

**ANALISIS SENYAWA DIFENILTIMAH(IV) di(4-HIDROKSIBENZOAT)
DENGAN VOLTAMMETRI SIKLIK DAN VOLTAMMETRI
GELOMBANG PERSEGI**

(Skripsi)

Oleh

Atika Sarah



**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS LAMPUNG
2022**

ABSTRAK

ANALISIS SENYAWA DIFENILTIMAH(IV) di(4-HIDROKSIBENZOAT) DENGAN VOLTAMMETRI SIKLIK DAN VOLTAMMETRI GELOMBANG PERSEGI

Oleh

Atika Sarah

Telah dilakukan penelitian tentang analisis voltammetri senyawa difeniltimah(IV) di(4-hidroksibenzoat) menggunakan elektroda kerja platina dengan teknik voltammetri gelombang persegi dan voltammetri siklik. Senyawa difeniltimah(IV) di(4-hidroksibenzoat) merupakan senyawa turunan organotimah yang disintesis dengan mereaksikan senyawa difeniltimah(IV) dihidroksida dan asam 4-hidroksibenzoat. Analisis senyawa difeniltimah(IV) di(4-hidroksibenzoat) dilakukan menggunakan metode voltammetri gelombang persegi metode voltammetri siklik. Untuk memvalidasi metode tersebut, maka dibuat larutan standar difeniltimah(IV) di(4-hidroksibenzoat) $0,8 \times 10^{-3}$; $1,6 \times 10^{-3}$; $2,4 \times 10^{-3}$; $3,2 \times 10^{-3}$ dan 4×10^{-3} M dalam pelarut DMSO dan elektrolit pendukung NaCl 0,1M, kemudian diamati secara voltammetri gelombang persegi pada jendela potensial 700-1900 mV dengan laju selusur potensial 100 mV/s. Untuk menghitung nilai k_f pada voltammogram sikliknya, maka dibuat larutan standar difeniltimah(IV) di(4-hidroksibenzoat) dengan konsentrasi 10×10^{-3} M yang diamati secara voltammetri siklik dengan variasi laju selusur potensial dan dianalisis menggunakan software Polar 5.8.3. Hasil penelitian menunjukkan bahwa metode analisis dengan teknik voltammetri gelombang persegi memberikan persamaan regresi $i_p = 1,96 C + 1,6167$; $r = 0,9737$; Sensitivitas = $1,960 \mu\text{A/mM}$; LOD = $2,32 \times 10^{-4}$ M; $S_D = 0,125$ dan $RS_D = 1,934 \%$. Hasil analisis menggunakan voltammetri siklik menunjukkan bahwa nilai konstanta laju reaksi kimia maju (k_f) difeniltimah(IV) di(4-hidroksibenzoat) yang diperoleh bervariasi menurun terhadap nilai laju selusur potensial dengan nilai gradien sebesar 0,0004 1/V dengan jenis mekanisme reaksinya mengikuti EqCi.

Kata Kunci: difeniltimah(IV) di(4-hidroksibenzoat), voltammetri gelombang persegi, voltammetri siklik, validasi metode, konstanta laju reaksi kimia maju (k_f).

ABSTRACT

ANALYSIS OF THE COMPOUND OF DIPHENYLTIN(IV) di(4-HYDROXYBENZOATE) WITH CYCLIC VOLTAMMETRY AND SQUARE WAVE VOLTAMMETRY

By

Atika Sarah

Research has been carried out on voltammetry analysis of diphenyltin(IV) di(4-hydroxybenzoate) compounds using platinum working electrodes using square wave voltammetry and cyclic voltammetry techniques. The compound diphenyltin(IV) di(4-hydroxybenzoate) is an organotin derivative compound which is synthesized by reacting the compound diphenyltin(IV) dihydroxide and 4-hydroxybenzoic acid. Analysis of the compound diphenyltin(IV) di(4-hydroxybenzoate) was carried out using the square wave voltammetry method using the cyclic voltammetry method. To validate the method, a standard solution of diphenyltin(IV) di(4-hydroxybenzoate) 0.8×10^{-3} ; 1.6×10^{-3} ; 2.4×10^{-3} ; 3.2×10^{-3} and 4×10^{-3} M in DMSO solvent and 0.1 M NaCl support electrolyte, then observed by square wave voltammetry at a potential window of 700-1900 mV with a potential trace rate of 100 mV/s. To calculate the value of k_f , the standard solution of diphenyltin(IV) di(4-hydroxybenzoate) with a concentration of 10×10^{-3} M was observed by cyclic voltammetry with variations in the potential scan rate and analyzed using Polar 5.8.3 software. The results showed that the analysis method with square wave voltammetry technique gave the regression equation $i_p = 1.96C + 1.6167$; $r = 0.9737$; Sensitivity = $1.960 \mu\text{A}/\text{mM}$; LOD = $2.32 \times 10^{-4}\text{M}$; $S_D = 0.125$ and RSD = 1.934%. The results of the analysis using cyclic voltammetry showed that k_f value of diphenyltin(IV) di(4-hydroxybenzoate) has variation down to potential scan rate value with the gradient value that is 0.0004 1/V and the type of reaction mechanism following EqCi.

Keywords: diphenyltin(IV) di(4-hydroxybenzoate), square wave voltammetry, cyclic voltammetry, method validation, forward chemical reaction rate constant (k_f)

**ANALISIS SENYAWA DIFENILTIMAH(IV) di(4-HIDROKSIBENZOAT)
DENGAN VOLTAMMETRI SIKLIK DAN VOLTAMMETRI
GELOMBANG PERSEGI**

Oleh

Atika Sarah

Skripsi

**Sebagai Salah Satu Syarat untuk Mencapai Gelar
SARJANA SAINS**

Pada

**Jurusan Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam**



**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS LAMPUNG
BANDAR LAMPUNG
2022**

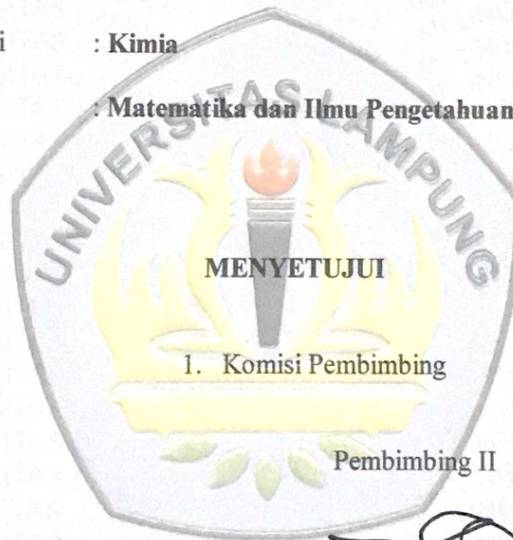
Judul Skripsi : ANALISIS SENYAWA DIFENILTIMAH(IV) di(4-
HIDROKSIBENZOAT) DENGAN VOLTAMMETRI
SIKLIK DAN VOLTAMMETRI GELOMBANG
PERSEGI

Nama Mahasiswa : **Atika Sarah**

NPM : 1517011111

Program Studi : Kimia

Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam



Pembimbing I

Pembimbing II

Dr. Hardoko Insan Qudus, M.S.
NIP 196102031987031002

Prof. Dr. Sutopo Hadi, M.Sc., Ph.D.
NIP 197104151995121001

2. Ketua Jurusan Kimia FMIPA

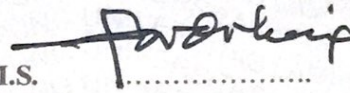
Mulyono, Ph.D.
NIP 197406112000031002

MENGESAHKAN

1. Tim Penguji

Ketua

: Dr. Hardoko Insan Qudus, M.S.



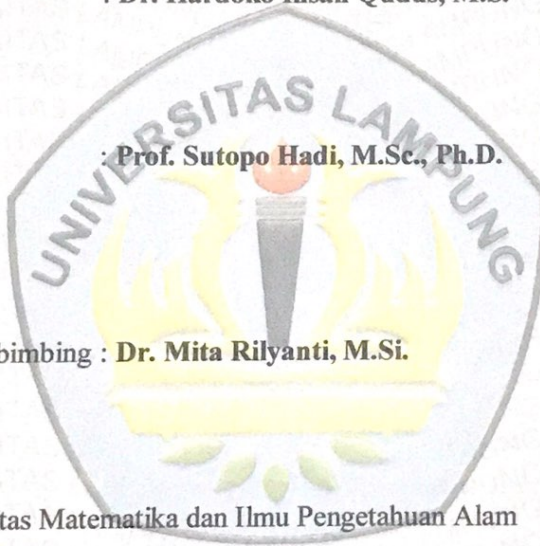
Sekretaris

: Prof. Sutopo Hadi, M.Sc., Ph.D.



Penguji

Bukan Pembimbing : Dr. Mita Rilyanti, M.Si.



2. Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam



Dr. Eng. Suropto Dwi Yuwono, S.Si., M.T.
NIP. 197407052000031001

Tanggal Lulus Ujian Skripsi : 24 Mei 2022

PERNYATAAN

Dengan ini saya menyatakan dengan sebenarnya bahwa:

1. Skripsi dengan judul “Analisis Senyawa Difenilmetan(IV) di(4-hidroksibenzoat) dengan Voltametri Siklik dan Voltametri Gelombang Persegi” merupakan karya saya sendiri dan saya tidak melakukan penjiplakan atas karya penulis lain dengan cara yang tidak sesuai dengan tata etika ilmiah yang berlaku dalam masyarakat atau yang biasa disebut plagiatisme.
2. Hak intelektual atas karya ini diserahkan sepenuhnya kepada Universitas Lampung

Atas pernyataan ini, apabila dikemudian hari ternyata ditemukan adanya ketidakbenaran, saya bersedia menanggung akibat dan sanksi yang diberikan kepada saya, saya bersedia dan sanggup dituntut sesuai dengan hukum yang berlaku.

Bandar Lampung, 24 Mei 2022

Pembuat Pernyataan,



Atika Sarah

NPM. 1517011111

RIWAYAT HIDUP



Penulis bernama lengkap Atika Sarah merupakan putri ketiga dari pasangan Drs. Zulkarnain, M.Si dan Dra. Hj. Herlina, M.M yang dilahirkan di Bandar Lampung, 24 Juni 1997. Penulis menyelesaikan pendidikan Taman Kanak-Kanak di Yayasan TK Dharma Wanita UNILA, Sekolah Dasar di SDN 1 Kampung Baru, Sekolah Menengah Pertama di SMPN 1 Bandar Lampung, serta Sekolah Menengah Atas di SMAN 10 Bandar Lampung.

