

### III. METODOLOGI PENELITIAN

#### A. Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini dilakukan pada bulan November 2011 sampai dengan Maret 2012 di Laboratorium Kimia Analitik dan Laboratorium Kimia Anorganik Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Lampung.

Pengambilan sampel dilakukan di Jalan Soekarno Hatta, Bandar Lampung dan di area Universitas Lampung (di depan Laboratorium Biomassa Terpadu). Analisa sampel dilakukan di Laboratorium Biomassa Terpadu Universitas Lampung

#### B. Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah potensiostat Edaq (EA 161) dengan tiga elektroda yaitu elektroda kerja emas ET076 , elektroda bantu platina ET078, elektroda acuan Ag/AgCl ET072, wadah sampel, seperangkat alat sampling udara (tabung *impinger*, *flow meter*, selang, pompa udara, botol sampel), neraca analitik Mettler AE 200, oven, dan peralatan gelas yang umum digunakan di laboratorium.

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah NaOH (J.T. BAKER), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (J.T. BAKER), HNO<sub>3</sub> (MERCK), NaNO<sub>2</sub> (MERCK), NaClO<sub>4</sub> (MERCK), asetonitril (J.T. BAKER), gas nitrogen, aluminium foil, *tissue* dan aquades.

## C. Prosedur kerja

### 1. Pembuatan Larutan

#### a. Larutan Absorben (larutan NaOH 0,1 M)

Sebanyak 0,4 g NaOH dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL yang berisi aquades 30 mL, setelah larut kemudian ditambahkan aquades sampai tanda batas. Disimpan larutan dalam botol (Esaifan dan Hourani, 2009).

#### b. Larutan HNO<sub>3</sub> 1 M

Sebanyak 7,14 mL HNO<sub>3</sub> pekat dimasukkan kedalam labu ukur 100 mL, kemudian dimasukkan aquades sampai tanda batas dan dihomogenkan.

#### c. Larutan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,3 M

Sebanyak 1,67 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pekat dimasukan ke dalam labu ukur 100 mL yang berisi aquades 50 mL. Kemudian diencerkan sampai tanda batas.

#### d. Larutan Induk NaNO<sub>2</sub> 0,5 M

Sebanyak 6,9 gram NaNO<sub>2</sub> dimasukan ke dalam labu ukur 200 mL, kemudian ditambahkan akuades sampai tanda batas dan dihomogenkan. Larutan induk NaNO<sub>2</sub> 0,5 M lalu diencerkan sesuai dengan konsentrasi yang dikehendaki dengan menggunakan persamaan (1).

$$M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2 \quad (1)$$

Dimana:  $M_1$  : konsentrasi larutan induk  $\text{NaNO}_2$  mula-mula

$V_1$  : volume larutan induk  $\text{NaNO}_2$  mula-mula

$M_2$  : konsentrasi larutan  $\text{NaNO}_2$  yang dikehendaki

$V_2$  : volume larutan  $\text{NaNO}_2$  yang dikehendaki

e. Larutan Natrium Perklorat 0,1 M dalam asetonitril

Sebanyak 1,26 gram natrium perklorat yang telah dipanaskan pada temperatur  $110^\circ\text{C}$  selama 12 jam, didinginkan dalam desikator kemudian dilarutkan dalam 100 mL asetonitril.

## 2. Membuat Kurva Kalibrasi

Larutan standar  $\text{NaNO}_2$  dibuat pada rentang konsentrasi 0 - 0,5 M. Kemudian masing-masing diambil sebanyak 20 mL, lalu ditambahkan 20 mL larutan  $\text{NaOH}$  0,1 M. Masing-masing larutan standar dibagi menjadi dua bagian yang sama, lalu dimasukkan ke dalam *vial*. Larutan standar bagian pertama ditambahkan dengan larutan  $\text{NaClO}_4$  0,1 M, sedangkan pada bagian kedua ditambahkan dengan larutan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,3 M. Kemudian diaerasi dengan gas nitrogen selama beberapa menit yang bertujuan untuk menghilangkan oksigen. Kemudian masing-masing larutan standar diukur arus puncaknya dengan potensiostat menggunakan metode voltametri *square wave* pada kondisi optimum dan dibuat kurva kalibrasinya.

Kurva kalibrasi dibuat dari larutan standar  $\text{NaNO}_2$  yang digolongkan ke dalam 2 jenis konsentrasi, yaitu larutan standar dengan konsentrasi rendah (0, 1, 2, 3, 4, 5,

6, dan 7 mM) dan larutan standar dengan konsentrasi tinggi (0; 0,01; 0,05; 0,1; dan 0,5 M). Kemudian masing-masing diambil sebanyak 20 mL, lalu ditambahkan 20 mL larutan NaOH 0,1 M. Kemudian ke dalam larutan tersebut ditambahkan larutan elektrolit pendukung sesuai dengan ketentuan (untuk konsentrasi yang rendah ditambahkan larutan natrium perklorat 0,1 M dalam asetonitril, sedangkan untuk konsentrasi tinggi diberi larutan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,3 M).

