

**SENSOR KIMIA BENTUK STIK DENGAN MENGGUNAKAN REAGEN
4-(2-PYRIDYLAZO)RESORCINOL (PAR) UNTUK MENDETEKSI Cu^{2+}
DALAM AIR SUNGAI**

SKRIPSI

Oleh:
SALMA AVIA
NIM. 11630011



**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS SAINS DAN TEKNOLOGI
UNIVERSITAS ISLAM NEGERI
MAULANA MALIK IBRAHIM MALANG
2015**

**SENSOR KIMIA BENTUK STIK DENGAN MENGGUNAKAN REAGEN
4-(2-PYRIDYLAZO)RESORCINOL (PAR) UNTUK MENDETEKSI Cu^{2+}
DALAM AIR SUNGAI**

SKRIPSI

Oleh:
SALMA AVIA
NIM. 11630011

Diajukan Kepada:
Fakultas Sains dan Teknologi
Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang
Untuk Memenuhi Salah Satu Persyaratan Dalam
Memperoleh Gelar Sarjana Sains (S.Si)

JURUSAN KIMIA
FAKULTAS SAINS DAN TEKNOLOGI
UNIVERSITAS ISLAM NEGERI
MAULANA MALIK IBRAHIM MALANG
2015

**SENSOR KIMIA BENTUK STIK DENGAN MENGGUNAKAN REAGEN
4-(2-PYRIDYLAZO)RESORCINOL (PAR) UNTUK MENDETEKSI Cu^{2+}
DALAM AIR SUNGAI**

SKRIPSI

Oleh:
SALMA AVIA
NIM.11630011

**Telah Diperiksa dan Disetujui untuk Diuji:
Tanggal: 11 Desember 2015**

Pembimbing I

Pembimbing II

Eny Yulianti, M.Si
NIP.19760611 200501 2 006

Akyunul Jannah, S.Si, M.P
NIP.19750410 200501 2 009

**Mengetahui,
Ketua Jurusan Kimia**

Elok Kamilah Hayati, M.Si
NIP. 19790620 200604 2 002

**SENSOR KIMIA BENTUK STIK DENGAN MENGGUNAKAN REAGEN
4-(2-PYRIDYLAZO)RESORCINOL (PAR) UNTUK MENDETEKSI Cu²⁺
DALAM AIR SUNGAI**

SKRIPSI

Oleh :
SALMA AVIA
NIM.11630011

**Telah Dipertahankan di Depan Dewan Penguji Skripsi
Dan Dinyatakan Diterima Sebagai Salah Satu Persyaratan
Untuk Memperoleh Gelar Sarjana Sains (S.Si)
Tanggal: 11 Desember 2015**

**Penguji Utama : Diana Candra Dewi, M.Si (.....)
NIP. 19770720 200312 2 001**

**Ketua Penguji : Arief Rahmatulloh, M.Si (.....)
LB. 63027**

**Sekretaris Penguji : Eny Yulianti, M.Si (.....)
NIP. 19760611 200501 2 006**

**Anggota Penguji : Akyunul Jannah, S.Si, M.P (.....)
NIP. 19750410 200501 2 009**

**Mengesahkan,
Ketua Jurusan Kimia**

**Elok Kamilah Hayati, M.Si
NIP. 19790620 200604 2 002**

SURAT PERNYATAAN ORISINILITAS PENELITIAN

Saya yang bertanda tangan dibawah ini :

Nama : Salma Avia

NIM : 11630011

Jurusan : Kimia

Fakultas : Sains dan Teknologi

Judul Penelitian : Sensor Kimia Bentuk Stik dengan Menggunakan Reagen
4-(2-Pyridylazo)resorcinol (PAR) untuk Mendeteksi Cu^{2+}
dalam Air Sungai

Menyatakan dengan sebenarnya bahwa skripsi yang saya tulis ini benar-benar merupakan hasil karya saya sendiri, bukan merupakan pengambilalihan data, tulisan atau pikiran orang lain yang saya akui sebagai hasil tulisan atau pikiran saya sendiri, kecuali dengan mencantumkan sumber cuplikan pada daftar pustaka. Apabila dikemudian hari terbukti atau dapat dibuktikan skripsi ini hasil jiplakan, maka saya bersedia menerima sanksi atas perbuatan tersebut.

Malang, 15 Desember 2015
Yang Membuat Pernyataan,

Salma Avia
NIM.11630011

KATA PENGANTAR

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Puji syukur kehadiran Allah SWT atas Rahmat dan Hidayah-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi dengan judul **“SENSOR KIMIA BENTUK STIK DENGAN MENGGUNAKAN REAGEN 4-(2-PYRIDYLAZO)RESORCINOL (PAR) UNTUK MENDETEKSI Cu^{2+} DALAM AIR SUNGAI”**. Skripsi disusun untuk memenuhi salah satu syarat dalam memperoleh gelar sarjana S-1 di Jurusan Kimia Universitas Islam Negeri (UIN) Maulana Malik Ibrahim Malang.

Penulisan skripsi tidak luput dari bimbingan, nasihat, petunjuk, serta bantuan dari semua pihak. Oleh karena itu pada kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Ibu (Abidatin) dan Ayah (Moh. Nur Sholeh) yang dengan penuh kasih sayang dan keikhlasan telah menjaga dan merawat penulis, serta memberikan motivasi dan telah mendoakan penulis.
2. Prof. Dr. H. Mudjia Rahardjo, M.Si selaku Rektor UIN Maulana Malik Ibrahim Malang.
3. Dr. Bayyinatul Muchtaromah, drh. M.Si selaku Dekan Fakultas Sains dan Teknologi UIN Maulana Malik Ibrahim Malang.
4. Elok Kamilah Hayati, M.Si selaku Ketua Jurusan Kimia UIN Maulana Malik Ibrahim Malang.
5. Eny Yulianti, M.Si selaku dosen Pembimbing I yang telah ikhlas membimbing dan memberi pengarahan kepada penulis.
6. Akyunul Jannah, S.Si, M.P selaku dosen Pembimbing II yang telah ikhlas membimbing agama dalam kepentingan skripsi ini.
7. Arief Rahmatulloh, M.Si selaku konsultan yang telah ikhlas selalu memberikan pengarahan dalam penelitian dan penulisan naskah.
8. Diana Candra Dewi, M.Si selaku penguji serta dosen wali saya yang telah mendukung apa yang saya lakukan dan selalu memberikan motivasi beserta ilmu.

9. Segenap dosen pengajar di Jurusan Kimia yang telah memberikan ilmu kepada penulis selama menempuh pendidikan di UIN Maulana Malik Ibrahim Malang.
10. Seluruh Ustadz dan Ustadzah PKPBA UIN Maulana Malik Ibrahim Malang yang telah mengajar dan memberikan bekal hidup di dunia dan akhirat.
11. Rizky Nuraini Maghfiroh, Muhammad Vicky, dan Rakhmat Avandy yang telah menjadi orang yang selalu menemani saya belajar.
12. Keluarga besar ARKIMA 2011 dan tim sensor (Dzawil, Ita, dan Viky), sudah menjadi teman memberikan motivasi, semangat, dan berbagi ilmu.