Penulis terdaftar sebagai mahasiswa di Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Lampung melalui jalur SBMPTN pada tahun 2015. Selama menempuh pendidikan, penulis aktif berorganisasi di bidang pariwisata yang terdaftar sebagai Finalis Puteri Indonesia Lampung 2017 dan Finalis Muli Mekhanai Provinsi Lampung pada tahun 2016 dan menjadi Duta Humas Polda Provinsi Lampung. Pada tahun 2018, penulis melaksanakan Praktik Kerja Lapangan (PKL) di Balai Besar Pengawas Obat dan Makanan (BBPOM) Bandar Lampung. Pada tahun 2019, penulis melaksanakan kegiatan Kuliah Kerja Nyata (KKN) Tematik di Desa Gunung Sugih, Kecamatan Batu Brak, Kabupaten Lampung Barat. Pada bulan September 2021 hingga Maret 2022, penulis melaksanakan penelitian di Laboratorium Kimia Analitik dan Instrumentasi Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Lampung. Pada tanggal 24 Mei 2022, penulis menyelesaikan Studi Sarjana Kimia dengan judul skripsi “Analisis Senyawa Difeniltimah(IV) di(4-hidroksibenzoat) dengan Voltammetri Siklik dan Voltammetri Gelombang Persegi”.

PERSEMBAHAN

بسم الله الرحمن الرحيم

Skripsi ini saya persembahkan kepada

Drs. Zulkarnain, M.Si dan Dra. Hj. Herlina, M.M

Kedua orang tua tersayang yang selalu memberikan perhatian, cinta, kasih sayang, dukungan dan doanya serta pembelajaran dan pendidikan terbaik

Amalia Karina, S.P., Wahyudi, S.H., Fadila Guswina, S.Tr.Keb., Briptu Reza Kurniawan, Shakila Yurin Azzahra, dan Shafana Yurin Nafizha

Kakak, kakak ipar dan keponakan tersayang.

Terimakasih selalu memberikan keceriaan dan kebahagiaan di rumah.

Seluruh keluarga dan sahabat

Yang selalu memberikan nasihat dan motivasi

Universitas Lampung

Almamater tercinta

MOTTO

كُتِبَ عَلَيْكُمُ الْقِتَالُ وَهُوَ كُرْهُ لَكُمْ وَعَسَى أَنْ تَكْرَهُوا شَيْئًا
وَهُوَ خَيْرٌ لَكُمْ وَعَسَى أَنْ تُحِبُّوا شَيْئًا وَهُوَ شَرٌّ لَكُمْ وَاللَّهُ يَعْلَمُ
وَأَنْتُمْ لَا تَعْلَمُونَ ﴿٢١٦﴾

Arab-Latin: Kutiba 'alaikumul-qitālu wa huwa kur-hul lakum, wa 'asā an takrahu syai`aw wa huwa khairul lakum, wa 'asā an tuḥibbu syai`aw wa huwa syarrul lakum, wallāhu ya'lamu wa antum lā ta'lamun

Artinya: Diwajibkan atas kamu berperang, padahal berperang itu adalah sesuatu yang kamu benci. Boleh jadi kamu membenci sesuatu, padahal ia amat baik bagimu, dan boleh jadi (pula) kamu menyukai sesuatu, padahal ia amat buruk bagimu; Allah mengetahui, sedang kamu tidak mengetahui (Q.S Al-baqarah Ayat 216).

SANWACANA

Puji syukur kepada Allah SWT atas segala rahmat, karunia dan kasih sayang-Nya. Sehingga penulis dapat menyelesaikan penulisan skripsi yang berjudul **“Analisis Senyawa Difeniltimah(IV) di(4-hidroksibenzoat) dengan Voltammetri Siklik dan Voltammetri Gelombang Persegi”**

Atas segala bantuan dalam menyelesaikan skripsi ini, penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Bapak Dr. Hardoko Insan Qudus, M. S. selaku Pembimbing I atas segala bimbingan, nasihat dan sarannya kepada penulis dalam menyelesaikan penulisan skripsi ini serta atas dukungannya yang senantiasa mendampingi penulis selama melaksanakan penelitian.
2. Bapak Prof. Sutopo Hadi, M.Sc., Ph.D. selaku Pembimbing II atas segala bimbingan dan sarannya hingga penulis dapat menyelesaikan skripsi ini.
3. Ibu Dr. Mita Rilyanti, M.Si. selaku Pembahas atas segala motivasi, bimbingan serta nasihatnya dalam menyelesaikan penulisan skripsi ini.
4. Ibu Prof. Noviany, S.Si., M.Si, Ph.D. selaku Pembimbing Akademik yang selalu memberikan nasihat dan motivasi selama penulis menempuh pendidikan.
5. Bapak Mulyono, Ph.D.. selaku Ketua Jurusan Kimia yang telah menyetujui penulisan skripsi ini.
6. Bapak Dr. Eng Suropto Dwi Yuwono., M.T. selaku Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam yang telah menyetujui penulisan skripsi.
7. Bapak dan Ibu dosen Jurusan Kimia FMIPA Universitas Lampung atas seluruh dedikasi dan ilmunya selama penulis menempuh pendidikan.
8. Ibu Rinawati, M.Si., Ph.D. selaku Kepala Laboratorium Kimia Analitik dan Instrumentasi yang telah memberikan fasilitas dan kesempatan kepada penulis

dalam menyelesaikan penelitian di laboratorium kimia analitik dan instrumentasi.

9. Bapak/Ibu pegawai di Laboratorium Kimia Analitik dan Instrumentasi atas segala bantuan dan bimbingan nya.
10. Bapak, Ibu, Kakak serta keluarga terdekat penulis yang selalu mendukung dan mendoakan penulis, yang selalu memberikan bantuan, nasihat, dan saran hingga selesainya penulisan skripsi ini.
11. Rekan - rekan Kimia Angkatan 2015 yang telah mendukung, dan memberi saran atas segala keluh kesah penulis dalam menyelesaikan penulisan skripsi.

Atas segala kebaikan Bapak/Ibu/Sdr/i, semoga Allah SWT membalasnya dengan pahala yang berlipat ganda, Aamiin.

Bandar Lampung, 24 Mei 2022

Penulis,

Atika Sarah

DAFTAR ISI

Halaman

ABSTRAK

DAFTAR ISI

DAFTAR GAMBAR

DAFTAR TABEL

I. PENDAHULUAN	1
A. Latar Belakang	1
B. Tujuan Penelitian	3
C. Manfaat Penelitian`	3
II. TINJAUAN PUSTAKA	4
A. Senyawa Organotimah	4
B. Aplikasi Senyawa Organotimah	5
C. Toksisitas Organotimah	5
D. Difeniltimah(IV) di(4-hidroksibenzoat)	6
E. Voltammetri	7
F. Voltammetri Siklik	9
G. Voltammetri Gelombang Persegi	11
H. Elektroda	12
1. Elektroda Kerja	13
2. Elektroda Pembanding/Elektroda Acuan	13
3. Elektroda Bantu	14
I. Validasi Metode	14
1. Linieritas	14
2. Presisi (ketelitian)	16
3. Limit Deteksi Dan Limit Kuantasi	16

4. Sensitivitas.....	16
J. Perangkat Lunak Polar 5.8.3	17
III. METODE PENELITIAN	21
A. Waktu dan Tempat Penelitian	21
B. Alat dan Bahan	21
C. Prosedur Kerja	21
1. Pembuatan Larutan Standar Difeniltimah(IV) di(4-hidroksibenzoat)	21
2. Pembuatan Larutan Standar Difeniltimah(IV) di(4-hidroksibenzoat) Benzoat dengan Variasi Konsentrasi.....	22
3. Pembuatan Larutan Elektrolit Pendukung Natrium Klorida 0,1 M	22
4. Pengukuran Blangko	22
5. Uji Senyawa Difeniltimah(IV) di(4-hidroksibenzoat).....	22
6. Analisis Data	23
IV. HASIL DAN PEMBAHASAN	30
A. Voltammogram Larutan Blangko dengan Menggunakan Metode Voltammetri Gelombang Persegi dan Voltammetri Siklik.....	30
B. Voltammogram Larutan Standar Difeniltimah(IV) di(4-hidroksibenzoat) dengan Menggunakan Metode Voltammetri Gelombang Persegi dan Voltammetri Siklik	32
C. Analisis Data	36
1. Validasi metode.....	36
2. Perbandingan dengan Penelitian Terdahulu dengan Menggunakan Metode Voltammetri Gelombang Persegi.....	38
D. Analisis Perangkat Lunak Polar 5.8.3	41
a. Penentuan Nilai Konstanta Laju Reaksi Kimia Maju (k_f) dengan Perangkat Lunak Polar 5.8.3	41
b. Mekanisme Reaksi (ExCx)	44
V. KESIMPULAN DAN SARAN	46
A. Kesimpulan	46
B. Saran	46
DAFTAR PUSTAKA	
LAMPIRAN	

DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
1. Senyawa difeniltimah(IV) di (4-hidroksibenzoat)	7
2. Reaksi pembentukan senyawa difeniltimah(IV) di(4-hidroksibenzoat)	7
3. Serangkaian Skema Alat Voltammetri	8
4. Skema Sel Voltammetri	9
5. Sinyal Eksitasi untuk Voltammetri Siklik	10
6. Voltammogram Siklik Reaksi Redoks	11
7. Prosedur Pemberian Pulsa dalam Teknik Voltammetri Gelombang Persegi....	12
8. Voltamogram Gelombang Persegi	12
9. Elektroda pada Metode Voltammetri	14
10. Tampilan Awal Program Polar 5.8.3	24
11. Tampilan Submenu <i>Technique</i>	25
12. Tampilan Submenu <i>Mechanism</i>	25
13. Tampilan Submenu <i>Instrument</i>	26
14. Tampilan Submenu <i>Chemicals</i>	26
15. Tampilan Submenu <i>Concentrations</i>	27
16. Hasil Voltammogram Simulasi.....	27
17. Hasil Voltammogram Simulasi.....	28
18. Tampilan Submenu <i>Option</i>	28
19. Tampilan Submenu <i>Find Peak</i>	29
20. Voltammogram Gelombang Persegi Larutan Blangko (dengan 5 Kali Pengulangan)	31
21. Voltammogram Siklik Larutan Blangko Pada Laju Selusur 100-1000mV/s....	31
22. Voltammogram Gelombang Persegi Larutan Standar Difeniltimah(IV) di(4-	

hidroksibenzoat) dengan Variasi Konsentrasi	33
23. Voltammogram Siklik Larutan Standar Difeniltimah(IV) di(4hidroksibenzoat) pada Laju Selusur 100-1000mV/s	34
24. Kurva Kalibrasi Difeniltimah(IV) di (4-Hidroksibenzoat) dengan Metode Voltammetri Gelombang Persegi	37
25. Voltammogram Siklik (a) Tiruan pada Laju Selusur 100 mV/s (b) Eksperimen pada Laju Selusur 100 mV/s	42
26. Kurva Linier k_f Terhadap Laju Selusur Potensial (v)	44

DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
1. Nilai i_p dan E_p Blangko Menggunakan Teknik Voltammetri Gelombang Persegi dengan 5 Kali Pengulangan	32
2. Nilai i_p dan E_p Blangko Menggunakan Teknik Voltammetri Siklik dengan Laju Selusur Potensial 100-1000 mV/s	32
3. Nilai i_p dan E_p Larutan Standar Difeniltimah(IV) di(4-Hidroksibenzoat) Menggunakan Voltammetri Gelombang Persegi dengan Variasi Konsentrasi	35
4. Nilai i_p dan E_p Larutan Blangko dan Larutan Standar Difeniltimah(IV) di(4-Hidroksibenzoat) 10×10^{-3} M Menggunakan Teknik Voltammetri Siklik dengan Variasi Laju Selusur Potensial	35
5. Perbandingan dengan Penelitian Terdahulu dengan Menggunakan Metode Voltammetri Gelombang Persegi	39
6. Nilai k_s , α , D , E^0 dan k_f Voltammogram Siklik Tiruan Menggunakan Program Perangkat Lunak Polar 5.8.3	43
7. Hasil Pencocokan Nilai E_p dan i_p Eksperimen dengan Nilai E_p dan i_p Tiruan Perangkat Lunak Polar 5.8.3 Difeniltimah(IV) di(4-hidroksibenzoat) Menggunakan Elektroda Kerja Platina	43
8. Perhitungan Terhadap Nilai k_s Program Perangkat Lunak Polar 5.8.3	45

I. PENDAHULUAN

A. Latar Belakang

Senyawa organotimah merupakan senyawa organologam yang terbentuk oleh adanya satu ikatan atau lebih dari satu ikatan antara atom timah (Sn) dengan atom karbon (C) sehingga terbentuk ikatan kimia Sn-C. Penggunaan senyawa organotimah sudah sejak lama digunakan untuk pemanfaatan biosidal dalam bidang pertanian dan industri cat (Chandler, 1964) terutama sebagai anti fouling pada cat untuk alat transportasi laut (Kronstein, 1980). Hingga saat ini, senyawa organotimah merupakan senyawa yang umumnya digunakan pada industri cat, hal ini berdasarkan aktivitas biosidal pada senyawa organotimah terhadap mikroorganisme serta penguraianya yang tidak memberikan pengaruh negatif terhadap lingkungan disekitarnya. Penggunaan senyawa organotimah yang terus meningkat diantaranya sebagai katalis homogen (Blunden et al., 1987), antitumor (De Vos et al., 1998), antikanker (Hadi and Rilyanti, 2010), antibakteri dan antifungi (Bonire et al., 1998) sehingga senyawa organotimah menarik untuk dipelajari lebih luas lagi.

Pada penelitian sebelumnya, Ridwan (2018) melakukan uji aktivitas antibakteri dengan asam 4-hidroksibenzoat berperan sebagai ligan untuk mensintesis senyawa turunan organotimah(IV) karboksilat. Pada penelitian Ridwan (2018), senyawa difeniltimah(IV) dihidroksida direaksikan dengan trifeniltimah(IV) hidroksida dan diperoleh hasil sintesis yaitu senyawa difeniltimah(IV) di (4-hidroksibenzoat), dan trifeniltimah(IV) 4- hidrobenzoat, lalu dikarakterisasi menggunakan alat spektrofotometer *UV-Vis*, spektrofotometer *IR*, spektrofotometer *NMR*, dan *microelemental analyzer*. Selanjutnya senyawa hasil sintesis tersebut dilaksanakan

uji aktivitas anti bakteri pada gram positif *Bacillus sp* dan *P. Aeruginosa* dan dilakukan pengamatan selama 24-36 jam, selanjutnya dilihat pada beberapa konsentrasi larutan yang digunakan, *halozone* telah terbentuk dan ada pula yang tidak terbentuk zona hambat. Adanya *halozone* pada sekeliling *blank disk* membuktikan bahwa senyawa yang diuji memiliki sifat antibakteri.

Berdasarkan penelitian terdahulu, metode analisis kimia yang dapat digunakan untuk menganalisis senyawa organotin(IV) yaitu metode voltametri, karena metode ini memiliki sensitivitas yang tinggi serta pengoperasiannya yang mudah. Sejauh ini untuk mengetahui reaktivitas senyawa kimia dapat digunakan metode voltametri siklik melalui perhitungan terhadap nilai konstanta laju kimia maju (k_f) menggunakan Metode Software Polar (Qudus, 2009). Konstanta laju reaksi kimia maju (k_f) dapat dihitung dengan dua cara, salah satunya yaitu dengan menggunakan *software* Polar 4.2 (Qudus dkk, 2010). Perhitungan nilai k_f dengan *software* polar 5.8.3 (Huang, 2014) dapat dilakukan dengan membandingkan antara nilai arus puncak katoda dan nilai arus puncak anoda yang ditunjukkan oleh voltammogram.

Pada penelitian sebelumnya, (Nainggolan dan Qudus, 2016) telah menganalisis senyawa trifeniltin(IV) klorida dengan metode voltametri gelombang persegi. Salah satu jenis voltametri pulsa yang mempunyai keunggulan seperti tingginya nilai sensitivitas serta pesatnya laju selusur adalah voltametri gelombang persegi. Pada metode ini, pengukuran arus dilaksanakan sebanyak dua kali pada tiap siklus gelombang persegi, dimana terjadi pada siklus akhir pulsa maju dan pada siklus akhir pulsa balik (Skoog et al., 1998). Validasi metode untuk senyawa tersebut, meliputi linieritas, limit deteksi, presisi dan akurasi menunjukkan hasil yang baik. Sementara itu, kajian mengenai reaktivitas kimia terhadap senyawa difeniltin(IV) di(4-hidroksibenzoat) belum dilakukan. Berdasarkan uraian diatas, maka selanjutnya pada penelitian ini akan diperluas tentang metode analisis kimia senyawa difeniltin(IV) di(4-hidroksibenzoat) yang diadaptasi dari penelitian (Nainggolan dan Qudus, 2016) yang memakai teknik voltametri gelombang persegi. Sedangkan untuk menghitung nilai konstanta laju kimia maju

(k_f) dari senyawa yang diteliti digunakan metode voltammetri siklik dengan menggunakan elektroda kerja platina. Analisis terhadap voltammogram siklik yang dihasilkan pada penelitian untuk menentukan nilai konstanta laju reaksi kimia maju (k_f) dapat dilakukan dengan pendekatan menggunakan perangkat lunak Polar 5.8.3 (Huang, 2000).

B. Tujuan Penelitian

Adapun tujuan dari penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Validasi metode analisis kimia senyawa difeniltimah(IV) di(4-hidroksibenzoat) dengan metode voltammetri siklik serta voltammetri gelombang persegi.
2. Mengekstraksi nilai konstanta laju reaksi kimia maju (k_f) senyawa difeniltimah(IV) di(4-hidroksibenzoat) mengikuti mekanisme reaksi EC dengan menggunakan software Polar 5.8.3.

C. Manfaat Penelitian`

Adapun manfaat dari penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Teknik analisis kimia tervalidasi terhadap senyawa baru difeniltimah(IV) di(4-hidroksibenzoat) secara voltammetri gelombang persegi.
2. Konstanta laju reaksi kimia maju (k_f) senyawa difeniltimah(IV) di(4-hidroksibenzoat) secara voltammetri siklik yang dapat digunakan untuk menilai reaktivitasnya.

II. TINJAUAN PUSTAKA

A. Senyawa Organotimah

Timah pada tingkat oksidasi +2 dan tingkat oksidasi +4, diketahui bahwa pada bentuk senyawanya memiliki tingkat oksidasi +4 yang lebih stabil dibandingkan dengan tingkat oksidasi +2. Dapat dijelaskan bahwa dalam tingkat oksidasi +4, timah melepaskan elektron valensi nya, yaitu $5s^2 5p^2$ pada suatu ikatan kimia, akan tetapi dalam tingkat oksidasi +2, timah melepaskan elektron valensi nya pada $5p^2$. Namun, perbedaan energi antara kedua tingkat ini rendah. Sedangkan, timah pada bentuk kompleks, yaitu seperti organotimah merupakan senyawa yang berguna, mengingat sudah diketahui bahwa organotimah, utamanya organotimah(IV) memiliki jenis-jenis aktivitas biologis yang berbeda-beda, seperti anti mikroba (Bonire *et al.*, 1998; Mahmud *et al.*, 2003) antitumor (De Vos *et al.*, 1998; Hadi dan Rilyanti, 2010; Gielen, 2003), dan antijamur (Ruzika *et al.*, 2002; Hadi *et al.*, 2007; Hadi *et al.*, 2008).

Senyawa organotimah adalah senyawa yang setidaknya mempunyai paling sedikit satu ikatan atau lebih dari satu ikatan antara atom timah (Sn) dengan atom karbon (C) sehingga terbentuk ikatan kimia Sn-C. Senyawa organotimah pertama kali diketahui oleh Lowig di tahun 1852 (Bishop and Zuckerman, 1974). Umumnya, senyawa organotimah merupakan turunan daripada $RnSn(IV)X_4^{-n}$ ($n = 1-4$) dan dapat dikategorikan sebagai mono-, di-, tri-, dan tetra- organotimah(IV), bergantung pada kuantitas gugus alkil (R) atau kuantitas gugus aril (Ar) yang mengikat senyawa tersebut. Hidroksida, klorida, oksida, fluorida, dan suatu thiolat ataupun suatu karboksilat merupakan anion yang terikat (X) (Pellerito and Nagy, 2002). Ikatan kimia Sn-X mempunyai tingkat ionitas yang dipengaruhi oleh anion

(X) dan alkil (R), misalnya, *melting point* dari $(\text{CH}_3)_3\text{SnX}$ yang beragam seperti fluorida ($300\text{ }^\circ\text{C}$) > klorida ($37\text{ }^\circ\text{C}$) > bromida ($27\text{ }^\circ\text{C}$) > iodida ($3,4\text{ }^\circ\text{C}$) (Tayer, 1988).

