone, L.J., 1994, *Basic Concepts of Chemistry*, 4th Edition, John Wiley and Sons, New York.
- Meier, P.C., and Zund, R.E., 1993, *Statistical Methods in Analytical Chemistry*, Vol. 123, John Wiley and Sons, New York.
- Mondragon R.M., Baeza, A., and Ibanez, J.G., 2002, "Simultaneous Determination of Nickel and Cadmium by Different Pulse Polarography", *Analytical Sciences*, Vol. 18, 191-193.
- Palar, H., 1994, *Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat*, Rineka Cipta, Jakarta.
- Radecka, H., Radecki, J., and Dehaen, W., 1999, "Application of Thiocrown Ethers as Ligands for Lead-Selective Electrodes", *Analytical Sciences*, Vol. 15, 1109-1114.
- Rahman, A., 2006, "Kandungan Logam Berat Timbal (Pb) dan Kadmium (Cd) pada Berbagai Jenis Krustasea di Pantai Batakan dan Takisung Kabupaten Tanah Laut Kalimantan Selatan", *Bioscientiae*, Vol. 3, No. 2, 93-101.
- Raouf, J.B., Ojani, R., and Nadimi, S.R., 2004, "Preparation of Polypyrrrole/Ferrocyanide Film Modified Carbon Paste Electrode and its Application on the Electrocatalytic Determination of Ascorbic Acid", *Electrochimica Acta*, 49, 271-280.
- Rivai, H., 1995, *Asas Pemeriksaan Kimia*, Universitas Indonesia Press, Jakarta.
- Saprudin, D., Buchari, dan Indra Noviandri, 2002, "Studi Penggunaan 1-(2-Piridil-Azo)-2-Naftol (PAN) sebagai Pemodifikasi Elektroda Pasta Karbon untuk

- Penentuan Timbal dengan Teknik Voltametri Striping”, *Abstrak Prosiding Seminar Kimia Bersama UKM-ITB Ke-5*, Universiti Kebangsaan Malaysia, Bangi, Selangor, Malaysia, 61-66.
- Sitorus, Y., 2005, *Analisis Nikel(II) secara Voltametri Menggunakan Elektroda Pasta Karbon Termodifikasi Dimetil Glioksim(DMG)*, Skripsi, Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Sebelas Maret Surakarta.
- Skoog, D.A., Holler F.J., and Nieman T.A., 1998, *Principles of Instrumental Analysis*, 5th Edition, Thompson Learning Inc., USA.
- Soekarnen, A., 2005, “Pemanfaatan Metode Stripping Voltammetry dalam Pembuatan Detektor Logam Berat untuk Studi Lingkungan”, *Abstract of Undergraduated Theses*, Departemen Fisika-ITB, Bandung.
- Soendoro, R., 1992, *Analisa Kimia Kuantitatif*, Edisi ke-5, Erlangga. Jakarta, Terjemahan : *Quantitative Chemical Analysis*, Day, R.A., and Underwood, A.L., 1980, John Wiley and Sons, Inc., USA.
- Sudarmadji, J.M., dan Corie I.P., 2006, “Toksikologi Logam Berat B3 dan Dampaknya terhadap Kesehatan”, *Jurnal Kesehatan Lingkungan*, Vol. 2, No. 2, 129-142.
- Sugiharto, 2006, “Efek Rimpang Temulawak terhadap Jumlah Eritrosit, Kadar Pb dan Cd dalam Darah Tikus yang Diberi Larutan Pb(NO₃)₂ dan CdCl₂”, *Berk. Penel. Hayati* : 11 (155-159).
- Suharto, 2005, “Dampak Pencemaran Logam Timbal terhadap Kesehatan Masyarakat”, *Majalah Kesehatan Indonesia*, No. 165.
- Sumiati, T., dan Adnyana, I.K., 2004, “Kunyit Si Kuning yang Kaya Manfaat”, Artikel Pikiran Rakyat Online.
- Svancara, I., Ogorevc, B., Hocesvar, S.B., and Vytras, K., 2002, “Perspectives of Carbon Paste Electrodes in Stripping Potentiometry”, *Analytical Sciences*, Vol. 18, 95-100.
- Takahashi, Y., Hayashita, T., and Suzuki, T.M., 2007, “Test Strips for Lead (II) Based on a Unique Color Change of PVC-film Containing O-Donor Macrocycles and an Anionic Dye”, *Analytical Sciences*, Vol. 23, 147-150.

- Takeuchi, Y., 2008, "Potensial (Gaya Gerak Listrik) Sel", <http://www.chemistry.org>, 25 Juli 2009, 09:04 WIB.
- Wang, J., 1994, *Analytical Electrochemistry*, VCH Publisher, New York.
- Widle, E.W., and J.W. Benemann, 1993, *Biotech. Adv.*, 11, 781-812.
- Widodo, D.S., Kuncaka, A., dan Siswanta, D., 2006, "Sintesis Organik dengan Pendekatan Elektrokimia : Reduksi Kurkumin", *Jurnal Semnas Kimia dan Pendidikan Kimia*, Jurusan Kimia F. MIPA UNNES, Semarang.
- Zhang, S., and Huang, W., 2001, "Simultaneous Determination of Cd²⁺ and Pb²⁺ Using a Chemically Modified Electrode", *Analytical Sciences*, Vol. 17, 983-985.