Penulis menyadari dalam penulisan dan penyusunan skripsi ini begitu jauh dari kesempurnaan. Oleh karena itu penulis mengharapkan saran dan kritik yang membangun agar menjadi lebih baik lagi. Akhir kata penulis berharap semoga skripsi ini dapat memberikan manfaat bagi hazanah pengembangan keilmuan, terutama dalam bidang informatika. *Amin Ya Rabbal 'Alamin.*

Malang, 15 Desember 2015

Penulis

DAFTAR ISI

HALAMAN SAMBUTAN	i
HALAMAN JUDUL	ii
HALAMAN PERSETUJUAN	iii
HALAMAN PENGESAHAN	iv
HALAMAN PERNYATAAN	v
KATA PENGANTAR	vi
DAFTAR ISI.....	viii
DAFTAR GAMBAR.....	x
DAFTAR TABEL	xi
DAFTAR LAMPIRAN	xii
ABSTRAK	xiii
BAB I PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	5
1.3 Tujuan	6
1.4 Batasan Masalah	6
1.5 Manfaat	6
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Air Sungai	7
2.2 Tembaga (Cu)	8
2.3 Besi (Fe)	9
2.4 Sensor Kimia	10
2.5 Metode Sol Gel	11
2.6 Senyawa Koordinasi	13
2.6.1 Teori Ikatan Valensi (<i>Valence Bond Theory</i>)	14
2.6.2 Teori Medan Kristal (<i>Crystal Field Theory</i>)	14
2.6.3 Teori Orbital Molekul (<i>Molecular Orbitals Theory</i>)	15
2.7 Ligan	16
2.7.1 Ligan 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR)	16
2.8 Spektrofotometer UV-Vis	17
2.9 Spektrofotometer <i>Infra Red</i> (IR)	18
2.10 Spektroskopi Serapan Atom (SSA)	20
BAB III METODE PENELITIAN	
3.1 Waktu dan Tempat Penelitian	21
3.2 Bahan	21
3.3 Alat	21
3.4 Rancangan Penelitian	21
3.5 Optimasi Parameter Analitik	22
3.5.1 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum Larutan 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR) 3,0 ppm	22
3.5.2 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum Kompleks [Cu(PAR)]	22

3.5.3 Penentuan Waktu Kestabilan Kompleks [Cu(PAR)]	23
3.5.4 Penentuan Konsentrasi Optimum Reagen 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR)	23
3.5.5 Penentuan pH Optimum Pembentukan Kompleks [Cu(PAR)]	23
3.6 Uji Selektivitas	24
3.6.1 Optimasi NaOH sebagai Pengendap Fe ³⁺	24
3.7 Pembuatan Sensor Kimia Cu ²⁺ Bentuk Stik	25
3.8 Uji Interaksi dengan Metode Spektrofotometer Infra Red (IR)	25
3.9 Waktu Respon	26
3.10 Pembuatan Deret Intensitas Warna Terhadap Berbagai Konsentrasi	26
3.11 Uji Kinerja Sensor terhadap Sampel Air Sungai	26
3.11.1 Preparasi Sampel Air Sungai	26
3.11.2 Uji dengan Sensor Cu ²⁺ Bentuk Stik	26
3.11.3 Uji Perbandingan dengan Spektroskopi Serapan Atom (SSA)	27

BAB IV PEMBAHASAN

4.1 Optimasi Parameter Analitik	28
4.1.1 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum Larutan 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR)	28
4.1.2 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum Kompleks [Cu(PAR)]	29
4.1.3 Penentuan Waktu Kestabilan Kompleks [Cu(PAR)]	31
4.1.4 Penentuan Konsentrasi Optimum Reagen 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR)	31
4.1.5 Penentuan pH Optimum Pembentukan Kompleks [Cu(PAR)]	33
4.2 Uji Selektivitas	34
4.2.1 Penentuan Konsentrasi Optimum NaOH sebagai Pengendap Fe ³⁺	36
4.3 Pembuatan Sensor Kimia	37
4.4 Uji Interaksi dengan Metode Spektrofotometer Infra Red	38
4.5 Waktu Respon	41
4.6 Pembuatan Deret Intensitas Warna Terhadap Berbagai Konsentrasi	41
4.7 Uji Kinerja Sensor terhadap Sampel Air Sungai	42
4.7.1 Preparasi Sampel Air Sungai	42
4.7.2 Uji dengan Sensor Cu ²⁺ Bentuk Stik	42
4.7.3 Uji Perbandingan dengan Spektroskopi Serapan Atom (SSA)	43
4.8 Sensor Kimia untuk Mendeteksi Cu ²⁺ pada Air Sungai dalam Perspektif Islam	43