Senyawa organotimah adalah makromolekul yang tersusun dari monomer-monomer dan merupakan senyawa yang sangat mudah menguap, stabil terhadap hidrolisis dan oksidasi serta tidak berwarna. Kemungkinan terjadinya hidrolisis pada senyawa organotimah jika dibandingkan dengan Si atau Ge lebih lemah, hal ini didasarkan bahwa larutan asam dapat bereaksi dengan Si atau Ge yang mengikat pada ikatan Sn-O. Senyawa organotimah yang tidak mudah dihidrolisis atau teroksidasi dalam keadaan terbakar hingga terbentuk SnO_2 , CO_2 , dan H_2O . Pemutusan ikatan Sn-C oleh halogen atau reagen lainnya dapat dikatakan mudah serta urutannya meningkat yang didasarkan oleh gugus organiknya, yaitu: Butil (paling stabil) < Propil < etil < metil < vinil < Fenil < Benzil < alil < CH_2CN < $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R}$ (paling tidak stabil) (Van der Weij, 1981).

B. Aplikasi Senyawa Organotimah

Aplikasi penggunaan senyawa organotimah sangat luas pada kehidupan sehari-hari. Penggunaan senyawa organotimah pada industri semakin intensif, diantaranya yaitu sebagai senyawa stabilizer untuk parfum, stabilizer polivinilklorida, katalis antioksidan, antifouling agents pada cat, pestisida nonsistematik, stabilizer pada plastik dan karet sintetis, serta peralatan-peralatan terkait dengan bidang medis dan gigi. Dengan pemanfaatan yang sudah disebutkan diatas, sekitar 25.000 ton timah dapat dimanfaatkan setiap tahunnya (Pellerito and Nagy, 2002). Senyawa organotimah umumnya dapat dimanfaatkan menjadi katalis pada sintesis kimia, diantaranya sebagai katalis mono- serta diorganotimah. Selain itu, sebagai katalis yang bersifat homogen, senyawa organotimah dapat dimanfaatkan dengan benar pada produksi polisilikon, poliuretan serta sintesis poliester (Van der Weij, 1981).

Berdasarkan penelitian terdahulu, telah diperoleh hasil dari isolasi senyawa organotimah(IV) karboksilat memiliki sifat antimikroorganisme, maka bisa dimanfaatkan menjadi antifungi serta antimikroba (Bonire et al., 1998). Kompleks di-, triorganotimah halida serta dengan ligan yang berbeda, mempunyai kandungan nitrogen, oksigen, serta belerang mempunyai aktivitas biologis dan farmakologis, serta dimanfaatkan menjadi fungisida pada hortikultura, bakteriosida, serta agen antitumor (Jain et al., 2003).

C. Toksisitas Senyawa Organotimah

Toksisitas senyawa organotimah ditentukan pada gugus organik yang terikat pada senyawa organotimah dan gugus anorganik yang ada dalam senyawa tersebut. Senyawa timah anorganik sebagian besar mempunyai nilai toksisitas rendah. Toksisitas tertinggi diketahui terdapat dalam senyawa triorganotimah, namun pada senyawa diorganotimah, monoorganotimah dan tetraorganotimah diketahui mempunyai nilai toksisitas rendah. Bagaimanapun, dalam keadaan lingkungan yang akan terdekomposisi menjadi triorganotimah sehingga bersifat toksik. Selain itu, hal yang juga dapat menentukan toksisitas organotimah adalah gugus organik yang menempel pada timah. Misalnya, trietiltimah akan bersifat lebih toksik, dibandingkan dengan metil, propil, dan butil. Senyawa trioktiltimah merupakan senyawa organotimah yang mempunyai toksisitas rendah, akan tetapi trifenil dan trisikloheksiltimah merupakan senyawa organotimah mempunyai toksisitas yang cukup tinggi (Smith, 1977).

D. Difeniltimah(IV) di(4-hidroksibenzoat)

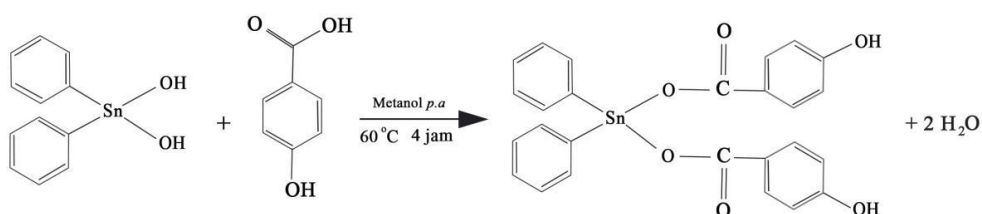
Senyawa difeniltimah(IV) di(4-hidroksibenzoat) $[(C_6H_5)_2Sn(OCOC_6H_5OH)_2]$ merupakan senyawa sintesis dari senyawa difeniltimah(IV) dihidroksida yang direaksikan dengan asam 4-hidroksibenzoat pada perbandingan mol 1:2 menggunakan metanol *p.a* 30 mL sebagai pelarut serta di refluks pada suhu 60°C selama 4 jam. Selanjutnya, larutan hasil sintesis ditempatkan dalam desikator

untuk memperoleh padatan kering. Pada sintesis senyawa difeniltimah(IV) di(4-hidroksibenzoat) ini, diperoleh padatan kering berwarna putih kecoklatan (Gambar 1) dengan hasil sintesis menunjukkan rendemen sebesar 89,354 % serta reaksi pembentukan difeniltimah(IV) di(4-hidroksibenzoat) ditunjukkan pada Gambar 2 (Ridwan, 2018).



Gambar 1. Senyawa difeniltimah(IV) di (4-hidroksibenzoat) (Ridwan, 2018)

Reaksi yang terjadi pada sintesis ini disajikan pada Gambar 2.

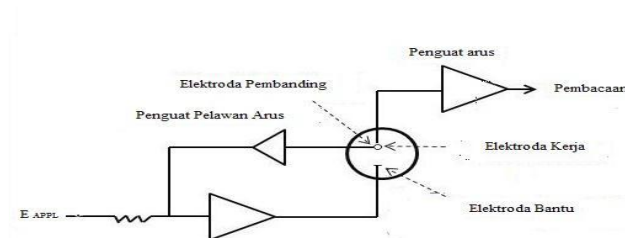


Gambar 2. Reaksi pembentukan senyawa difeniltimah(IV) di(4-hidroksibenzoat) (Ridwan, 2018)

E. Teknik Voltammetri

Voltammetri adalah teknik elektroanalitik dengan prinsip dasar elektrolisis yang rangkaian alatnya ditunjukkan pada Gambar 3. Metode voltammetri dapat dimanfaatkan untuk menganalisis proses adsorpsi pada permukaan elektroda dan jalur transfer elektron dipermukaan elektroda, mempelajari proses reduksi dan oksidasi dibagian medium, serta menganalisis senyawa-senyawa kimia yang bersifat elektroaktif. Hasil analisis yang diperoleh dengan memanfaatkan metode

voltammetri ini dapat dilihat dari voltammogram yang muncul. Penyelidikan lebih lanjut yang berhubungan dengan adanya hubungan antara arus yang berfungsi sebagai penentuan dari konsentrasi analit dalam jendela potensial tertentu sehingga dapat dianalisis menggunakan metode analisis kuantitatif (Wang, 2000).



Gambar 3. Serangkaian Skema Alat Voltammetri (Wang, 2000)

Reaksi reduksi dan oksidasi menghasilkan arus listrik yang terukur yang ada di permukaan elektroda kerja. Dibawah ini merupakan jenis-jenis arus yang dihasilkan dalam metode voltammetri, yaitu sebagai berikut: (Skoog, 1998).

1. Arus Difusi

Arus difusi merupakan arus yang terbentuk dengan adanya modifikasi kemiringan gradien konsentrasi dalam lapisan difusi yang setara dengan konsentrasi analit pada suatu larutan. Arus ini merupakan arus pada voltammetri dimana diharapkan muncul mengingat bahwa arus ini memiliki informasi yang diperlukan untuk menentukan konsentrasi analit. Arus difusi sebanding dengan kecepatan difusi dari analit yang bersangkutan ke arah elektroda. Kecepatan difusi dalam proses perpindahan massa sebanding dengan konsentrasi sehingga arus difusi juga sebanding dengan konsentrasi.

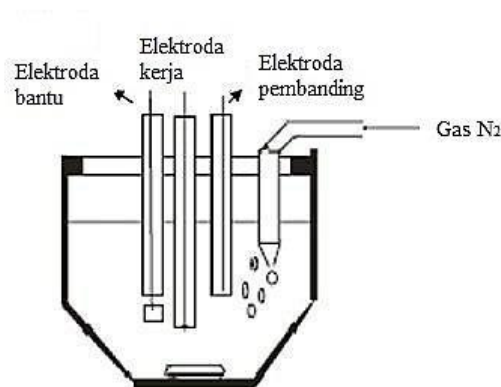
2. Arus Migrasi

Akibat adanya pergerakan gaya tarik elektrostatis antara suatu elektroda dengan ion yang berada pada suatu larutan, menyebabkan timbulnya suatu arus yang disebut arus migrasi. Penambahan larutan elektrolit pendukung, dapat mempengaruhi arus migrasi sehingga terminimalisasi.

3. Arus Konveksi

Putaran atau getaran elektroda serta perbedaan rapat massa merupakan salah satu akibat terjadinya arus konveksi yaitu arus yang timbul sebab adanya gerakan fisik. Untuk mempertahankan keboleh ulangan pengukuran serta untuk menjaga agar suhu larutan yang diukur akan bernilai tetap, salah satu caranya yaitu dengan meminimalisasi arus konveksi dengan cara tidak adanya pengadukan pada saat sebelum dilakukan pengukuran.

Pada rangkaian sel elektrokimia, terdapat tiga elektroda yang dimasukkan ke dalam larutan analit yang telah ditambahkan elektrolit pendukung. Penambahan elektrolit pendukung dalam analisis ini, dikontrol oleh potensial yang bertujuan untuk mengurangi efek elektromigrasi, menjaga kekuatan ion dan tahanan dari larutan. Sementara itu, elektrolit pendukung yang digunakan umumnya yaitu asam mineral, buffer dan garam anorganik. Adapun skema elektrokimia pada voltammetri, ditunjukkan pada Gambar 4.

