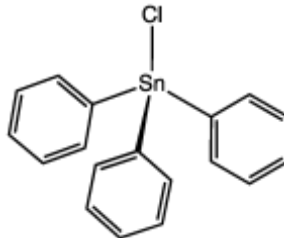


II. TINJAUAN PUSTAKA

A. Trifeniltimah(IV) Klorida

Trifeniltimah(IV) klorida merupakan senyawa padatan berwarna dengan tekanan uap yang rendah bersifat racun dengan rumus $(C_6H_5)_3SnCl$. Senyawa ini mudah larut dalam pelarut organik namun sukar larut dalam pelarut air. Trifeniltimah(IV) klorida dikenal sebagai sumber kelompok fenil yang sangat dapat berikatan dengan fenol, amina, dan tiol dengan adanya $Cu(OAc)_2$. Adapun struktur dari trifeniltimah(IV) klorida yaitu:



Gambar 1. Struktur Trifeniltimah(IV) Klorida (Wikipedia, 2013)

B. Metode Voltammetri

Voltammetri merupakan salah satu cabang elektrokimia. Metode ini merupakan metode pengembangan dari metode polarografi yang ditemukan oleh Jaroslav

Heyrovsky pada tahun 1922. Pada teknik voltammetri, arus yang mengalir melewati sel elektrokimia diukur sebagai potensial yang berubah-ubah pada elektroda dalam sel (Gunzler dan Williams, 2001). Voltammetri berasal dari kata *Volt – Ampero – Metry*. Kata *Volt* merujuk pada potensial, *Ampero* yang berarti arus, dan *Metry* yang berarti pengukuran, yang kemudian dapat diartikan bahwa pemberian potensial pada elektroda kerja dan arus yang timbul dari hasil reaksi diukur. Timbulnya arus disebabkan oleh terjadinya reaksi oksidasi-reduksi pada permukaan elektroda, seperti diperlihatkan pada Persamaan 1.



Arus yang dihasilkan sebanding dengan konsentrasi analit dalam larutan. Adapun sel voltammetri dapat dilihat pada Gambar 2



Gambar 2. Sel Voltammetri, W: Elektroda kerja, R : Elektroda pembanding, A : Elektroda bantu (Monk, 2001)

Sel voltammetri memiliki 3 elektroda, yaitu : elektroda kerja, elektroda pembanding, dan elektroda bantu. Pemilihan elektroda bergantung pada besarnya *range* potensial yang diinginkan untuk menguji sampel (Ewing, 1975). Berikut penjelasan jenis-jenis elektroda.

1. Elektroda Kerja (*Working Electrode*)

Elektroda kerja adalah suatu elektroda yang potensial elektrodanya bergantung terhadap konsentrasi (aktivitas) analit yang diukur dan merupakan tempat terjadinya reaksi redoks. Potensial elektroda kerja dapat divariasikan terhadap waktu untuk mendapatkan reaksi yang diinginkan dari analit. Elektroda yang sering digunakan adalah elektroda merkuri, karbon, dan logam mulia (Vogel, 1994).

a. Elektroda Termodifikasi Kimia

Elektroda termodifikasi kimia adalah elektroda yang termodifikasi permukaannya secara kimia, sehingga sifat elektroda tersebut berbeda (Vogel, 1994).

2. Elektroda Pembanding (*Reference Electrode*)

Dalam beberapa penggunaan analisis elektrokimia, diperlukan suatu elektroda pembanding (*reference electrode*) yang memiliki syarat harga potensial setengah sel yang diketahui konstan, dan sama sekali tidak mempengaruhi komposisi larutan yang sedang diukur. Fungsi elektroda pembanding adalah sebagai penstabil beda potensial pada elektroda kerja dalam sel elektrokimia. Pasangan elektroda pembanding adalah elektroda indikator (*working electrode*) yang potensialnya bergantung pada konsentrasi zat yang sedang diselidiki. Elektroda pembanding yang biasanya digunakan yaitu elektroda kalomel dan elektroda perak/perak klorida

a. Elektroda Perak/Perak Klorida

Setengah sel untuk elektroda perak adalah sebagai berikut:



Reaksi setengah selnya adalah:



Elektroda ini biasanya dibuat dari larutan jenuh KCl atau 3,5 M KCl yang memiliki harga potensial 0,199 V (jenuh) dan 0,205 V (3,5 M) (Hendayana, 1994).

3. Elektroda Bantu

Elektroda bantu 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).