BAB V PENUTUP

5.1 Kesimpulan	46
5.2 Saran	46

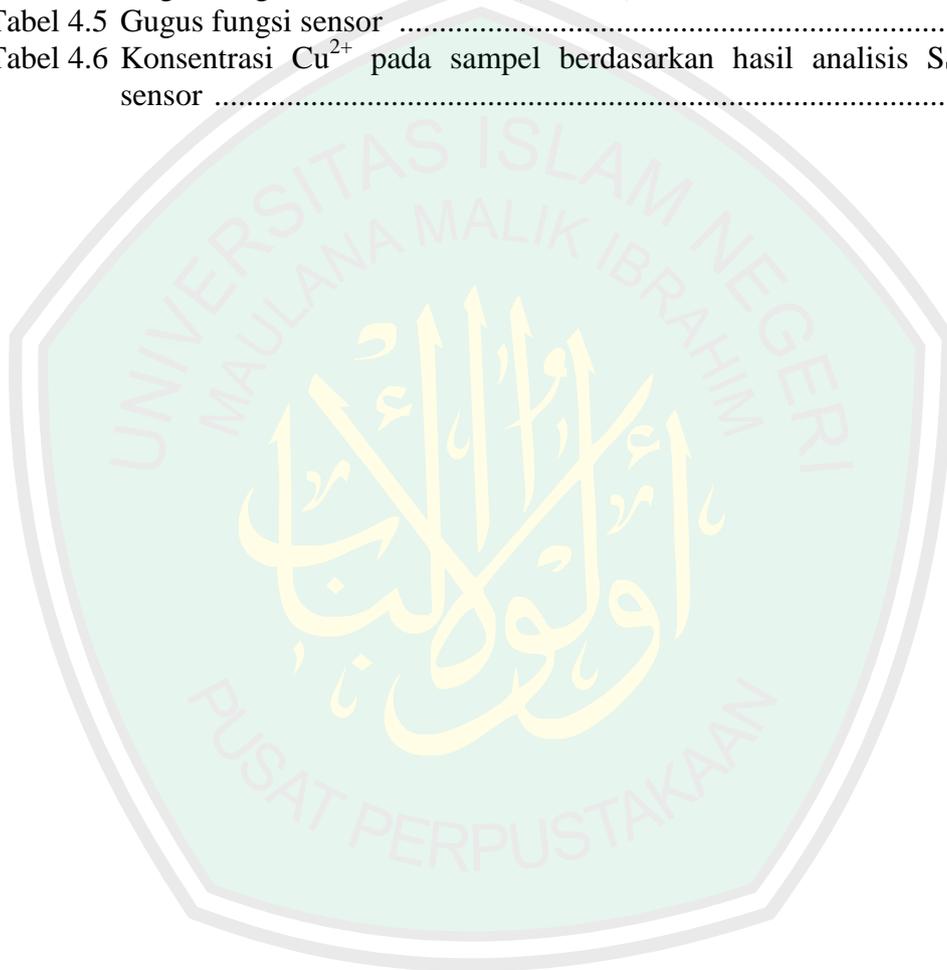
DAFTAR PUSTAKA	47
LAMPIRAN	51

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Reaksi Hidrolisis dan Kondensasi Alkoksida	12
Gambar 2.2	Skema Tahapan Pembentukan Material dalam Proses Sol Gel	12
Gambar 2.3	Reaksi Hidrolisis TMOS	12
Gambar 2.4	Diagram Orbital Pembentukan Senyawa $[\text{CuCl}_5]^{3-}$	14
Gambar 2.5	Konfigurasi Elektron d^9	15
Gambar 2.6	Diagram Orbital Molekul $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	16
Gambar 2.7	Struktur 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR)	16
Gambar 2.8	Spektra UV-Vis PAR (a) dan kompleks Cu-PAR (b)	18
Gambar 2.9	(dari bawah) Spektra IR <i>diphenylcarbazide</i> , <i>Whatman</i> , dan <i>Whatman</i> – <i>diphenylcarbazide</i>	19
Gambar 4.1	Panjang gelombang maksimum 4-(2-pyridylazo)resorcinol 3,0 ppm	29
Gambar 4.2	Reaksi pembentukan senyawa kompleks $[\text{Cu}(\text{PAR})]$	29
Gambar 4.3	Panjang gelombang maksimum senyawa kompleks $[\text{Cu}(\text{PAR})]$	30
Gambar 4.4	Panjang gelombang maksimum PAR dan senyawa kompleks $[\text{Cu}(\text{PAR})]$	30
Gambar 4.5	Grafik waktu kestabilan	31
Gambar 4.6	Grafik optimasi konsentrasi reagen PAR	32
Gambar 4.7	Grafik penentuan pH optimum	33
Gambar 4.8	Spektra IR reagen PAR, kertas <i>whatman</i> , dan kertas sensor	40
Gambar 4.9	Deret intensitas warna $[\text{Cu}(\text{PAR})]$	41
Gambar 4.10	Hasil uji sampel dengan sensor (A= Sungai Jagir, B= Sungai Mas, C= Sungai Surabaya)	42

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 pH Optimum Pembentukan Kompleks PAR dengan Beberapa Logam Berat	17
Tabel 4.1 Data absorbansi uji selektivitas	35
Tabel 4.2 Penentuan konsentrasi optimum NaOH untuk larutan yang berisi Cu^{2+} , Fe^{3+} , dan PAR	36
Tabel 4.3 Gugus fungsi PAR	38
Tabel 4.4 Gugus fungsi kertas <i>whatman</i> (selulosa)	39
Tabel 4.5 Gugus fungsi sensor	39
Tabel 4.6 Konsentrasi Cu^{2+} pada sampel berdasarkan hasil analisis SSA dan sensor	43



DAFTAR LAMPIRAN

<i>Lampiran 1.</i> Skema Penelitian	51
<i>Lampiran 2.</i> Diagram Alir	52
<i>Lampiran 3.</i> Perhitungan	56
<i>Lampiran 4.</i> Hasil Analisis Menggunakan Spektrofotometer UV-Vis	62
<i>Lampiran 5.</i> Analisis Data UV-Vis dan Perhitungan	68
<i>Lampiran 6.</i> Spektra Hasil Uji FTIR	71
<i>Lampiran 7.</i> Hasil Analisis Sampel Menggunakan SSA	72
<i>Lampiran 8.</i> Dokumentasi	73



ABSTRAK

Avia, S. 2015. Sensor Kimia Bentuk Stik dengan Menggunakan Reagen 4-(2-Pyridylazo)resorcinol (PAR) untuk Mendeteksi Cu^{2+} dalam Air Sungai. Skripsi. Jurusan Kimia Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang. Pembimbing I: Eny Yulianti, M.Si; Pembimbing II: Akyunul Jannah, S.Si, M.P; Konsultan: Arief Rahmatulloh, M.Si.

Kata Kunci: Cu^{2+} , sensor kimia, 4-(2-pyridylazo)resorcinol

Air merupakan sumber kehidupan bagi makhluk hidup yang telah disebutkan dalam al Quran (Q.s al Anbiya' (21) : 30). Air sungai merupakan salah satu sumber air yang perlu diperhatikan dengan melakukan analisis. Analisis ion Cu^{2+} dalam air sungai dapat menggunakan Spektroskopi Serapan Atom (SSA) atau spektrofotometer UV-Visible. Penggunaan instrumen tersebut hanya dilakukan oleh operator khusus. Oleh karena itu sensor kimia bentuk stik dibuat untuk mempermudah analisis Cu^{2+} . Rentang konsentrasi Cu^{2+} yang diteliti yaitu 0 – 1,0 ppm. Reagen yang digunakan pada sensor adalah 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR).

Optimasi pembentukan senyawa [Cu(PAR)] yaitu menentukan waktu kestabilan, konsentrasi optimum PAR, dan pH optimum. Uji selektivitas menggunakan perbandingan konsentrasi $\text{Cu}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ 1:1; 1:10; dan 1:100 (b/v). Pembuatan sensor kimia menggunakan metode sol-gel dengan *tetraethylorthosilicate* (TEOS) sebagai prekursor. Interaksi antara PAR dengan kertas *whatman* diuji menggunakan spektrofotometer *Fourier Transform InfraRed* (FT-IR). Uji kinerja sensor untuk analisis sampel air sungai dikonfirmasi dengan SSA.

Hasil optimasi pembentukan kompleks [Cu(PAR)] diperoleh pada rentang waktu 55 sampai dengan 180 menit kompleks [Cu(PAR)] stabil, dan konsentrasi optimum reagen PAR 3,0 ppm pada pH optimum 6,0. Ion logam Fe^{3+} mulai mengganggu pada perbandingan 1:1 (b/v) dan dapat dikurangi dengan penambahan NaOH pada konsentrasi optimum 0,005 M. Hasil FT-IR menunjukkan interaksi antara PAR dan kertas *whatman* adalah interaksi fisik. Waktu respon sensor adalah 32 detik. Hasil analisis sensor telah dikonfirmasi dengan SSA, yaitu kadar Cu^{2+} pada Sungai Surabaya dan Sungai Jagir sebesar 0 – 0,02 ppm tidak melebihi ambang batas, sedangkan Sungai Mas sebesar 0,08 ppm melebihi ambang batas.

ABSTRACT

Avia, S. 2015. Chemical Stick Sensor with 4-(2-Pyridylazo)resorcinol (PAR) Reagent for Detecting Cu^{2+} in the River. Thesis. Chemistry Department Faculty of Science and Technology Maulana Malik Ibrahim State Islamic University of Malang. 1st Supervisor: Eny Yulianty, M.Sc; 2nd Supervisor: Akyunul Jannah, S.Sc, M.P; Consultant: Arief Rahmatulloh, M.Si.

Key Word: Cu^{2+} , chemical sensor, 4-(2-pyridylazo)resorcinol

Water is the source of life as mentioned in the Quran (Surat al-Anbiya' (21): 30). In this earth river is one of water sources that has to analysis. Generally Cu^{2+} concentration analyzes by Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) or UV-Visible spectrophotometer. That instruments operate only by professional operator. In consequent, the chemical stick sensor designs to facilitate Cu^{2+} analysis. Cu^{2+} concentration range is 0 – 1,0 ppm. 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR) is the reagent of sensor.

[Cu(PAR)] complex optimization by stability period, concentration and pH, hence it needs to be optimized by UV-Vis spectroscopy. Selectivity analysis with $\text{Cu}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ concentration ratio 1:1; 1:10; and 1:100 (b/v). Chemical sensors carried out by sol-gel with *tetraethylorthosilicate* (TEOS) as precursor. The interaction between PAR and whatman paper was analyzed by *Fourier Transform InfraRed* (FT-IR) spectrophotometer. The performance examined by AAS as a comparison.