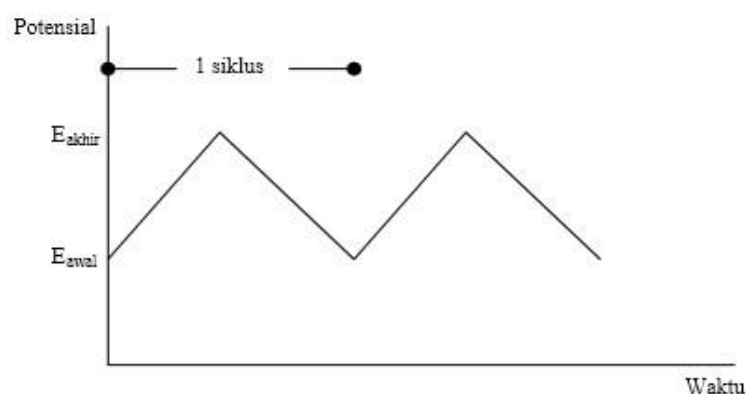


Gambar 4. Skema Sel Voltammetri (Harvey, 2000)

F. Teknik Voltammetri Siklik

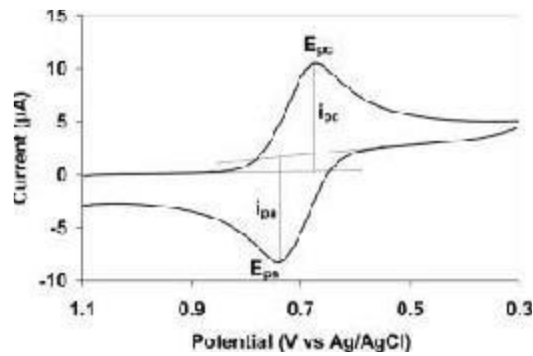
Salah satu metode elektroanalitik yang umumnya banyak digunakan dalam penelitian di bidang kimia adalah voltammetri siklik. Voltammetri siklik digunakan untuk reaksi elektrokimia, dan untuk memperoleh stabilitas reaksi

produk. Metode pemeriksaan bekerja berdasarkan potensial, bergerak maju dari jendela potensial awal sampai ke jendela potensial akhir dan kembali bergerak menuju jendela potensial akhir ke jendela potensial awal (Skoog et al, 2007). Hubungan antara arus dengan tegangan yang direkam selama siklus elektrolisis oksidasi-reduksi disebut sebagai voltammogram siklik (Day dan Underwood, 2002). Pada metode voltametri siklik dilakukan pengukuran dengan prinsip dasar yaitu, pada alat potensiostat yang berperan untuk mengontrol potensial yang mengoksidasi elektroda kerja secara perlahan untuk dapat mengubah potensial menjadi potensial awal. Selanjutnya, pada potensial awal terjadi pergerakan dari arah negatif menuju ke arah potensial akhir yang diperoleh sehingga terbentuk $\frac{1}{2}$ siklus yang dapat dinyatakan bahwa O direduksi menjadi R. Pada tahap ini dihasilkan arus yang disebut arus katodik, lalu scan akan bergerak kembali ke arah positif dan R dioksidasi kembali menjadi O. Pada tahap ini dihasilkan arus yang disebut arus anodik (Rieger, 1994). Selanjutnya, dapat diamati aliran potensial yang dialirkan ke elektroda dan respon arus sesudahnya. Hasil dari analisis pada respon arus tersebut dapat memberikan data guna menganalisis lebih lanjut mengenai termodinamika serta kinetika dari aktivitas transfer elektron pada permukaan elektroda di dalam suatu larutan, serta kinetika dan mekanisme reaksi transfer elektron (Gosser, 1993). Ilustrasi tentang teknik voltametri siklik ini ditunjukkan pada Gambar 5 (Wang, 1994).



Gambar 5. Sinyal Eksitasi untuk Voltametri Siklik (Wang, 1994)

Adapun ilustrasi voltammogram siklik yang diperoleh dari adanya hubungan antara arus dan potensial ditunjukkan pada Gambar 6 (Gosser, 1993).

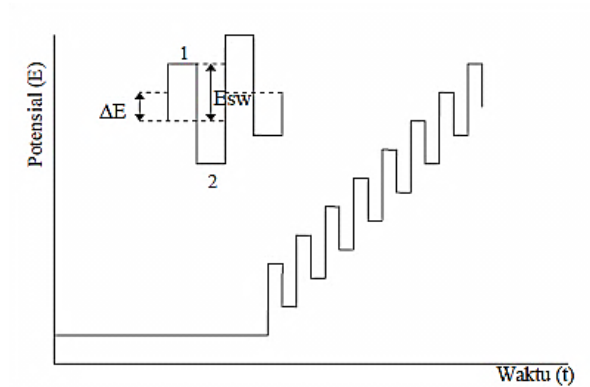


Gambar 6. Voltammogram Siklik Reaksi Redoks (Gosser, 1993)

Salah satu dari banyaknya fungsi voltametri siklik yaitu informasi serta data kualitatif tentang mekanisme reaksi pada proses reaksi redoks dengan terdapat probabilitas terjadinya reaksi yang lain pada saat reaksi reduksi-oksidasi sedang berjalan yang dapat diketahui dari hasil voltammogramnya. Persaingan reaksi kimia guna memperoleh hasil elektrokimia yang dapat menyebabkan perubahan pada voltammogram siklik, hal ini dapat digunakan sebagai data untuk menganalisis mengenai jalan reaksi. Selain itu, penggunaan voltametri siklik dapat digunakan untuk menganalisis suatu proses adsorpsi molekul elektroaktif yang terjadi di permukaan elektroda (Gosser, 1993).

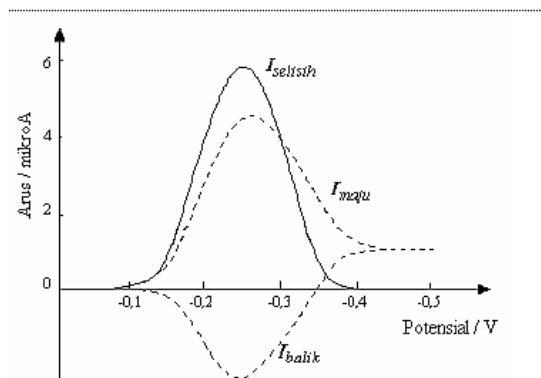
G. Voltammetri Gelombang Persegi

Metode voltammetri gelombang persegi terdapat pulsa yang diterapkan di elektroda kerja dalam gambaran yang menyerupai anak tangga yaitu gelombang persegi simetris pada potensial dasar, voltammetri gelombang persegi merupakan jenis voltammetri pulsa yang mempunyai keunggulan, salah satunya yaitu laju selusur yang cepat dan sensitivitas yang tinggi. Pada tahap ini, pengukuran arus dilakukan sebanyak dua kali pada tiap siklus gelombang persegi, dimana terjadi pada siklus akhir pulsa maju dan pada siklus akhir pulsa balik. Amplitude modulasi gelombang persegi yang terdapat dalam metode ini bernilai besar, maka pada saat terjadinya pulsa balik akan terjadi reaksi balik produk sehingga akan berubah kembali menjadi analit. Adapun ilustrasi mengenai prosedur pemberian pulsa pada teknik ini disajikan pada Gambar 7.



Gambar 7. Prosedur Pemberian Pulsa dalam Teknik Voltametri Gelombang Persegi (Skoog, 1998)

Voltammogram pengukuran arus terhadap potensial ditunjukkan pada Gambar 8, diperoleh hasil puncak yang cukup tajam serta simetris pada sekitar potensial tengah gelombangnya dengan besar arus puncak setara dengan besaran konsentrasi analit pada suatu larutan (Skoog, 1998).



Gambar 8. Voltammogram Gelombang Persegi (Skoog, 1998)

H. Elektroda

Komponen atau elemen yang secara kontak langsung berhubungan dengan zat yang dapat diukur oleh suatu alat dapat disebut sebagai elektroda. Secara umum, pada serangkaian sel voltametri terdapat tiga jenis elektroda, diantaranya yaitu sebagai berikut: (Wang, 2000).

1. Elektroda Kerja

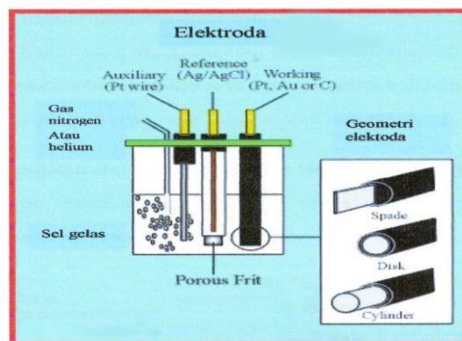
Elektroda kerja adalah dimana terjadi reaksi reduksi atau reaksi oksidasi pada suatu analit. Elektroda kerja umumnya dimanfaatkan menjadi bagian dari salah satu elemen pada sistem tiga elektroda. Elektroda kerja juga bisa berfungsi menjadi katoda ataupun anoda, hal ini bergantung berdasarkan jenis reaksi yang terjadi pada elektroda tersebut. Potensial elektroda kerja memiliki variasi sesuai dengan waktu yang dibutuhkan untuk memperoleh reaksi yang diperlukan dari suatu analit. Umumnya, bahan yang dapat berfungsi menjadi elektroda kerja diantaranya adalah platina (Pt), emas (Au), merkuri (Hg), dan karbon inert seperti *glassy carbon* atau elektroda lapis tipis serta tetes raksa. Metode voltammetri dapat dimanfaatkan oleh macam-macam elektroda kerja yang dapat menyesuaikan berdasarkan dengan pengukuran yang akan dilaksanakan. Performa elektroda kerja sangat penting, karena hal ini menjadi penentuan dalam berhasil atau tidaknya teknik ini. Adapun faktor-faktor yang perlu diperhatikan untuk menentukan elektroda kerja yang akan digunakan yaitu didasarkan dari analit yang ingin dianalisis serta arus latar belakang dalam daerah potensial pengukuran. Hal lainnya yang harus diperhatikan yaitu sifat-sifat mekanik, jendela potensial elektroda, toksisitas, ketersediaan, dan konduktivitas listrik. Elektroda kerja yang umumnya banyak digunakan yaitu karbon, raksa, serta logam mulia seperti platina dan emas.

2. Elektroda Pembanding

Elektroda dengan nilai potensial tetap selama terjadinya proses pengukuran serta nilai potensial nya tidak bergantung pada jenis ataupun kandungan dalam larutan yang akan diukur merupakan definisi dari elektroda pembanding. Elektroda ini secara efektif berperan sebagai pengontrol arus yang bergerak menuju ke elektroda kerja serta larutan. Elektroda yang biasanya dimanfaatkan sebagai elektroda pembanding, salah satunya yaitu elektroda kalomel atau Ag/AgCl.