Untuk menghilangkan oksigen terlarut maka terlebih dahulu larutan yang akan dianalisis dialiri dengan gas nitrogen selama beberapa menit. Kemudian masing-masing larutan standar diukur arus puncaknya dengan potensiostat menggunakan metode voltametri *square wave* pada kondisi optimum dan dibuat kurva kalibrasinya.

### **3. Metode Pengambilan Sampel**

#### **a. Persiapan Pengambilan Sampel**

Sebelum dilakukan pengambilan sampel, semua wadah dicuci dengan dan dibilas merata dengan air sampai busanya habis, kemudian dicuci dengan HNO<sub>3</sub> 1 M untuk menghilangkan kontaminasi logam yang menempel dalam wadah sampel. Proses pengeringan dan penyimpanan dilakukan dalam keadaan tertutup sampai digunakan (Sulistiani, 2009).

b. Kalibrasi Laju Alir Pompa *Impinger*

Dimasukkan 10 mL larutan NaOH ke dalam tabung *impinger*. Alat *impinger* kemudian dirangkai, dan pompa udara dinyalakan. Laju alir penangkapan udara kemudian diukur dengan cara mengatur tekanan udara pada pompa sebesar 10 KPa terlebih dahulu. Kecepatan udara kemudian diukur dengan cara mengukur waktu yang diperlukan untuk menaikkan gelembung sabun pada *flow meter* dari skala 0 – 20 mL. Kemudian dilakukan pengulangan hingga didapat waktu yang konstan. Dihitung laju alir penangkapan udara menggunakan persamaan (2) dalam satuan liter per menit.

$$\text{Laju alir penangkapan udara} = \frac{\text{volume udara (v)}}{\text{waktu (t)}} \quad (2)$$

Keterangan:

v : volume (dalam Liter) yang diukur pada *flow meter*

t : waktu (dalam menit) yang diperlukan untuk menaikkan gelembung udara pada volume tertentu (Imamkhasani, 2007).

c. Pengambilan Sampel

Proses pengambilan sampel udara di tepi Jalan Soekarno Hatta, Bandar Lampung dan di area Universitas Lampung (di depan Laboratorium Biomassa Terpadu) dilakukan pada bulan Februari 2012. Pengambilan sampel dilakukan dalam beberapa tahap yaitu survei di lokasi sepanjang tepi Jalan Soekarno Hatta, Bandar Lampung dan di area Universitas Lampung (di depan Laboratorium Biomassa

Terpadu), kemudian tahap selanjutnya sampling pengambilan sampel udara (sampling aktif) dengan menggunakan alat *impinger*. Pengambilan sampel udara dilakukan secara *grab sampling* pada titik-titik yang telah ditentukan. Sampel udara diambil pada 3 titik dengan pengulangan tiga kali.

Gas  $\text{NO}_2$  diambil dengan menggunakan *impinger*. Sebanyak 20 mL larutan NaOH 0,1 M kemudian dimasukkan ke dalam tabung *impinger*. Semua selang kemudian dihubungkan, lalu pompa dihidupkan dan dicatat aliran udaranya (kecepatannya 0,1 L/ menit). Pompa dijalankan selama 60 menit (sekali – kali aliran udaranya dicek). Gas  $\text{NO}_2$  yang terabsorpsi dalam larutan NaOH 0,1 M dipindahkan ke dalam botol sampel. Dibiarkan selama 15 – 30 menit. Kemudian sampel dijaga dari paparan sinar UV dan dimasukkan ke dalam kotak pendingin sampai proses selanjutnya. Untuk mengetahui kondisi lingkungan yang mempengaruhi saat proses sampling berlangsung, maka perlu dilakukan pengukuran temperatur, kelembaban udara, arah angin dan jumlah kendaraan yang melintas pada saat pengambilan sampel udara.

#### **4. Preparasi Sampel Untuk Penentuan Konsentrasi $\text{NO}_2$**

Sampel udara yang telah diperoleh dari masing-masing titik sampel dibagi menjadi dua bagian yang sama. Bagian pertama ditambahkan dengan larutan elektrolit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,3 M sedangkan pada bagian yang kedua ditambahkan dengan larutan  $\text{NaClO}_4$  0,1 M. Kemudian masing-masing larutan dialiri gas nitrogen selama beberapa menit. Larutan tersebut kemudian diukur arus puncaknya dengan

potensiostat menggunakan metode voltammetri *square wave*. Prosedur di atas dilakukan sebanyak tiga kali pengulangan pada titik yang sama.