The results of [Cu(PAR)] complex optimization were at 55 – 180 minutes the [Cu(PAR)] complex stable, and PAR reagent optimum concentration was 3.0 ppm at pH 6.0 of [Cu(PAR)] formation. Fe^{3+} interfered from 1:1 ratio, hence the treatment was performed with 0.005 M NaOH as Fe^{3+} precipitater. FT-IR analysis indicated that there was no new peak in the chemical sensor spectra, thus interaction between PAR and whatman paper is physical interaction. Chemical sensor response time is at 32 seconds. The result of Cu^{2+} rate in Surabaya River and Jagir River were 0 – 0,02 ppm, while the Mas River was 0.08 ppm that exceeds the threshold. These results have been confirmed by AAS.

المُلخَص

أفيا، سلمى. ٢٠١٥. مُحَسِّنُ الكِيمياءِ العَصِيّ بِاسْتِخْدَامِ ٤-٢- بيريديل أزو) ريثولثول (PAR) لِكشْفِ عَن Cu^{2+} فِي مِيَاهِ النَّهْرِ. البَحْثُ. المُشْرِفَةُ الأُولَى: أُنِي يُولِيَانِي المَاجِسْتِيرَةُ. المُشْرِفَةُ الثَّانِيَّة: أَعِينُ الجَنَّةِ المَاجِسْتِيرَةُ. المُسْتَشَر: عَرِيف رَحْمَةُ اللهُ المَاجِسْتِير.

كَلِمَاتُ البَحْثِ: Cu^{2+} ، مُحَسِّنُ الكِيمياءِ، ٤-٢- بيريديل أزو) ريثولثول

الماءُ هِيَ مَنبُعُ الحَيَاةِ لِلكائِنِ الحَيِّ كَمَا ذُكِرَتْ فِي القُرْآنِ (الأَنْبِيَاءِ (٢١): ٣٠). وَ مَاءِ النَّهْرِ هِيَ وَاحِدَةٌ مِنْهَا. كَمَا لَتَلَوَتْ بِالمُعَادِنِ الثَّقِيلَةِ. يَحْتَاجُ Cu^{2+} التَّرْكِيزُ أَنْ يَكُونَ لِلرَّقَابَةِ مِنْ أَجْلِ عَتَبَةِ ٠,٠٢، جُزءٌ فِي المِليُونِ. Cu^{2+} عُمُومًا اسْتِخْدَامِ تَحْلِيلِ AAS أَوْ الأَشْعَةِ فَوْقَ البِنْفَسَجِيَّةِ فَيَسَّ مُعْمَلٌ. أَنْ الصُّكُوكَ قَادِرَةٌ عَلَى أَنْ يَسْمُ إِلاَّ مِنْ قَبْلِ المُشْغَلِينَ الجُزْبَاءِ. لِذَلِكَ، تَمَّ تَصْمِيمُ جِهَازٍ اسْتِشْعَارِ عَصَا الكِيمياءِ لِتَسْهِيلِ Cu^{2+} فِي التَّرْكِيزِ ١٠ - ٠ جُزءٌ فِي المِليُونِ التَّحْلِيلِ فِي النَّهْرِ. ٤-٢- بيريديل أزو) ريثولثول (PAR) عَلَى التَّحْوِ كَاشِفٌ مِنْ أَجْهَرَةِ الاسْتِشْعَارِ. وَ قَدْ أُجْرِيَ تَحْقِيقُ الأَمْتَلَةِ لِتَشْكِيلِ [Cu(PAR)] بِتَحْدِيدِ وَقْتِ الاسْتِثْقَارِ وَ التَّرْكِيزِ وَ دَرَجَةِ الحُمُوضَةِ الأَوْجَةِ. وَ أُجْرِيَ اخْتِبَارُ الإِنْتِقَائِيَّةِ مِنْ Fe^{3+} بِالنَّسَبَاتِ ١:١ وَ ١:١٠ وَ ١:١٠٠. وَ قَدْ صُنِعَ المُحَسِّنُ الكِيمياءِ العَصِيّ بِطَرِيقَةِ الصُّول-الهِلامِ بِاسْتِخْدَامِ TEOS كَالْبَادِرَةِ المُطْبُوقَةِ فِي وَرَقَةٍ وَائْتَمِنَ. التَّفَاعُلُ بَيْنَ PAR وَ وَرَقَةٍ وَائْتَمِنَ مُبَيَّرٌ بِاسْتِخْدَامِ FT-IR. تَمَّ اخْتِبَارُ قُدْرَةِ المُحَسِّنِ عَلَى وَقْتِ الرَّدِّ وَ اخْتِبَارُ إِلى عَيْنَاتِ النَّهْرِ. أَدَاءُ المُحَسِّنِ مُؤَكَّدٌ بِاسْتِخْدَامِ AAS. وَ أَظْهَرَتْ نَتِيجَةُ البَحْثِ أَنَّ وَقْتِ الاسْتِثْقَارِ لِمُرْكَبِ [Cu(PAR)] هُوَ بَيْنَ ٥٥ دَقِيقَةً إِلى ١٨٠ دَقِيقَةً. وَ التَّرْكِيزُ الأَوْجِ لِمُرْكَبِ PAR هُوَ ٣,٠ جُزءٌ فِي المِليُونِ وَ دَرَجَةُ الحُمُوضَةِ هِيَ ٦,٠. إِزْعَجَ إِيُونُ Fe^{3+} فِي النِّسْبَةِ ١:١ فِي اخْتِبَارِ الإِنْتِقَائِيَّةِ وَ تَرْكِيزُ الأَوْجِ مِنْ NaOH لِتَقْصِ تَأْتِيرِ الحَدِيدِ هُوَ ٠,٠٠٥. مُؤَلَار. بِالنَّسْبَةِ إِلى تَحْدِيدِ FT-IR التَّفَاعُلِ بَيْنَ PAR وَ وَرَقَةٍ وَائْتَمِنَ هُوَ تَفَاعُلٌ طَبِيعِيٌّ وَ لَا كِيمِيائِيٌّ. رَدَّ المُحَسِّنِ فِي ٣٢ ثَانِيَةً. نَتِيجَةُ لِمُعَدَّلِ Cu^{2+} فِي النَّهْرِ سُورَابَايَا وَ النَّهْرِ جَاغِيرٍ مِنْ ٠,٠٢-٠ جُزءٌ فِي المِليُونِ، فِي النَّهْرِ مَاسٍ هِيَ ٠,٠٨ جُزءٌ فِي المِليُونِ يَنْحَوِّرُ عُنْبَةً. وَ قَدْ تَأَكَّدَتْ هَذِهِ النَتَائِجُ وَ فَقَالَ AAS.

BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Air merupakan sumber kehidupan bagi makhluk hidup. Muhammad (2007) dalam Abdullah (2010) menafsirkan bahwa semua makhluk hidup (manusia, hewan, dan tumbuhan) dapat hidup dengan air yang Allah turunkan dari langit. Air sungai merupakan salah satu sumber air yang dimanfaatkan oleh makhluk hidup. Hal tersebut telah dijelaskan dalam al Quran surat al Anbiya' (21): 30.

أَوَلَمْ يَرِ الَّذِينَ كَفَرُوا أَنَّ السَّمَوَاتِ وَالْأَرْضَ كَانَتَا رَتْقًا فَفَتَقْنَاهُمَا^{٣٠} وَجَعَلْنَا مِنَ الْمَاءِ كُلَّ شَيْءٍ حَيٍّ أَفَلَا يُؤْمِنُونَ ﴿٣٠﴾

Artinya: "Dan apakah orang-orang yang kafir tidak mengetahui bahwasanya langit dan bumi itu keduanya dahulu adalah suatu yang padu, kemudian Kami pisahkan antara keduanya. Dan dari air Kami jadikan segala sesuatu yang hidup. Maka mengapakah mereka tiada juga beriman."