3. Elektroda Bantu

Elektroda bantu atau lebih dikenal sebagai *counter electrode*, merupakan elektroda yang ada pada sel elektrokimia dan disaat yang sama ada juga pada elektroda kerja. Elektroda ini dapat dimanfaatkan untuk membuat pergerakan arus yang terjadi diantara elektroda kerja dengan elektroda bantu, sehingga dapat dilakukan pengukuran pada arus. Biasanya elektroda yang digunakan merupakan bahan yang mempunyai sifat inert, misalnya Pt, Au, dan grafit. Elektroda yang dipakai dalam metode ini ditunjukkan pada Gambar 9.



Gambar 9. Elektroda pada Metode Voltammetri (Wang, 2000)

I. Validasi Metode

Dalam suatu penelitian diperlukan adanya suatu langkah-langkah penilaian terhadap parameter-parameter yang didasarkan pada penelitian yang telah dilaksanakan di laboratorium sebelumnya, hal ini menjadi pembuktian yaitu parameter yang digunakan telah memenuhi persyaratan untuk dapat digunakan. Validasi metode analisis adalah suatu prosedur penilaian ketelitian, keseksamaan serta kecermatan yang dapat diperoleh dari hasil suatu proses dengan nilai yang memenuhi persyaratan (Harvey, 2000). Prosedur tertulis harus mempunyai rincian yang cukup jelas, maka bisa dikerjakan dengan analisis dimana hasil sebanding dan dapat dipastikan keabsahannya. Verifikasi metode merupakan suatu langkah dalam memvalidasi metode, tetapi metode ini hanya dapat dilakukan pada beberapa karakteristik performa saja. Fasilitas penelitian yang dapat menjadi

penentuan dalam mengkategorikan parameter apa saja yang dibutuhkan. Rincian analisis bisa digunakan sebagai perspektif dalam merencanakan proses verifikasi. Adapun parameter-parameter analisis yang perlu dipertimbangkan pada verifikasi metode analisis yaitu :

1. Linieritas

Linieritas adalah keahlian suatu teknik analisis dimana dapat melepaskan respon dengan langsung atau atas bantuan transformasi matematik dengan baik, sebanding dengan konsentrasi analit pada suatu sampel. Pada penentuan linieritas diukur respon paling sedikit 3 kali, terdapat beberapa jenis parameter-parameter statistik diantaranya adalah residual standar deviasi dan residual plot serta koefisien korelasi. Sebagaimana dengan terdapat adanya hubungan linier yang berperan sebagai koefisien korelasi r dalam analisis regresi linier $y = ax+b$. Hubungan linier menjadi acuan dalam Persamaan 1 dapat diperoleh jika nilai $a = 0$ dan $r = +1$ atau $r = -1$ hal ini tergantung berdasarkan pada arah garis. Nilai r dinyatakan melalui Persamaan 1.

$$r = \frac{n \sum xy - (\sum x)(\sum y)}{\{(n (\sum x^2) - (\sum x)^2)(n (\sum y^2) - (\sum y)^2)\}^{1/2}} \quad (1)$$

Keterangan:

x : konsentrasi larutan

y : nilai arus puncak yang didapat

n : jumlah pengulangan

Kepekaan analisis dinyatakan sebagai nilai b , khususnya pada alat yang digunakan. Berdasarkan peraturan yang ada nilai koefisien korelasi sebesar $\geq 0,9970$ (ICH, 1995), $\geq 0,97$ (SNI) atau $\geq 0,9980$ (AOAC) merupakan nilai yang memenuhi persyaratan. Parameter residual plot merupakan nilai masing-masing titik dikurangi dengan nilai rata-rata pada larutan standar, berdasarkan parameter dimana menunjukkan nilai regresi yang baik jika memiliki pola residual yang acak atau pola residual yang simetris (Miller dan Miller, 1991).

2. Presisi (ketelitian)

Presisi atau akurasi merupakan gambaran pada tingkat korelasi antara hasil uji mandiri yang dapat diperoleh pada keadaan yang telah ditentukan (*repeatability* atau *reproducibility*). Presisi dapat diterangkan sebagai *Relative Standar Deviation* (RS_D) dan *Standar Deviation* (S_D). RS_D dapat diperoleh dari hasil replikasi pengujian pada keadaan yang telah ditentukan, adapun nilai $\%RS_D$ yang dapat dikatakan bagus adalah dibawah 5% (Harmita, 2004). S_D dan RS_D dinyatakan melalui Persamaan 2 dan Persamaan 3.

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

Keterangan :

S_D : Simpangan baku.

y : nilai arus puncak larutan ke- i .

\bar{y} : nilai arus puncak rata-rata.

$n-1$: derajat kebebasan (dengan n : banyaknya pengulangan)

$$\%RS_D = \frac{S_D}{x} \times 100\% \quad (3)$$

Keterangan:

S_D : Simpangan baku.

RS_D : Simpangan baku relatif.

x : Arus rata – rata analisis.

3. Limit Deteksi Dan Limit Kuantitasi

Limit deteksi atau *Limit of Detection* (LOD) merupakan teknik analisis yang menganalisis kuantitas paling kecil pada analit yang terdeteksi, akan tetapi nilai besaran ini tidak tentu dapat dijumlahkan dengan ketelitian yang baik dengan teknik tersebut. Limit kuantitasi atau *Limit of Quantitation* (LOQ) merupakan konsentrasi dengan nilai paling rendah dari analit sehingga secara kuantitatif, dapat ditentukan besaran nilainya dengan ketelitian dan akurasi yang memenuhi persyaratan, dengan ditentukan kurva kalibrasi pada sepuluh level konsentrasi, atau dengan cara menganalisis blangko secara berulang-ulang. Limit deteksi dan

kuantitasi dipengaruhi oleh kapabilitas alat yang digunakan (AOAC, 2002). Dalam analisis alat, untuk menghitung batas deteksi dilakukan pengukuran terhadap respon larutan standar berulang-ulang lalu dihitung juga simpangan bakunya. Limit deteksi dapat ditentukan dengan Persamaan 4.

$$L_D = \frac{3 \times S_D}{b} \quad (4)$$

Keterangan:

L_D : Limit deteksi.

S_D : Simpangan baku respon analitik dari blangko.

b : *slope* pada persamaan garis $y = a + bx$.

4. Sensitivitas

Nilai sensitivitas adalah tetap pada alat ukur yang linier. Pada berbagai hal, nilai sensitivitas yang besar mendefinisikan besaran keunggulan dari alat ukur yang digunakan. Kepekaan atau sensitivitas merupakan besaran harga pengukuran pada tiap satuan harga sinyal input. Sinyal input dengan nilai terkecil dapat memberikan sinyal output yang dapat diukur dan disebut dengan sensitivitas alat ukur. Sensitivitas yaitu perubahan signal per perubahan jumlah analit per unit, setara dengan proposionalitas konstan (k). Jika ΔSA adalah kenaikan terkecil dalam signal yang dapat diukur, maka perbedaan terkecil dalam jumlah analit yang dapat dideteksi yaitu dinyatakan melalui Persamaan 5 dan Persamaan 6 (Harvey, 1956).

$$\text{Cara analisis total: } \Delta n_A = \frac{\Delta SA}{k} \quad (5)$$

$$\text{Cara analisis konsentrasi: } \Delta C_A = \frac{\Delta SA}{k} \quad (6)$$

J. Perangkat Lunak Polar 5.8.3

Kata polar yang berasal dari kata polarography adalah salah satu jenis program perangkat lunak elektrokimia. Berdasarkan teknik analitik dan digital dari program perangkat lunak Polar 5.8.3 dapat digunakan untuk mensimulasikan voltammogram dari sekitar 20 jenis mekanisme reaksi pada berbagai jenis

elektroda geometri (planar, spiral, semi spiral, silinder, semi silinder, dan elektroda putar) dalam beberapa teknik (selusur lurus dan voltammogram siklik, arus langsung, getaran normal, getaran yang dibedakan, gelombang persegi, gelombang persegi tambahan, voltametri tangga). Program Polar 5.8.3 juga dapat digunakan untuk simulasi arus resistensi, getaran, elektrolit, waktu, potensial, pH, jumlah reaktan dan produk (Huang, 2000).

Metode Polar 5.8.3 merupakan metode yang berfungsi dalam penentuan nilai konstanta k_f , k_s , i_{pa} , i_{pc} serta parameter lainnya. Menurut acuan yang digunakan pada voltammogram siklik eksperimen serta zat yang sudah diketahui konsentrasinya dengan laju selusur potensial tertentu (v), sehingga menghasilkan parameter arus puncak anodik (i_{pa}), arus puncak katodik (i_{pc}), potensial puncak katodik (E_{pc}), dan potensial puncak anodik (E_{pa}), dan potensial elektroda acuan (E^0) pada jendela awal potensial awal (E_s) dan potensial akhir (E_f) eksperimen. Pada parameter E_s , E_f , dan C tetap, maka dialurkan voltammogram siklik Polar 5.8.3 secara berulang, sehingga didapatkan nilai i_{pa} , i_{pc} , E_{pa} , dan E_{pc} yang sama atau mendekati dengan data pada eksperimen yang telah dilakukan. Nilai yang diperoleh dapat berperan untuk penentuan dalam perhitungan nilai konstanta laju reaksi kimia maju (k_f) dari voltammogram siklik tiruan.

Hasil dari beberapa penelitian terdahulu yang telah melaksanakan analisis penentuan reaktivitas kimia menggunakan teknik voltammogram siklik dengan program perangkat lunak Polar 5.8.3 di antaranya yaitu penelitian (Hurwaningsih dan Qudus, 2017), diperoleh nilai k_f senyawa difeniltimah(IV) benzoat dengan konsentrasi $3,2 \times 10^{-3}$ M bervariasi menaik terhadap nilai laju selusur potensialnya, dan diperoleh nilai *slope* k_f/v adalah 5,02 1/volt dan merupakan tipe mekanisme reaksi yang terjadi pada sekitar permukaan elektroda kerja yang mengikuti mekanisme reaksi E_qC_i . Selanjutnya pada penelitian (Nurun dan Qudus, 2017), reaktivitas kimia trifeniltimah(IV) benzoat dengan konsentrasi $3,2 \times 10^{-3}$ M bervariasi menaik terhadap nilai laju selusur potensialnya dengan nilai *slope* k_f/v adalah 5,59 1/V dan merupakan tipe mekanisme reaksinya mengikuti E_qC_i .

