

III. METODOLOGI PENELITIAN

A. Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan pada bulan Maret sampai Agustus 2014 di Laboratorium Kimia Analitik FMIPA Universitas Lampung.

B. Alat dan Bahan

Alat- alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah neraca analitik, magnetik stirer, labu ukur, pipet ukur, spatula, kertas amplas silikon karbida dengan grade 1500, kabel shrinkage, *hot plate*, potensiostat eDAQ sistem tiga elektroda.

Elektroda emas bawaan, elektroda emas buatan dan elektroda emas termodifikasi polipirol /emas nanopartikel sebagai elektroda kerja (*working electrode*), kawat Ag sebagai elektroda pembanding (*reference electrode*), dan Pt sebagai elektroda pendukung (*counter electrode*).

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah difeniltimah(IV) diklorida *p.a*, pirol *p.a*, KCl *p.a* 0,1 M, akuades, akuabides, *water HPLC p.a*, DimetilSulfoksida (DMSO) *p.a*, Na-sitrat 0,3 M ($C_6H_5Na_3O_7 \cdot H_2O$, Merck), NaCl *p.a* 0,01 M dan 0,02 M, kawat emas.

C. Metode Penelitian

1. Pembuatan Larutan Standar Difeniltimah(IV) Diklorida

1.1 Pembuatan Larutan Standar Difeniltimah(IV) Diklorida 0,01 M

Timbang 0,1718 g difeniltimah(IV) diklorida. Kemudian dilarutkan dengan 15 mL DMSO di stirrer hingga larut kemudian ditambahkan *water HPLC* kedalam labu takar 50 mL sampai tanda batas.

1.2 Pembuatan Larutan Standar Difeniltimah(IV) Diklorida 10^{-10} M

Untuk membuat larutan standar difeniltimah(IV) diklorida 10^{-10} M diambil Larutan standar difeniltimah(IV) diklorida 0,01 M sebanyak 2,5 mL kemudian ditambahkan 22,5 mL larutan blangko dalam labu takar 25 mL. Kemudian dilakukan pengenceran bertingkat hingga konsentrasi 10^{-9} M. Larutan standar konsentrasi 10^{-9} dibuat dengan variasi konsentrasi 1×10^{-10} , 3×10^{-10} , 5×10^{-10} , 7×10^{-10} , dan 9×10^{-10} M dalam labu takar 10 mL.

2. Pembuatan Larutan Elektrolit Pendukung NaCl 0,1 M

Sebanyak 0,2925 g NaCl, kemudian dilarutkan dengan akuades dalam labu takar 500 mL sampai tanda batas.

3. Pengukuran Blangko

Larutan blangko yang digunakan adalah DMSO, *water HPLC* dan NaCl 0,1 M yang diukur secara voltametri pada potensial +700 mV hingga +1400 mV.

4. Preparasi Koloid Emas Nanopartikel

Preparasi koloid emas nanopartikel dibuat dengan mencampurkan 10 mL larutan Na-sitrat 0,3 M dan 10 mL larutan NaCl 0,02 M ke dalam 400 mL air dengan

keadaan mendidih kemudian dilakukan pengadukan menggunakan magnetik stirer (Husna, 2011).

5. Pembuatan Elektroda

5.1 Preparasi Elektroda Emas

Elektroda emas dengan diameter 1 mm dan panjangnya 5 cm. Permukaan elektroda tersebut kemudian digosok dengan amplas silikon karbida grade 1500 sampai permukaannya rata dan relatif halus. Selanjutnya elektroda tersebut dicuci dengan isopropanol dan akuabides kemudian dikeringkan. Elektroda yang telah dikeringkan dimasukkan ke dalam kabel *shrinkage* dan dipanaskan sampai kabel melekat pada elektroda.

5.2 Modifikasi Elektroda Emas dengan Polipirol

Elektroda emas polipirol dibuat dengan mengendapkan pirol pada permukaan elektroda emas. Permukaan elektroda emas yang akan dimodifikasi dicelupkan kedalam larutan pirol 0,1 M. Larutan pirol 0,1 M ini dibuat dari 180 μ L pirol yang diencerkan dengan KCl 0,1 M sampai volume 25 mL. Polimerisasi pirol secara elektrokimia voltametri siklik menggunakan potensiostat, pada potensial + 700 mV hingga +1400 mV dengan laju sapuan 100 mV/detik dengan jumlah siklus sebanyak. Selanjutnya dilakukan stabilisasi menggunakan KCl 0,1 M sampai diperoleh siklus yang konstan.