Berdasarkan ayat tersebut, Allah telah menyebutkan bahwa terdapat manusia yang tidak beriman. Manusia tidak beriman dalam ayat ini adalah mereka yang tidak bersyukur atas nikmat Allah berupa air. Air seharusnya dimanfaatkan dan dijaga kebersihannya. Namun saat ini banyak air yang tercemar terutama air sungai. Hal ini menunjukkan perbuatan manusia yang tidak beriman. Pencemaran air sungai berasal dari limbah baik industri, perkantoran, hotel, maupun rumah sakit. Kondisi air limbah yang berbeda-beda menyebabkan perubahan pada air sungai baik secara fisika, kimia, maupun biologis.

Secara kimiawi, kandungan logam berat perlu diperhatikan agar tidak melebihi baku mutu yang telah ditetapkan. Hal tersebut dikarenakan logam berat pada konsentrasi tinggi dapat membunuh organisme dalam waktu yang singkat.

Logam berat pada konsentrasi tinggi dapat mengganggu proses metabolisme dan merusak organ-organ hewan dalam sungai. Logam berat dapat terakumulasi pada jaringan organisme melalui rantai-rantai makanan dalam ekosistem air yang dikenal dengan bioakumulasi (Birry dan Hilda, 2012). Jika hewan-hewan dalam sungai misalnya ikan, siput, dan remis dikonsumsi oleh manusia, maka logam berat dapat mengancam kesehatan manusia.

Sungai di wilayah Surabaya menjadi sampel dalam penelitian ini. Surabaya merupakan kota dengan industri yang berkembang pesat, sehingga pencemaran lingkungan khususnya air sungai semakin meningkat. Logam berat merupakan salah satu limbah industri yang banyak mencemari biota di sungai.

Beberapa logam berat yang banyak terkandung dalam air sungai dengan kadar melebihi baku mutu pada Peraturan Pemerintah No. 82 Tahun 2008 adalah logam Cu dan Fe dengan baku mutu 0,02 mg/L dan 0,3 mg/L. Beberapa penelitian menunjukkan dalam air sungai yang sama di Surabaya terkandung Cu dengan kadar 0,37 – 0,81 ppm (Fitriyah dkk., 2012) dan Fe sebesar 0,75 – 39,28 ppm (Putri dkk., 2012). Hasil tersebut tidak jauh berbeda dengan kadar logam di sungai Citarum, yaitu kadar Cu dan Fe sebesar 0,001 – 4,955 mg/L dan 0,004 – 12,32 mg/L (Birry dan Hilda, 2012).

Logam Cu dalam bentuk Cu^{2+} merupakan salah satu logam berat yang juga berfungsi sebagai mineral dalam tubuh. Menurut Poedjiadi dan Titin (2006), kebutuhan Cu^{2+} bagi orang dewasa ± 2 mg/hari, serta bagi bayi dan anak-anak $\pm 0,005 - 0,1$ mg/kg berat badan per hari. Logam Cu dibutuhkan tubuh, tetapi jika melebihi ambang batas dapat memberikan dampak sebaliknya yang sangat signifikan (Ebrahim dkk., 2013). Kandungan tembaga dalam jumlah besar di dalam

tubuh dapat menyebabkan keracunan bahkan bisa terserap dan merusak ginjal, menyebabkan anemia karena pecahnya sel-sel darah merah (hemolisis), dan terkumpulnya tembaga jaringan sehingga dapat menyebabkan jaringan rusak (penyakit *Wilson*) (Rahmayani, 2009).

Mengingat cemaran Cu yang banyak di sungai, maka perlu dilakukan analisis baik secara kualitatif maupun kuantitatif. Metode analisis Cu^{2+} yang umum digunakan adalah dengan menggunakan instrumen spektrofotometri serapan atom (SSA) (Rahmayani, 2009). Penggunaan SSA memiliki presisi dan akurasi yang cukup tinggi dan dijadikan prosedur baku di laboratorium. Spektrofotometri UV-Vis juga merupakan salah satu metode yang digunakan dengan diperoleh konsentrasi dari absorbansinya (Ebrahim dkk., 2013). Metode-metode tersebut dilakukan dengan menggunakan larutan standar yang membutuhkan bahan yang banyak. Rahmayani (2009) menjelaskan bahwa analisis dengan SSA memerlukan keahlian tertentu untuk mengoperasikan instrumen dengan baik.

Berdasarkan kajian tersebut, maka perlu dikembangkan suatu metode yang mudah digunakan untuk menganalisis ion logam yaitu sensor kimia. Telah dilakukan pembuatan beberapa sensor kimia ion logam, yaitu jenis sensor optik reagen 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR) untuk analisis Cu^{2+} dalam sampel simulasi (Suwanto, 2006), *spot test* untuk analisis Cu^{2+} dalam air limbah dengan reagen PAR (Wulandari, 2012), dan sensor bentuk stik untuk analisis secara semi kuantitatif Cr^{6+} dalam air limbah (Rahmatulloh, 2011). Sensor optik membutuhkan biaya yang cukup besar untuk penggunaannya, sedangkan teknik *spot test* menggunakan reagen dalam bentuk larutan yang mudah terkontaminasi.

Berdasarkan informasi yang diperoleh, belum dibuat sensor stik untuk analisis Cu^{2+} dalam air sungai. Oleh karena itu pada penelitian ini akan menjadi penelitian awal sensor kimia bentuk stik untuk analisis Cu^{2+} dalam air sungai. Menurut Rahmatulloh (2011), sensor kimia bentuk stik digunakan dengan menguji stik ke dalam sampel cair dan diamati perubahan warna pada stik dan dibandingkan dengan deret intensitas warna.

Sensor kimia bentuk stik dibuat dengan metode sol gel karena menurut Milea, dkk. (2011) metode ini dapat dilakukan pada suhu rendah dan menghasilkan suatu polimer yang berguna untuk menjebak reagen. Metode sol gel didasarkan pada hidrolisis dan kondensasi prekursor alkoksida (Widodo, 2010), sehingga terbentuk sol yang semakin lama menjadi gel. Metode ini dilakukan dengan menggunakan senyawa *tetraethylorthosilicate* (TEOS) (Rahmatulloh, 2011). Menurut Milea, dkk. (2011), TEOS termasuk metaloksida golongan alkoksilan yang memiliki rantai pendek dibandingkan dengan alkoksilan lain sehingga lebih mudah untuk mengalami hidrolisis dan hasil kondensasi membentuk polimer yang homogen.

Reagen yang digunakan untuk pembuatan sensor stik untuk deteksi Cu^{2+} adalah *4-(2-pyridylazo)resorcinol* (PAR). Menurut Suwanto (2006), PAR merupakan indikator sensitif logam Cu^{2+} , maka PAR dapat digunakan sebagai reagen dalam sensor stik untuk mendeteksi Cu^{2+} yang ditandai dengan adanya perubahan warna dari kuning untuk warna awal PAR menjadi merah saat membentuk kompleks dengan Cu^{2+} . Reagen PAR untuk pembuatan sensor kimia dioptimasi terlebih dahulu dengan penentuan waktu kestabilan dari menit ke 5 – 180, variasi konsentrasi 1,0 – 5,0 ppm, dan variasi pH 4,0 – 8,0 (Wulandari, 2012).

Sensor kimia dengan reagen PAR diuji selektivitas karena reagen PAR dapat membentuk kompleks berwarna merah dengan hampir semua logam. Fe^{3+} dipilih sebagai interferen dikarenakan kandungan logam Fe cukup besar di dalam air sungai, Fe^{3+} membentuk kompleks dengan PAR pada pH 6 (Pouretedal dkk., 2009). Oleh karena itu perlu dilakukan optimasi NaOH sebagai pengendap Fe^{3+} , sehingga dapat mengurangi pengaruh interferensi Fe^{3+} . Variasi konsentrasi NaOH yang dianalisis adalah 0,005; 0,01; dan 0,1 M.