Adapun menu yang terdapat pada perangkat lunak Polar 5.8.3 yaitu:

1. Menu *file*

- *Open*
- *Save*
- *Copy to Clipboard*
- *Print*
- *Exit*

2. Menu *input*

- *Techniques*
- *Instrument*
- *Mechanism*
- *Kinetics*
- *Concentration*

3. Menu *run*

- *Simulate*
- *Manual fit*
- *Auto fit*
- *Manual separate*
- *Auto separate*

4. Menu *plot*

- *Waveform*
- *Convert*
- *Integrate*
- *Smooth*
- *X Data*
- *Y Data*
- *Option*

5. Menu *analyze*

- *Find peak*
- *Find halfwave E*
- *Theoretical Peak*
- *Curve Number*
- *Next Curve Number*
- *Time*

6. Menu *help*

- *Logon*
- *Homepage*
- *Manual*
- *About*

Adapun tahapan-tahapan untuk memperoleh voltammogram siklik tiruan dengan memakai perangkat lunak Polar 5.8.3 yaitu:

1. Aktifkan program perangkat lunak Polar 5.8.3 pada PC.
2. Pilih menu *input*, lalu pilih submenu *technique*, kemudian pilih nomor 1 *linier sweep* dan *cyclic voltammetry*, dan klik ok.
3. Pilih menu *input*, lalu pilih submenu *mechanism*, lalu isi kotak kosong di bawah *chemical reaction* dengan RC 1, dan klik ok.
4. Pilih menu *input*, lalu pilih submenu *instrument*, kemudian masukkan informasi pada submenu ini sesuai dengan data eksperimen yang telah dilaksanakan, dan klik ok.
5. Pilih menu *input*, lalu pilih submenu *chemical*, kemudian masukkan informasi pada submenu ini sesuai dengan data eksperimen yang telah dilaksanakan sampai dihasilkan nilai i_{pc}/i_{pa} yang sama dengan data eksperimen yang telah dilaksanakan, dan klik ok.
6. Pilih menu *run*, lalu pilih submenu *simulate*, dan ditunggu sampai voltammogram siklik muncul.
7. Pilih menu *analyze*, lalu pilih submenu *find peak*, lalu didapatkan hasil nilai i_{pa} , i_{pc} , E_{pa} dan E_{pc} dari voltammogram siklik tiruan (Huang, 2000).

III. METODE PENELITIAN

A. Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini dilakukan pada bulan September 2021 hingga Maret 2022 di Laboratorium Kimia Analitik dan Instrumen, Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Lampung.

B. Alat dan Bahan

Adapun alat yang digunakan pada penelitian ini adalah neraca analitik, *magnetic stirrer*, labu ukur 10 mL, gelas beaker 50 mL, pipet tetes, spatula, kabel shrinkage, potensiostat eDAQ system tiga elektroda, yaitu : platina sebagai elektroda kerja (*working electrode*), silver sebagai elektroda pembanding (*reference electrode*), dan Au sebagai elektroda bantu (*counter electrode*).

Sedangkan bahan-bahan yang digunakan adalah senyawa Difeniltimah(IV) di(4-hidroksibenzoat), akuabides, dimetil sulfoksida (DMSO) sebagai pelarut, dan natrium klorida (NaCl) sebagai elektrolit pendukung.

C. Prosedur Kerja

1. Pembuatan Larutan Standar Difeniltimah(IV) di(4-hidroksibenzoat)

Mula-mula larutan difeniltimah(IV) di(4-hidroksibenzoat) 4×10^{-3} M, diambil sebanyak 0,02 g difeniltimah(IV) di(4-hidroksibenzoat) dilarutkan dengan 2,5 mL

DMSO dalam gelas kimia 50 mL, kemudian *distirer* hingga larut sempurna. Selanjutnya, dipindahkan ke dalam labu takar 10 mL, ditambahkan akuabides hingga tanda batas lalu dihomogenkan.

2. Pembuatan Larutan Standar Difeniltimah(IV) di(4-hidroksibenzoat) Benzoat dengan Variasi Konsentrasi

Metode pembuatan larutan ini didasarkan pada penelitian (Nainggolan dan Qudus, 2016) yang sudah dimodifikasi. Dibuat larutan difeniltimah(IV) di(4-hidroksibenzoat) sebanyak 10 mL dengan konsentrasi $0,8 \times 10^{-3}$; $1,6 \times 10^{-3}$; $2,4 \times 10^{-3}$; dan $3,2 \times 10^{-3}$ M dengan cara dilakukan pengenceran bertingkat terhadap larutan standar difeniltimah(IV) di(4-hidroksibenzoat) $4,0 \times 10^{-3}$ M dengan akuabides ke dalam labu takar 10 mL.

3. Pembuatan Larutan Elektrolit Pendukung Natrium Klorida 0,1 M

Mula-mula ditimbang padatan NaCl sebanyak 0,057 g, lalu dilarutkan dengan menambahkan akuabides sampai tanda batas ke dalam labu takar 10 mL, lalu dihomogenkan.

4. Pembuatan dan Pengukuran Blangko

Pembuatan larutan blangko dilakukan dengan cara mencampurkan 2,5 mL DMSO dan 7,5 mL akuabides ke dalam labu takar 10 mL, kemudian dihomogenkan. Selanjutnya, untuk mengukur larutan blangko, mula-mula dimasukkan 2 mL larutan blangko ke dalam gelas elektrokimia 2,5 mL. Lalu ditambahkan larutan elektrolit pendukung NaCl 0,1 M sebanyak 0,5 mL. Kemudian dilakukan pengukuran terhadap larutan blangko pada jendela potensial + 700 mV hingga + 1900 mV.

5. Uji Senyawa Difeniltimah(IV) di(4-hidroksibenzoat)

Pada uji ini dilakukan 2 metode elektrokimia voltammetri yaitu voltammetri

gelombang persegi dan voltammetri siklik. Larutan standar difeniltimah(IV) di (4-hidroksibenzoat), yang telah dibuat dengan variasi konsentrasi $0,8 \times 10^{-3}$; $1,6 \times 10^{-3}$; $2,4 \times 10^{-3}$; $3,2 \times 10^{-3}$ dan 4×10^{-3} M diuji dengan metode elektrokimia voltammetri gelombang persegi dengan jendela potensial +700 mV hingga +1900 mV pada laju selusur 100 mV/s dan larutan standar difeniltimah(IV) di (4-hidroksibenzoat), diuji dengan metode elektrokimia voltammetri siklik pada laju selusur potensial 100 – 1000 mV/s. Pengukuran larutan standar dilakukan dengan cara memasukkan 2 mL larutan standar ke dalam gelas elektrokimia 2,5 mL, kemudian ditambahkan larutan elektrolit pendukung NaCl 0,1 M sebanyak 0,5 mL sehingga terjadi pengenceran.

6. Analisis Data

a. Validasi Metode

Beberapa validasi metode pada penelitian ini antara lain linieritas, presisi, limit deteksi, akurasi.

1. Linieritas

Dalam penelitian ini, penentuan linieritas dilakukan dengan mengukur larutan standar difeniltimah(IV) di (4-hidroksibenzoat) dengan konsentrasi $0,8 \times 10^{-3}$; $1,6 \times 10^{-3}$; $2,4 \times 10^{-3}$; $3,2 \times 10^{-3}$ dan 4×10^{-3} M dengan voltammetri gelombang persegi. Pengukuran larutan standar dilakukan pengulangan sebanyak 10 kali. Kurva kalibrasi dapat diperoleh dengan cara mengukur arus puncak dari larutan standar difeniltimah(IV) di(4-hidroksibenzoat). Respon arus pada voltammogram yang diperoleh dari analisis larutan standar difeniltimah(IV) di(4-hidroksibenzoat) dialirkan terhadap konsentrasi, setelah itu dapat ditentukan regresi linier pada kurva kalibrasi. Berdasarkan kurva kalibrasi yang telah diperoleh memenuhi persamaan kurva kalibrasi atau sama dengan persamaan regresi linier. Hubungan yang linier dinyatakan dengan koefisien korelasi (r) yang mengikuti Persamaan 1 (Halaman 14) (Miller dan Miller, 1991).

2. Presisi (Ketelitian)

Pengukuran konsentrasi dengan menyatakan plot intensitas hasil pengukuran terhadap kurva kalibrasi. Kemudian ditentukan rata-rata (*mean*), standar deviasi (S_D) dan persen relatif standar deviasi (% RS_D) hasil pengukuran tersebut dengan Persamaan 2 (Halaman 15) dan Persamaan 3 (Halaman 15) (Miller dan Miller, 1991).

3. Limit Deteksi

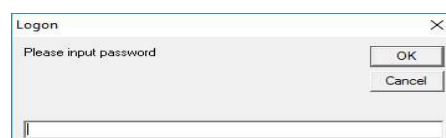
Penentuan limit deteksi dipelajari dengan interpolasi terhadap kurva kalibrasi. Limit deteksi (LOD) merupakan nilai konsentrasi yang paling rendah yang dapat dideteksi pada suatu alat. Besaran nilai limit deteksi umumnya dinyatakan dalam nilai rata-rata blangko + 3 S, dengan S yaitu standar deviasi atau simpangan baku blangko. Batas deteksi dapat ditentukan dengan Persamaan 4 (Halaman 16).

4. Sensitivitas

Sensitivitas adalah kemampuan prosedur analisis untuk menunjukkan perbedaan kecil dalam konsentrasi serta menyatakan rasio kenaikan potensial pada setiap kenaikan konsentrasi analit. Sensitivitas dapat dilihat dari slop kurva kalibrasi.

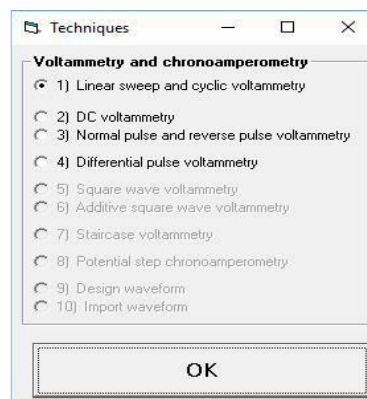
b. Penentuan Nilai Konstanta Laju Reaksi Kimia Maju (k_f) dengan Perangkat Lunak Polar 5.8.3

1. Mulai program perangkat lunak Polar 5.8.3 pada PC, pilih menu *Help*, lalu pilih submenu *Logon*, kemudian masukkan *password* dan di klik *Ok*. Tampilan menu *Help* disajikan pada Gambar 10.