5.3 Modifikasi Elektroda Emas dengan Polipirol/Emas Nanopartikel

Modifikasi elektroda emas polipirol/emas nanopartikel dilakukan dengan melapiskan koloid emas nanopartikel pada permukaan elektroda emas yang telah dimodifikasi dengan polipirol. Pelapisan dilakukan dengan teknik *Layer by Layer*

(LBL). Elektroda emas polipirol dicelupkan kedalam koloid emas nanopartikel selama 15 menit, setelah itu dibilas dengan air lagi, dan dikeringkan. Kemudian dicelupkan kembali pada koloid emas nanopartikel selama 24 jam.

6. Uji Elektroda

6.1 Uji Elektroda Pada Larutan Standar Difeniltimah(IV) diklorida

6.1.1 Uji Elektroda Emas Fabrikasi

Larutan standar difeniltimah(IV) diklorida dengan variasi konsentrasi 1×10^{-10} M, 3×10^{-10} M, 5×10^{-10} M, 7×10^{-10} M, dan 9×10^{-10} M dengan elektrolit pendukung NaCl 0,1 M. Elektroda emas yang sudah di preparasi kemudian di uji dengan larutan standar difeniltimah(IV) diklorida menggunakan jendela potensial +700 mV hingga +1400 mV sebanyak 5 kali. Penentuan larutan standar Sn dilakukan dengan metode elektrokimia voltametri siklik dan voltametri gelombang persegi dengan sistem tiga elektroda yaitu elektroda emas sebelum dimodifikasi sebagai elektroda kerja, kawat Ag sebagai elektroda pembanding dan kawat platina (Pt) sebagai elektroda bantu.

6.1.2 Uji Elektroda Dengan Emas Modifikasi

Elektroda emas modifikasi diukur dengan adalah larutan standar difeniltimah klorida dengan variasi konsentrasi 1×10^{-10} M, 3×10^{-10} M, 5×10^{-10} M, 7×10^{-10} M, dan 9×10^{-10} M dengan elektrolit pendukung NaCl 0,1 M menggunakan jendela potensial +700 mV hingga +1400 mV sebanyak 5 kali. Penentuan larutan standar Sn dilakukan dengan cara yang sama seperti uji elektroda emas fabrikasi

6.1.3 Uji Elektroda Emas Modifikasi Nanopartikel

Elektroda emas modifikasi yaitu elektroda emas polipirol dan elektroda emas polipirol/emas nanopartikel digunakan untuk penentuan larutan standar difeniltimah klorida. Larutan standar difeniltimah klorida diukur pada variasi konsentrasi 1×10^{-10} M, 3×10^{-10} M, 5×10^{-10} M, 7×10^{-10} M, dan 9×10^{-10} M dengan elektrolit pendukung NaCl 0,1 M dengan jendela potensial +700 mV hingga +1400 mV. Penentuan larutan standar Sn dilakukan dengan Penentuan larutan standar Sn dilakukan dengan cara yang sama seperti uji elektroda emas fabrikasi dan emas modifikasi

7. Validasi Metode

Beberapa validasi metode yang digunakan dalam penelitian ini antara lain linieritas, presisi, limit deteksi, akurasi.

7.1 Linieritas

Dalam penelitian ini, penentuan linieritas dilakukan dengan mengukur larutan standar difeniltimah(IV) diklorida 1×10^{-10} M, 3×10^{-10} M, 5×10^{-10} M, 7×10^{-10} M, dan 9×10^{-10} M. Masing-masing larutan standar dilakukan pengulangan sebanyak 10 kali. Kurva kalibrasi diperoleh dengan mengukur arus puncak dari larutan kerja difeniltimah(IV) diklorida. Respon arus dari voltammogram yang dihasilkan dari analisis larutan difeniltimah(IV) diklorida dialurkan terhadap ditentukan daerah linier dari kurva kalibrasi tersebut. Kurva kalibrasi yang terbentuk memenuhi persamaan kurva kalibrasi atau persamaan regresi linier dengan persamaan 2 (Miller dan Miller, 1991).

$$\hat{y} = a + bx \quad (2)$$

Keterangan

a : intersept (titik potong dengan sumbu-y) dan b : slope (kemiringan)

Besarnya b dapat dihitung dengan persamaan 3 dan besarnya a dapat dihitung dengan Persamaan 4 (Miller dan Miller, 1991)

$$b = \frac{n(\Sigma xy) - (\Sigma x)(\Sigma y)}{n(\Sigma x^2) - (\Sigma x)^2} \quad (3)$$

$$a = \frac{\Sigma y - b \Sigma x}{n} \quad (4)$$

Keterangan :

a : intersept (titik potong dengan sumbu-y) dan b : slope (kemiringan), x : konsentrasi larutan, y : nilai arus puncak yang didapat, n : jumlah pengulangan.