Kemampuan sensor kimia Cu^{2+} dalam penelitian ini dapat diketahui dengan membandingkan hasil analisis sensor pada sampel air sungai dengan menggunakan SSA. SSA dipilih sebagai pembanding karena menurut Gandjar dan Abdul (2007) SSA merupakan instrumen yang akurat dalam analisis unsur logam secara kuantitatif. Keefektifan sensor kimia bentuk stik untuk analisis Cu^{2+} dengan reagen PAR dapat diketahui ditinjau dari hasil uji selektivitas dan waktu respon.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang tersebut, maka dirumuskan masalah sebagai berikut.

1. Berapakah waktu kestabilan kompleks Cu^{2+} -PAR, serta konsentrasi reagen PAR dan pH optimum dalam analisis Cu^{2+} ?
2. Apakah sensor kimia Cu^{2+} dengan reagen PAR efektif ditinjau dari selektivitas terhadap Fe^{3+} dan waktu respon?
3. Bagaimana kinerja sensor kimia dengan reagen PAR untuk mendeteksi ion logam Cu^{2+} secara semi kuantitatif pada sampel air sungai?

1.3 Tujuan

Berdasarkan rumusan masalah tersebut, maka tujuan dilakukan penelitian ini sebagai berikut.

1. Mengetahui waktu kestabilan kompleks Cu^{2+} -PAR, serta konsentrasi reagen PAR dan pH optimum dalam analisis Cu^{2+} .
2. Mengetahui keefektifan sensor kimia Cu^{2+} dengan reagen PAR ditinjau dari selektivitas terhadap Fe^{3+} dan waktu respon.
3. Mengetahui kinerja sensor kimia dengan reagen PAR untuk mendeteksi ion logam Cu^{2+} secara semi kuantitatif pada sampel air sungai.

1.4 Batasan Masalah

Batasan masalah dari penelitian ini adalah sebagai berikut.

1. Pembuatan sensor kimia bentuk stik dengan metode sol gel menggunakan prekursor metaloksida TEOS.
2. Senyawa pengendap Fe^{3+} adalah NaOH dengan variasi konsentrasi 0,005; 0,01; dan 0,1 M.
3. Sampel yang digunakan dalam uji kinerja sensor adalah air sungai di Surabaya.

1.5 Manfaat

Manfaat yang dapat diperoleh dari penelitian ini adalah sebagai berikut.

1. Mengembangkan metode analisis sensor kimia khususnya sensor kimia bentuk stik dengan metode sol gel.
2. Memberikan informasi awal metode sensor stik dengan reagen PAR untuk analisis Cu^{2+} dalam air sungai.

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Air Sungai

Sungai merupakan sumber air yang banyak dimanfaatkan oleh masyarakat. Kualitas air sungai setiap tahun semakin menurun dengan salah satu faktor penyebabnya yaitu kontaminasi bahan kimia industri berupa air limbah. Bahan kimia beracun yang banyak ditemukan di sungai adalah logam berat. Logam berat merupakan elemen yang tidak dapat terurai dan dapat terakumulasi melalui rantai makanan (bioakumulasi) (Soemirat, 2003).

Surabaya termasuk kota yang maju di bidang industrinya. Hal tersebut berdampak pada kondisi beberapa sungai di Surabaya yang tercemar logam berat. Cemaran logam berat di sungai wilayah Surabaya menunjukkan logam berat Cd 0,009 – 0,084 ppm, Hg 0,013 – 0,159 ppm, Cu 0,370 – 0,810 ppm, Co 0,0001 – 0,001 ppm, Cr 0,004 – 0,011 ppm, dan Fe 0,750 – 39,277 ppm (Fitriyah dkk., 2012; Putri dkk., 2012; Taftazani dkk., 2003). Kandungan logam dalam air sungai telah tertulis di dalam al-Quran surat ar-Ra'du (13): 17,

أَنْزَلَ مِنَ السَّمَاءِ مَاءً فَسَالَتْ أَوْدِيَهُۥ بِقَدَرِهَا فَاحْتَمَلَ السَّيْلُ زَبَدًا رَابِيًا وَمِمَّا يُوقِدُونَ عَلَيْهِ فِي النَّارِ
أَبْيَعَاءَ حَلِيَّةٍ أَوْ مَتَاعٍ زَبَدٌ مِّثْلَهُۥ ۗ كَذَٰلِكَ يَضْرِبُ اللَّهُ الْحَقَّ وَالْبَاطِلَ ۚ فَأَمَّا الزَّبَدُ فَيَذْهَبُ جُفَاءً ۗ وَأَمَّا
مَا يَنْفَعُ النَّاسَ فَيَمْكُثُ فِي الْأَرْضِ ۗ كَذَٰلِكَ يَضْرِبُ اللَّهُ الْأَمْثَالَ ﴿١٧﴾

Allah telah menurunkan air (hujan) dari langit, maka mengalirlah air di lembah-lembah menurut ukurannya, maka arus itu membawa buih yang mengambang. Dan dari apa (logam) yang mereka lebur dalam api untuk membuat perhiasan atau alat-alat, ada (pula) buihnya seperti buih arus itu. Demikianlah Allah membuat perumpamaan (bagi) yang benar dan yang bathil. Adapun buih itu, akan hilang sebagai sesuatu yang tak ada harganya; adapun yang memberi manfaat kepada manusia, maka ia tetap di bumi. Demikianlah Allah membuat perumpamaan-perumpamaan.

Ayat tersebut menunjukkan bahwa dalam air sungai terkandung logam-logam ciptaan Allah dengan kadar yang telah ditetapkan Allah. Namun saat ini kadar logam dalam perairan sungai semakin meningkat dan melebihi ambang batas akibat pencemaran oleh manusia. Hal tersebut tidak sesuai dengan perintah Allah agar manusia selalu bertakwa pada-Nya supaya menjadi insan yang bisa membedakan kebaikan dan keburukan seperti yang dijelaskan dalam surat al Maidah (5): 100,

قُلْ لَا يَسْتَوِي الْحَيُّ وَالطَّيِّبُ وَلَوْ أَعْجَبَكَ كَثْرَةُ الْحَيِّثُ فَاتَّقُوا اللَّهَ يَتَأُولَى الْأَلْبَابِ لَعَلَّكُمْ تُفْلِحُونَ ﴿١٠٠﴾

Katakanlah: "Tidak sama yang buruk dengan yang baik, meskipun banyaknya yang buruk itu menarik hatimu, maka bertakwalah kepada Allah hai orang-orang berakal, agar kamu mendapat keberuntungan"

Ayat tersebut menunjukkan bahwa kebaikan dan keburukan itu tidak sama, meskipun banyaknya keburukan terkadang bisa menarik hati. Namun, sebagai mukmin yang taat dan bertakwa kepada Allah SWT, serta dibekali akal pikiran dalam melangsungkan kehidupannya, hendaknya selalu bisa membedakan mana yang baik dan buruk termasuk dalam hal pencemaran air.

2.2 Tembaga (Cu)

Tembaga (Cu) merupakan salah satu golongan transisi dengan bilangan oksidasi +1 dan +2. Bilangan oksidasi +2 merupakan bentuk yang paling stabil dari tembaga (Cu). $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dan beberapa garam tembaga terhidrasi berwarna biru. Cu efisien sebagai katalis untuk beberapa jenis reaksi kimia dan dapat membentuk senyawa kompleks. Bentuk senyawa atau ion kompleks, tembaga umumnya dalam bentuk Cu^+ dan Cu^{2+} (Lee, 1994 dalam Suwanto, 2006).