Beberapa arus yang terjadi di dalam voltametri diantaranya yaitu : *charging current*, *initial current*, *migration current* (arus migrasi), *convection current* (arus konveksi), *diffusion current* (arus difusi).

a. *Charging Current*

Beberapa elektron harus mengalir ke atau dari elektroda pada saat elektroda dipolarisasi sampai terjadi muatan sesuai dengan potensial polarisasi, kondisi ini mirip dengan proses *charging* suatu kapasitor.

b. *Initial Current*

Adanya terdapat spesies elektroaktif dalam hal ini adalah N_2O dalam KOH/KCl maka lapisan sangat tipis ion-ion yang berada sangat dekat dengan elektroda kerja akan direduksi. Arus yang timbul tidak akan besar dan akan terjadi hanya dalam periode yang singkat.

c. *Migration Current* (Arus Migrasi)

Arus yang terjadi pada saat terdapat aliran muatan positif (+) atau negatif (-) akibat medan listrik yang ada dalam larutan. Muatan positif (+) akan bergerak kearah elektroda yang bermuatan negatif (-) dan muatan negatif (-) akan bergerak menjauhi elektroda.

d. *Convection Current* (Arus Konveksi)

Merupakan arus yang diakibatkan oleh gerakan fisik spesi dalam larutan. Dapat disebabkan oleh pengadukan, gradien kerapatan dan temperatur. Besarnya arus konveksi dapat diabaikan asalkan dibuat kondisi yang sama selama pengukuran (pengadukan, kerapatan, temperatur).

e. *Diffusion Current* (arus difusi)

Merupakan arus yang diakibatkan oleh gradien konsentrasi spesi elektroaktif, dimana besarnya arus ini proporsional dengan konsentrasi. Arus difusi digunakan untuk aspek kuantitatif dalam voltametri. Arus difusi merupakan arus faradic.

Arus total dalam voltametri dapat diperoleh yaitu :

$$I_{\text{total}} = I_{\text{charging}} + I_{\text{initial}} + I_{\text{migration}} + I_{\text{convection}} + I_{\text{diffusion}} \quad (5)$$

Komponen arus selain arus difusi dapat dieliminasi atau diabaikan sehingga arus total sama dengan arus difusi jika mengatur kondisi percobaan

$$I_{\text{total}} = I_{\text{diffusion}} \rightarrow \text{Arus Batas} \quad (6)$$

Arus batas atau *limiting current* adalah arus konstan yang dihasilkan diakibatkan oleh keterbatasan laju dari analit untuk mencapai permukaan elektroda secara difusi. Arus batas (*limiting current*) proporsional dengan konsentrasi analit :

$$I_l = k [\text{analit}] \quad (7)$$

(Kellner, *et al*, 1998).

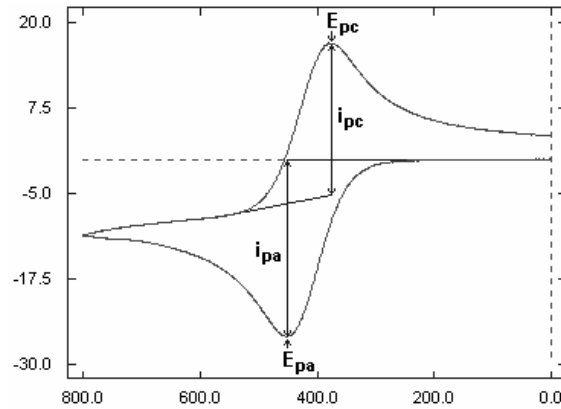
Voltammetri merupakan metode analisis yang berkembang pesat dibandingkan metode analisis lainnya dikarenakan metode voltammetri memiliki kelebihan dalam sensitivitas, selektivitas, dan alatnya pun sederhana serta mudahnya analisis yang dilakukan. Voltammetri dapat digunakan untuk analisis logam-logam seperti timah (Sn), timbal (Pb), dan logam-logam lainnya.

Parameter yang menyebabkan suatu senyawa tereduksi ataupun teroksidasi adalah potensial elektroda. Ketika reaksi oksidasi dan reduksi terjadi pada permukaan elektroda kerja, akan terjadi aliran elektron yang disebut arus faradik yang sebanding dengan konsentrasi analit. Hubungan antara arus dan potensial divisualisasikan dalam bentuk voltammogram.