Hubungan yang linier dinyatakan dengan koefisien korelasi (r) yang mengikuti Persamaan 5 (Miller dan Miller, 1991).

$$r = \frac{n \Sigma xy - (\Sigma x)(\Sigma y)}{\{(n(\Sigma x^2) - (\Sigma x)^2)(n(\Sigma y^2) - (\Sigma y)^2)\}^{1/2}} \quad (5)$$

Keterangan :

x : konsentrasi larutan, y : nilai arus puncak yang didapat, n : jumlah pengulangan.

Koefisien korelasi linier didefinisikan sebagai ukuran hubungan linier antara peubah acak x dan y , dan dilambangkan dengan r . Nilai r akan mengambil tempat diantara -1 sampai +1. Bila nilai r mendekati -1 atau +1, maka dikatakan bahwa hubungan antara dua peubah tersebut kuat dan terdapat korelasi yang tinggi antara keduanya. Akan tetapi, bila r mendekati nol hubungan linier antara x dan y sangat lemah atau mungkin tidak ada sama sekali (Miller dan Miller, 1991).

Nilai $r = 0,999$ dikatakan memiliki kelinearan yang baik karena dikatakan bahwa

99 % antara keragaman dalam nilai y dapat dijelaskan oleh hubungan liniernya dengan x (Burgess, 2000).

a. Presisi (ketelitian)

Pengukuran kosentrasi dengan memplot intensitas hasil pengukuran ke kurva kalibrasi. Kemudian tentukan rata-rata (*mean*), standar deviasi (SD) dan persen relatif standar deviasi (% RSD) hasil pengukuran tersebut dengan Persamaan 6 dan Persamaan 7 (Miller dan Miller, 1991).

$$S_D = \sqrt{\frac{\sum(y-\hat{y})^2}{n-1}} \quad (6)$$

Keterangan :

S_B : Simpangan baku. y : nilai arus puncak larutan ke- i . \hat{y} : nilai arus puncak rata-rata. dan $n-1$: derajat kebebasan (dengan n : banyaknya pengulangan)

$$\% RSD = \frac{S_D}{x} \times 100\% \quad (7)$$

Keterangan :

S_D : Simpangan baku. RSD : Simpangan baku relatif. x : Konsentrasi rata – rata analisis

b. Limit deteksi

Penentuan Limit deteksi dipelajari dengan interpolasi terhadap kurva kalibrasi.

Limit deteksi (LOD) adalah konsentrasi terendah yang masih dapat terdeteksi oleh suatu alat. Besar limit deteksi biasanya dinyatakan dengan nilai rata-rata blangko + 3 S, dimana S adalah standar deviasi (simpangan baku) dari blangko. Batas deteksi dan batas kuantitasi dapat ditentukan dengan Persamaan 8.

$$S_D = \sqrt{\frac{\sum(y-\hat{y})^2}{n-2}} \quad (8)$$

Keterangan :

S_B : Simpangan baku. y : nilai arus puncak larutan ke- i . \hat{y} : nilai arus puncak rata-rata. dan $n-1$: derajat kebebasan (dengan n : banyaknya pengulangan).

Limit deteksi L_D adalah $3S_D$ dibagi dengan kemiringan (slope, b) dari persamaan regresi yang memberikan hubungan yang linier pada kurva kalibrasi Persamaan 9 (Miller dan Miller, 1991).

$$L_D = \frac{3 \times S_D}{b} \quad (9)$$

Keterangan :

L_D : Limit deteksi. S_D : Simpangan baku respon analitik dari blanko. b : *slope* pada persamaan garis $y = a + bx$

c. Akurasi (Kecermatan)

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 berikut

$$|X_{mean} - X_{true}| < ts/\sqrt{n} \quad (10)$$

Keterangan :

X_{mean} : Nilai rata-rata larutan standar. X_{true} : Nilai konsentrasi larutan standar. t : t tabel. s : Standar deviasi. n : Banyaknya pengulangan