Menurut Poedjiadi dan Titin (2006), tembaga dibutuhkan oleh tubuh dalam kadar tertentu dan dapat menjadi racun jika berlebih. Kadar maksimum tembaga bagi dewasa sebesar ± 2 mg / hari, serta bagi bayi dan anak-anak $\pm 0,005 - 0,1$ mg / kg berat badan per hari. Tembaga (Cu) meracuni secara berlebih pada apapun yang termasuk bagian dalam bumi, terutama apa yang ada di laut dengan adanya garam tembaga (Banerjee, 2009). Kandungan tembaga dalam jumlah besar di dalam tubuh dapat menyebabkan keracunan bahkan bisa terserap dan merusak ginjal, menyebabkan anemia karena pecahnya sel-sel darah merah (hemolisis), dan terkumpulnya tembaga jaringan sehingga dapat menyebabkan jaringan rusak (penyakit Wilson) (Rahmayani, 2009). Ambang batas Cu^{2+} dalam air sungai berdasarkan Peraturan Pemerintah No. 28 Tahun 2001 satu yaitu sebesar 0,02 mg/L.

2.3 Besi (Fe)

Besi merupakan logam transisi dengan bilangan oksidasi +2 dan +3. Besi(III) atau ferri lebih stabil dibandingkan dengan besi(II) atau ferro dalam air. Hal tersebut ditunjukkan dengan mudahnya besi (II) teroksidasi menjadi besi(III) di perairan alami. Senyawaan besi di alam adalah berupa hematit (Fe_2O_3), magnetit (Fe_3O_4), pirit (FeS_2), dan siderit (FeCO_3) (Sunardi, 2006). Menurut Poedjiadi dan Titin (2006), kebutuhan besi bagi manusia adalah 12 – 18 mg yaitu sepuluh kali kebutuhan akan tembaga. Besi merupakan unsur esensial bagi makhluk hidup baik manusia, tumbuhan, maupun hewan. Besi dalam jumlah yang berlebih juga berbahaya dikarenakan tubuh manusia tidak dapat mengekskresikan besi. Dampaknya besi akan terakumulasi di dalam alveoli dan usus (Soemirat, 2003).

2.4 Sensor Kimia

Sensor adalah alat atau piranti yang dapat mengubah suatu energi ke energi lain. Sensor kimia merupakan suatu alat analisa (*analytical device*) yang berisi reagen kimia (*chemical reagent*) yang dapat bereaksi dengan analit tertentu dalam larutan atau gas sehingga menghasilkan perubahan fisika-kimiawi yang dapat dirubah (*physicochemical transducer*) menjadi sinyal yang dapat dibaca. Sensor kimia banyak diaplikasikan untuk mendeteksi entitas kimiawi dengan menggunakan reaksi kimia dari reagen kimia yang sesuai. Reagen kimia merupakan elemen sensor yang mampu memberikan respon terhadap suatu zat yang diukur dan berfungsi sebagai indikator. Entitas kimiawi yang dideteksi tersebut disebut sebagai analit. Beberapa karakteristik analitik dari sensor kimia bentuk stik dapat dilakukan sebagai berikut (Kuswandi, 2010).

1. Selektifitas adalah salah satu parameter penting sensor kimia, dan parameter ini menentukan kelayakan sensor kimia digunakan dalam analisis suatu analit. IUPAC menyarankan metode penentuan selektifitas suatu sensor, yaitu metode interferensi.
2. Waktu respon menurut IUPAC adalah waktu antara pertama kali sensor direaksikan dengan sampel (bisa dicelupkan, diekpos atau dialirkan) dan waktu pertama kali respon menghasilkan sinyal stabil.

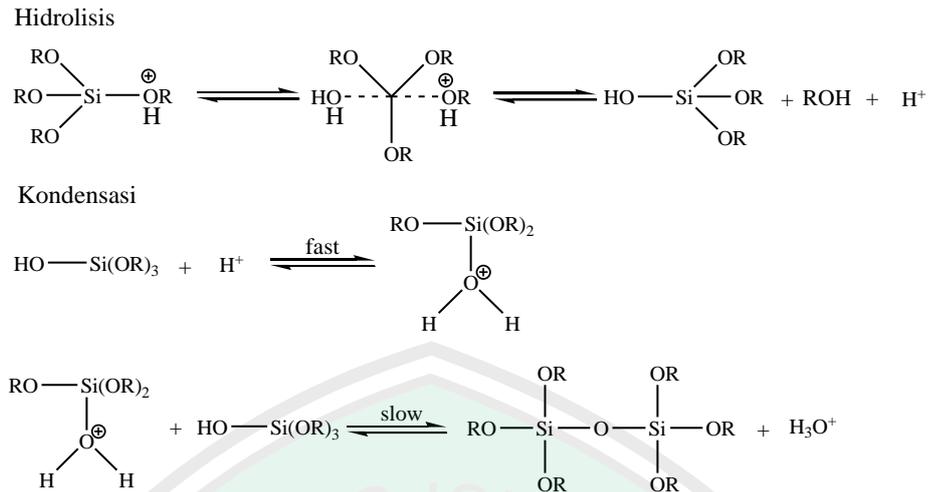
Penelitian sensor kimia untuk analisis logam Cu^{2+} yang sudah dilakukan adalah sensor optik untuk sampel simulasi larutan Cu^{2+} pembuatan lapis tipis optoda dari monomer oktiltrietoksisilan (OTES) dan aminopropiltrimetoksisilan (APTS) dengan penambahan 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR) sebagai *ionophore*

dye (Suwanto, 2006). Wulandari (2012) telah membuat sensor kimia teknik *spot test* untuk analisis Cu^{2+} dalam air limbah dengan reagen PAR.

2.5 Metode Sol Gel

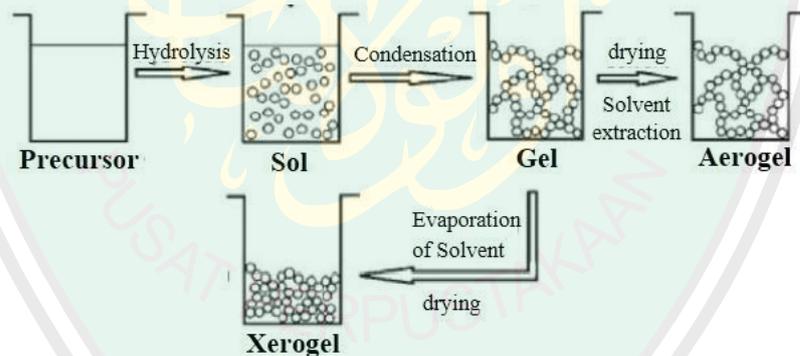
Sol gel merupakan sintesis nanomaterial berpori. Metode sol gel menggunakan suatu larutan prekursor yang mengalami reaksi polimerisasi anorganik pada suhu kamar dalam pelarut air atau organik. Prekursor yang digunakan adalah alkoksida dan dari bermacam jenis alkoksida, alkoksilan merupakan alkoksida yang lebih stabil sehingga dalam pembentukan polimer hasilnya lebih homogen. Jenis alkoksilan yang sering digunakan dengan rantai pendek sehingga laju hidrolisis lebih cepat yaitu tetraetilortosilikat (TEOS) (Milea dkk., 2011). Reaksi yang dilibatkan dalam pembentukan polimer sebagai hasil akhir metode sol gel adalah hidrolisis dan kondensasi dari prekursor alkoksida. Alkoksida memberikan suatu monomer yang terlarut dalam bermacam-macam pelarut khususnya alkohol (Widodo, 2010).