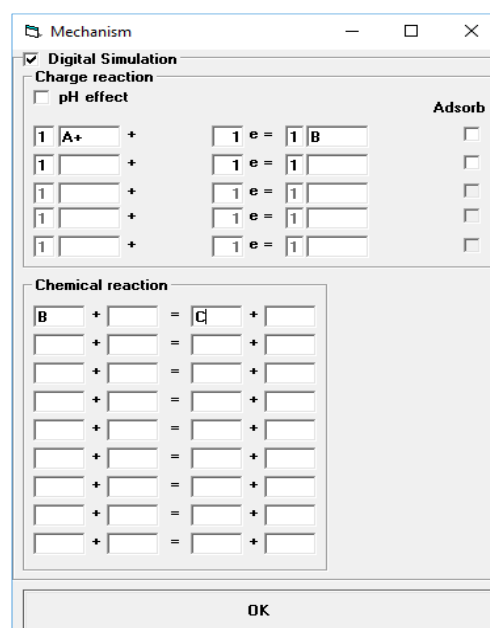
Gambar 10. Tampilan Awal Program Perangkat Lunak Polar 5.8.3

2. Pilih menu *Input*, lalu pilih submenu *Technique*, lalu pilih nomor 1 *Linear sweep and cyclic voltammetry*, dan klik Ok. Tampilan submenu *Technique* disajikan pada Gambar 11.



Gambar 11. Tampilan Submenu *Technique*

3. Pilih menu *Input*, lalu pilih submenu *Mechanism*, lalu pilih *Analytical Simulation*, kemudian klik tanda ceklis hingga muncul menu *Analytical Simulation* dan pilih No. 7, lalu di klik *Ok*. Selanjutnya pada menu *Digital Simulation* dan isikan B dan C pada *Chemical Reaction*, lalu klik *Ok*. Tampilan submenu *Mechanism* disajikan pada Gambar 12.



Gambar 12. Tampilan Submenu *Mechanism*.

4. Pilih menu *Input*, lalu pilih submenu *Instrument* dan masukkan informasi pada submenu ini sesuai dengan data eksperimen yang telah dilaksanakan dan di klik *Ok*. Tampilan submenu *Instrument* disajikan pada Gambar 13.

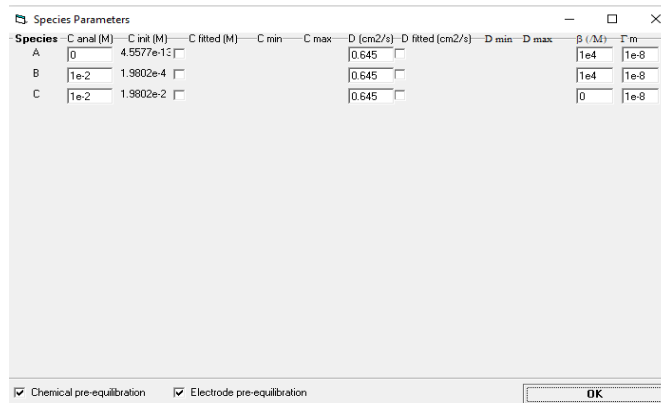
Gambar 13. Tampilan Submenu *Instrument*.

5. Pilih menu *Input*, lalu pilih submenu *Kinetics* dan masukkan informasi pada submenu ini yang sesuai dengan data eksperimen yang telah dilaksanakan. Nilai k_s , α , E^0 , dan k_f diisi dengan mengubah nilai tersebut hingga diperoleh data nilai i_{pa} , i_{pc} , E_{pa} , dan E_{pc} yang sesuai dengan data pada eksperimen yang telah dilaksanakan, dan klik *Ok*. Selanjutnya, tampilan submenu *Kinetics* disajikan pada Gambar 14.

Gambar 14. Tampilan Submenu *Kinetics*.

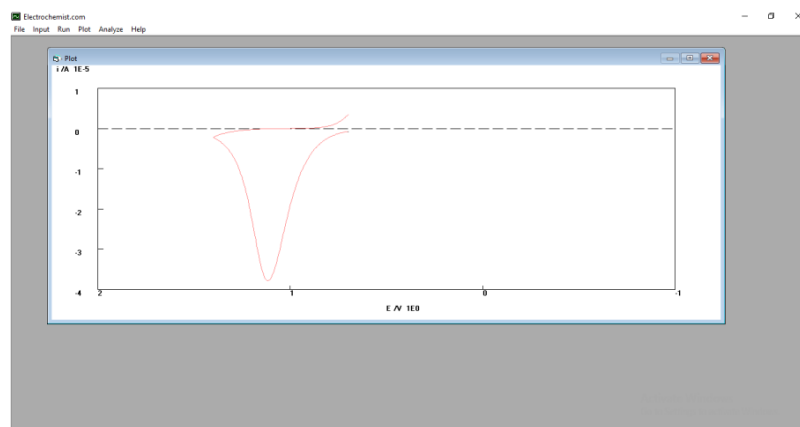
6. Pilih menu *Input*, lalu pilih submenu *Concentrations*, masukkan informasi pada

submenu ini yang sesuai dengan data eksperimen yang telah dilaksanakan. Nilai koefisien senyawa difusi (D) diisi dengan mengubah nilainya, dan di klik *Ok*. Tampilan submenu *Concentrations* disajikan pada Gambar 15.



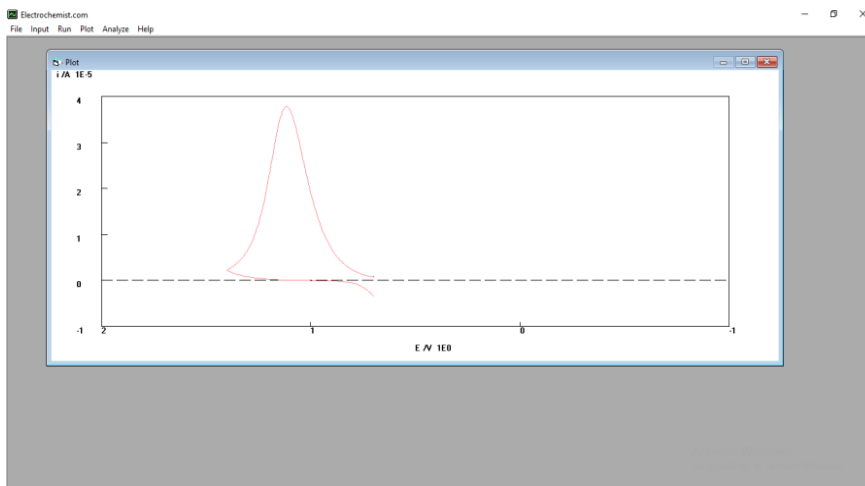
Gambar 15. Tampilan Submenu *Concentrations*

7. Pilih menu *Run*, lalu pilih submenu *Simulate*, dan tunggu hingga muncul voltammogram siklik tiruan. Tampilan hasil voltammogram tiruan disajikan pada Gambar 16.



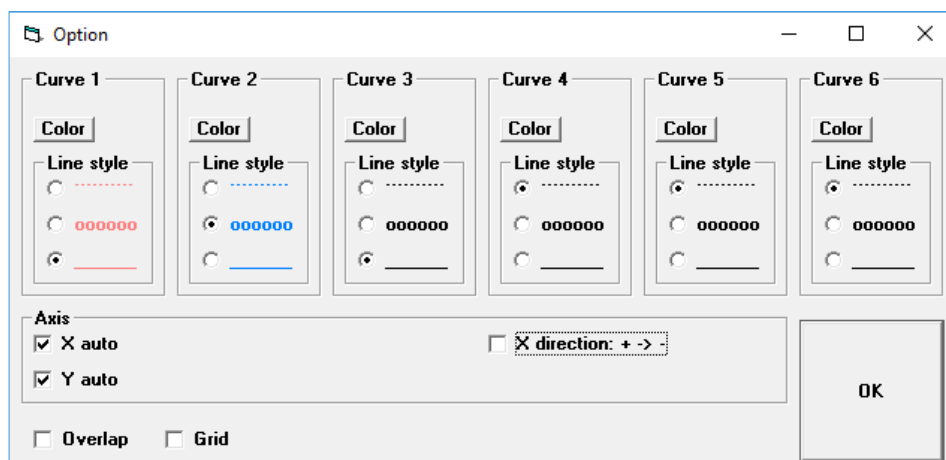
Gambar 16. Hasil Voltammogram Tiruan

8. Pilih menu *Plot*, lalu pilih submenu *Y Data*, dan pilih $-Y$. Tampilan hasil voltammogram tiruan disajikan pada Gambar 17.



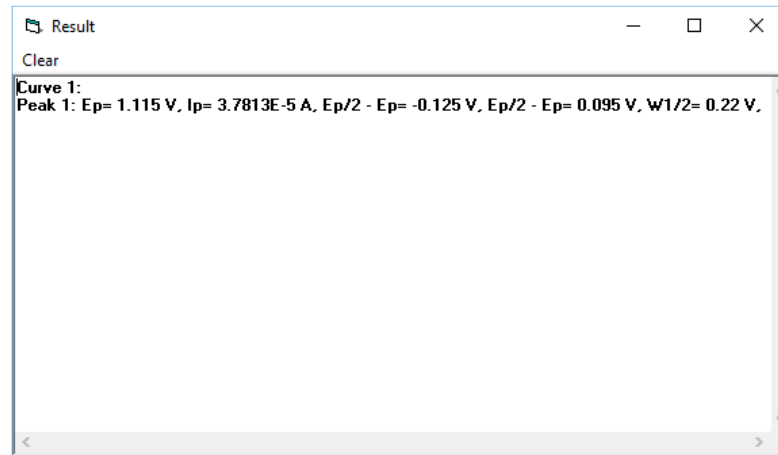
Gambar 17. Hasil Voltammogram Tiruan

9. Pilih menu *Plot*, lalu pilih submenu *Option*, lalu klik tanda *ceklis* pada *X direction*, dan di klik *Ok*. Selanjutnya tampilan submenu *Options* disajikan pada Gambar 18.



Gambar 18. Tampilan Submenu *Option*

10. Pilih menu *Analyze*, lalu pilih submenu *Find Peak*, dan didapatkan hasil nilai i_{pa} , i_{pc} , E_{pa} dan E_{pc} dari voltammogram siklik tiruan. Tampilan submenu *Find Peak* disajikan pada Gambar 19.



Gambar 19. Tampilan Submenu *Find Peak*

Tahapan ini dilakukan berulang hingga diperoleh nilai arus puncak (i_p) dan potensial puncak (E_p) yang sama atau mendekati data eksperimen dengan diatur dengan cara mengubah nilai k_s , α , E^0 dan k_f .