Beberapa tipe voltammetri lain diantaranya adalah: *cathodic stripping voltammetry* (voltammetri pelucutan katoda), *anodic stripping voltammetry* (voltammetri pelucutan anoda), *adsorptive stripping voltammetry* (voltammetri pelucutan adsorpsi) dan voltammetri siklis.

C. CV (Cyclic Voltammetry)

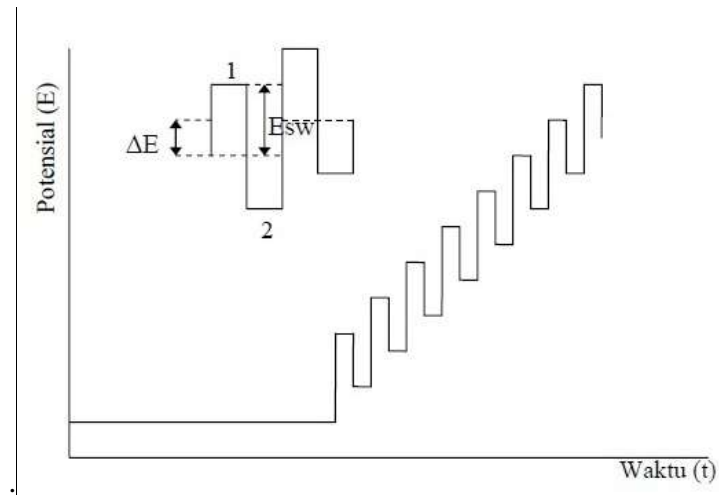
CV merupakan teknik analisis umum yang digunakan dalam analisis kualitatif dari reaksi elektrokimia. Teknik ini mampu memberikan informasi mengenai termodinamika proses reduksi-oksidasi dan kinetika transfer elektron yang terjadi di permukaan elektroda (Skoog, 1996).



Gambar 3. Voltammogram Siklis (Kisingger, 1983)

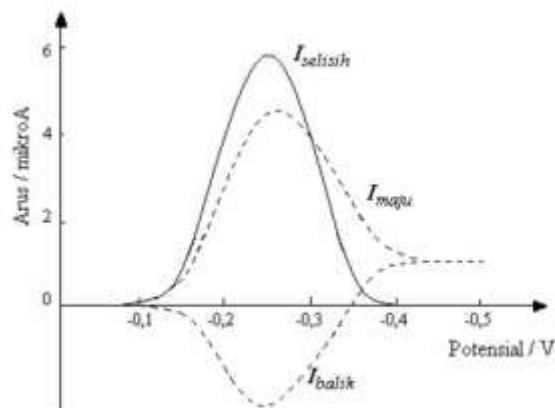
D. SWV (*Square Wave Voltammetry*)

SWV sering digunakan untuk pengukuran elektrokimia. Pada teknik ini, pulsa diberikan pada elektroda kerja dengan bentuk persegi simetris pada potensial dasar yang menyerupai anak tangga. Voltametri ini memiliki kelebihan yaitu sensitivitas yang tinggi dan laju selusur yang cepat. Arus diukur dua kali setiap satu siklus gelombang persegi, yaitu pada akhir pulsa maju dan pada akhir pulsa balik (Wang, 2000)



Gambar 4. Cara Pemberian Pulsa pada Teknik SWV, 1 dan 2 : Saat Pengukuran

Voltammogram hasil pengukuran arus terhadap potensial dapat dilihat pada Gambar 5. Puncak yang didapat cukup tajam dan besarnya arus puncak sebanding dengan besarnya konsentrasi analit di dalam larutan.



Gambar 5. Voltammogram Gelombang Persegi Diperoleh dari Elektro-Reduksi Kompleks *Ferric*-Oksalat

Kelebihan dari teknik voltametri gelombang persegi yaitu kecepatannya. Laju selusur efektif didapat dari $f \cdot \Delta E_s$, dengan f menyatakan frekuensi gelombang persegi (dalam Hertz) dan ΔE_s menyatakan tinggi kenaikan pulsa. Tingginya laju

seluruh dapat mengurangi waktu analisis karena hasil voltammogram lengkap didapat dalam hitungan detik (Wang, 2000). Limit deteksi untuk teknik voltametri gelombang persegi diketahui mencapai 10^{-7} hingga 10^{-8} M (Skoog, dkk, 1992). Hubungan antara puncak arus terhadap konsentrasi analit pada teknik voltametri gelombang persegi dapat dinyatakan dalam Persamaan 8 (Protti, 2001).

$$i_p = K \frac{n^2 \cdot F^2}{R \cdot T} \cdot \Delta E \cdot C \quad (8)$$

Keterangan:

- K : konstanta
- N : jumlah elektron dalam reaksi redoks
- F : Konstanta Faraday
- R : konstanta gas termodinamika
- T : temperatur ($^{\circ}$ K)
- ΔE : tinggi pulsa
- C : Konsentrasi analit

E. Metode Validasi

Metode validasi adalah suatu tindakan penilaian terhadap parameter tertentu berdasarkan percobaan laboratorium untuk membuktikan bahwa parameter tersebut memenuhi persyaratan untuk penggunaan. Beberapa parameter analisis yang harus dipertimbangkan dalam validasi metode analisis yaitu:

1. Linieritas

Linearitas adalah penetapan kemampuan metode untuk mendapatkan hasil test yang proporsional pada konsentrasi analit. Pada linieritas diukur respon (paling sedikit 3 kali) pada 6 level konsentrasi sekitar 80 - 120% rentang kerja dan rentang frekuensi sampel yang berguna agar sampel masuk ke dalam rentang

konsentrasi tersebut. Pada metode linieritas ada beberapa parameter statistik yaitu koefisien korelasi, residual plot dan residual standar deviasi. Sebagai parameter adanya hubungan linier digunakan koefisien korelasi r pada analisis regresi linier $y = ax + b$. Hubungan linier yang ideal pada Persamaan 9 dicapai jika nilai $a = 0$ dan $r = +1$ atau $r = -1$ bergantung pada arah garis.

$$r = \frac{n \sum xy - (\sum x)(\sum y)}{\{(n \sum x^2) - (\sum x)^2\} \{(n \sum y^2) - (\sum y)^2\}}^{1/2} \quad (9)$$

Sedangkan b menunjukkan kepekaan analisis terutama instrument yang digunakan. Nilai koefisien korelasi yang memenuhi persyaratan adalah sebesar $\geq 0,9970$ (ICH, 1995), $\geq 0,97$ (SNI) atau $\geq 0,9980$ (AOAC). Parameter residual plot adalah selisih masing-masing titik dengan nilai rata-rata dari larutan standar, pada parameter ini dapat menunjukkan regresi yang bagus jika pola residualnya acak atau simetris (Miller dan Miller, 1991).

2. Limit Deteksi (*Limit Of Detection*)

Limit deteksi (*Limit of Detection*) adalah konsentrasi terkecil yang dapat dideteksi dengan presisi dan akurasi yang dapat diterima. Batas deteksi ditentukan dengan Persamaan 10.

$$\text{LoD} = \frac{3 \times \text{SD}}{b} \quad (10)$$

Keterangan:

SD = Standar deviasi
 b = Slope (Miller dan Miller, 1991).

3. Keterulangan (*Precision*)

Keterulangan menggambarkan tingkat kedekatan antara hasil uji independen yang diperoleh dibawah kondisi yang ditentukan (*repeatability* atau *reproducibility*).

Presisi dinyatakan sebagai *Relative Standar Deviation* (RSD) dan limit (r). RSD ditentukan dari hasil replikasi pengujian dibawah kondisi yang ditentukan, sedangkan limit mewakili maksimum toleransi terhadap perbedaan antar duplikasi pada tingkat probabilitas tertentu. RSD dinyatakan melalui Persamaan 11.

$$\text{RSD} = \frac{\text{SD}}{\text{M}} \times 100 \% \quad (11)$$

Keterangan :

SD = Simpangan baku dari sampel

M = Nilai rata-rata (Miller dan Miller, 1991)

4. Kecermatan (*Accuracy*)

Kecermatan adalah suatu kedekatan kesesuaian antara hasil suatu pengukuran dan nilai benar dari kuantitas yang diukur atau suatu pengukuran posisi yaitu seberapa dekat pengukuran terhadap nilai benar, yang diperkirakan. Akurasi dapat menentukan adanya bias yang terdapat pada sampel (AOAC, 1993). Kecermatan dapat ditentukan dengan Persamaan 12.

$$|x_{\text{mean}} - x_{\text{true}}| < ts/\sqrt{n} \quad (12)$$

Keterangan :

n = Jumlah pengulangan sampel

t = Nilai t tabel

s = Standar deviasi

x_{mean} = Nilai rata-rata arus sampel

x_{true} = Nilai kosentrasi terukur

Suatu larutan standar dikatakan tidak bias jika $|x_{\text{mean}} - x_{\text{true}}| < ts/\sqrt{n}$ (AOAC, 1993).