### 5. Penentuan Konsentrasi NO<sub>2</sub> pada Udara dengan Voltammetri *Square Wave*

Pengukuran sampel dilakukan dengan menggunakan potensiostat dengan metode voltammetri *square wave*. Menurut Esaifan dan Hourani (2009), gas NO<sub>2</sub> yang masuk ke dalam tabung *impinger* berisi NaOH 0,1 M terkonversi menjadi ion nitrit yang ditunjukkan pada persamaan berikut:



Batas anodik saat oksidasi nitrit ditentukan oleh rekaman voltamogram dengan kecepatan scan 100 mV /s (Esaifan dan Hourani, 2009). Sampel diukur dengan potensiostat dengan menggunakan 3 elektroda yaitu elektroda kerja (Au), elektroda bantu (Pt) dan elektroda acuan (Ag/AgCl) pada potensial awal 0 mV dan potensial akhir 1400 mV. Jendela potensial tersebut dipilih berdasarkan atas nilai potensial standar ( $E^0$ ) dari NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Kemudian arus puncak sampel diukur dengan menggunakan metode voltammetri *square wave* pada kondisi optimum. Adapun langkah-langkah dalam menjalankan voltammetri *square wave* adalah sebagai berikut:

1. Dipilih voltammetri square wave dari menu Teknik. *Staircase square wave voltammetry* dialog akan muncul pada Gambar 7. Setiap parameter diubah dengan memasukkan nilai baru yang sesuai dalam kotak, memilih item menu

baru, atau mengklik panah kontrol. Perubahan berlaku ketika tombol OK diklik. Klik tombol BATAL untuk keluar tanpa menyimpan.

Gambar 7. Staircase Square wave voltammetry

2. Dimasukkan nilai *initial potensial* (0 mV), *final potensial* (1400 mV), *frekuensi* (50 Hz), *step height* (2 mV), *rest time* (2 s), *S.W. amplitude* (25 mV), dan *S periode* (10 ms).
3. Jika parameter yang ditetapkan OK maka jendela bentuk gelombang akan muncul dengan representasi dari gelombang potensial.

Dari grafik kurva standar terdapat korelasi antara konsentrasi (x) dengan arus puncak (y). Dengan menggunakan persamaan regresi linier seperti pada persamaan (3), maka konsentrasi dari sampel dapat diketahui:

$$y = a + bx \quad (3)$$



Keterangan :

y : Arus puncak sampel

b : *Slope*

x : Konsentrasi sampel

a : *Intersept*

setelah konsentrasi pengukuran diketahui, maka konsentrasi sebenarnya dari NO<sub>2</sub> pada udara dapat ditentukan dengan persamaan 4 (Radojevic dan Bashkin, 1998).

$$\text{NO}_2 \text{ pada udara} = \text{efisiensi} \times C \times V_1 / V \quad (4)$$

Keterangan:

NO<sub>2</sub> pada udara = konsentrasi NO<sub>2</sub> pada udara (dalam µg/m<sup>3</sup>)

Efisiensi = efisiensi tabung *impinger*

C = konsentrasi NO<sub>2</sub> dalam larutan absorben (µg NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/mL)

V<sub>1</sub> = volume larutan absorben (mL)

V = volume udara (m<sup>3</sup>)

## 6. Validasi Metode

Penelitian mengenai konsentrasi NO<sub>2</sub> pada udara ambien di Bandar Lampung menggunakan beberapa validasi metode yaitu penentuan presisi, dan limit deteksi.

### a. Penentuan Presisi

Pengukuran dimulai dengan memilih potensial awal 0 mV dan potensial akhir 1400 mV setelah larutan dialiri gas nitrogen selama beberapa menit untuk

menghilangkan oksigen. Penentuan presisi dilakukan dengan mengukur arus puncak ( $y$ ) masing-masing larutan sampel dalam elektrolit  $\text{NaClO}_4$  sebanyak 3 kali ( $n$ ) dan dalam elektrolit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dengan kondisi yang sama. Kemudian dihitung nilai simpangan bakunya ( $S_B$ ) dengan persamaan 5 (Miller dan Miller, 2000).

$$S_B = \sqrt{\frac{\sum(y - \bar{y})^2}{n-1}} \quad (5)$$

Selanjutnya dihitung koefisien variansi (KV) dengan persamaan 6, hasil perhitungan menyatakan kesalahan pengukuran arus (Miller dan Miller, 2000).

$$\text{KV} = \frac{S_B}{\bar{y}} \times 100\% \quad (6)$$

Koefisien variansi ini juga digunakan untuk menguji ketelitian dan ketepatan potensial puncak.

#### b. Penentuan Limit Deteksi Pengukuran

Penentuan limit deteksi bertujuan untuk mengetahui konsentrasi terkecil yang masih memberikan sinyal analit yang terukur oleh instrumen. Hal ini dapat dipelajari dengan menggunakan persamaan kurva kalibrasi, dimana simpangan bakunya ( $S_B = S_{y/x}$ ) dengan persamaan 7 (Miller dan Miller, 2000).

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum(y - \bar{y})^2}{n-2}} \quad (7)$$

$$L_D = \frac{3 S_B}{b} \quad (8)$$

keterangan :

$S_{y/x} = S_B$  = Simpangan Baku

$y$  = arus yang terukur

$\hat{y}$  = arus teoritis dari plot kurva regresi

$n$  = banyaknya pengukuran

$L_D$  = Limit Deteksi

$b$  = *Slope*