Saat hidrolisis maka terjadi pemutusan alkil pada alkoksida oleh air. Keadaan tersebut membentuk suatu sol dimana sol merupakan partikel padatan koloid yang tersuspensi dalam larutan. Sol mengalami kondensasi dengan sesama atau sisa prekursor sehingga terbentuk polimer dalam bentuk gel (Brinker dan George, 1990). Gambar 2.1 menunjukkan reaksi sol gel oleh alkoksida dengan katalis asam. Milea (2011) menjelaskan bahwa penggunaan asam dapat mempercepat proses hidrolisis.



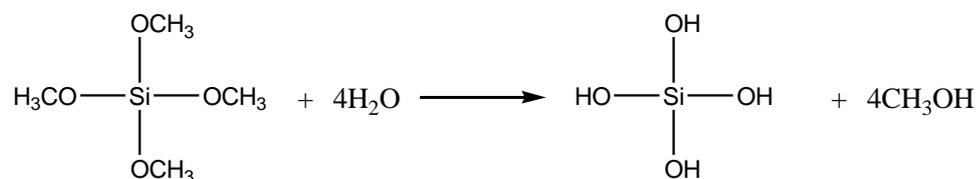
Gambar 2.1 Reaksi hidrolisis dan kondensasi alkoksida (Buckley dan Greenblatt, 1994)

Tahapan pembentukan material hasil proses sol gel meliputi hidrolisis, kondensasi, pematangan (*aging*), dan pengeringan (*drying*) pada Gambar 2.2 dijelaskan sebagai berikut (Fernandez, 2011).



Gambar 2.2 Skema Tahapan Pembentukan Material dalam Proses Sol Gel (Fernandez, 2011)

1. Hidrolisis, dilakukan untuk pembentukan sol dengan membentuk silanol.



Gambar 2.3 Reaksi Hidrolisis TMOS (Lalena dkk., 2008)

2. Kondensasi, proses polimerisasi anorganik dengan hasil berupa gel. Proses ini dari sol menjadi gel untuk memperoleh kondisi yang lebih stabil.
3. Pematangan (*aging*), proses dilakukan dengan mendinginkan gel untuk memperoleh jaringan gel lebih kaku (*hydrogel*).
4. Pengeringan (*drying*), penghilangan cairan dari gel untuk mendapatkan struktur gel yang memiliki luas permukaan yang tinggi. Menurut Lalena, dkk. (2008) hasil dari proses *drying* ada 2, yaitu *aerogel* (cairan dihilangkan dari *hydrogel* menggunakan suhu tinggi) dan *xerogel* (cairan dihilangkan dari *hydrogel* menggunakan suhu ruang).

Pemanfaatan metode sol gel dalam pembuatan sensor kimia telah berkembang. Menurut Kuswandi (2010), metode sol gel mudah dilakukan untuk membuat *interface* sebagai tempat reagen berada. Rahmatulloh (2011) dan Prabowo, dkk. (2013) telah melakukan pembuatan sensor kimia bentuk stik dengan melibatkan metode sol gel menggunakan prekursor TEOS dalam pembuatan *interface* sensor.

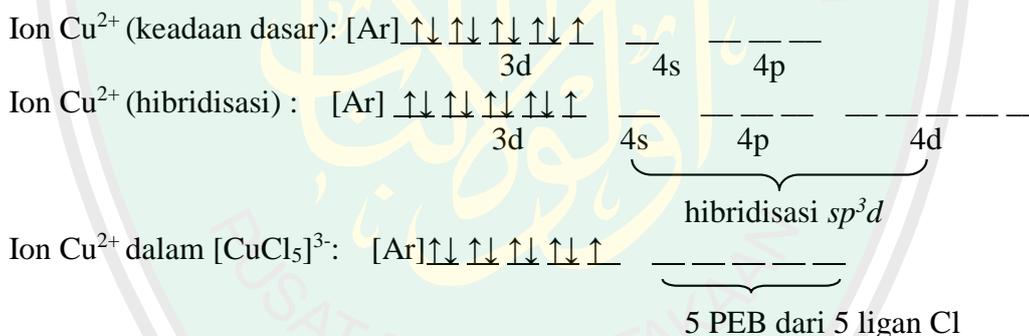
2.6 Senyawa Koordinasi

Senyawa koordinasi secara umum dianggap sebagai senyawa yang pembentukannya melibatkan pembentukan ikatan kovalen koordinasi. Dalam konteks yang lebih khusus, senyawa koordinasi adalah senyawa yang pembentukannya melibatkan pembentukan ikatan kovalen koordinasi antara ion logam atau atom logam dengan atom nonlogam. Senyawa koordinasi dikenal sebagai senyawa kompleks, yaitu senyawa yang terdiri dari atom atau ion logam sebagai atom pusat, sedangkan atom yang dapat mendonorkan pasangan elektron ke atom pusat disebut atom donor. Atom donor yang dikoordinasikan pada ion pusat

baik yang terdapat pada suatu ion atau molekul senyawa kompleks disebut sebagai ligan. Sampai saat ini, ada tiga macam teori pembentukan senyawa koordinasi, yaitu teori ikatan valensi (*valence bond theory*), teori medan kristal (*crystal field theory*), dan teori orbital molekul (*molecular orbitals theory*) (Effendy, 2007).

2.6.1 Teori Ikatan Valensi (*Valence Bond Theory*)

Logam Cu banyak membentuk senyawa koordinasi. Senyawa-senyawanya berwarna khas, yang disebabkan oleh sifat paramagnetiknya. Ion tembaga Cu^{2+} mempunyai konfigurasi elektronik d^9 dan mempunyai sebuah elektron yang tak berpasangan. Selain pembentukan ion Cu^{2+} tersebut, Cu dapat membentuk ikatan valensi dengan suatu ligan dan tetap sifatnya paramagnetik. Sebagai contoh pada Gambar 2.4 berikut (Effendy, 2007).



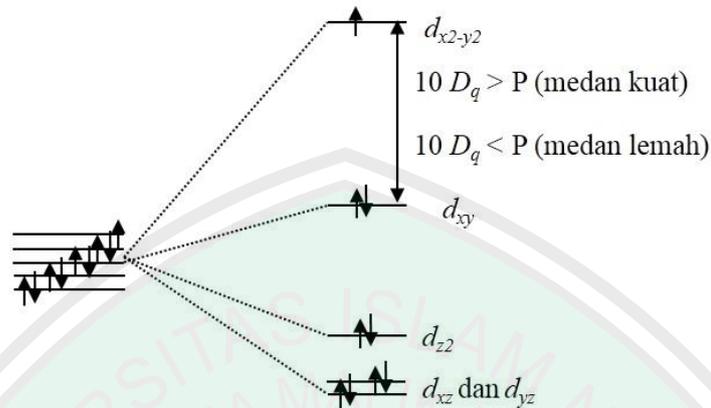
Gambar 2.4 Diagram Orbital Pembentukan Senyawa $[\text{CuCl}_5]^{3-}$ (Effendy, 2007)

2.6.2 Teori Medan Kristal (*Crystal Field Theory*)

Teori medan kristal yang dikemukakan oleh Bethe dilandasi oleh 3 asumsi, yaitu (Effendy, 2007):

- ligan-ligan diperlakukan sebagai titik-titik bermuatan,
- interaksi antara ion logam dengan ligan-ligan dianggap sepenuhnya sebagai interaksi elektrostatik (ionik),

- c. tidak terjadi interaksi antara orbital-orbital dari ion logam dengan orbital-orbital dari ligan.

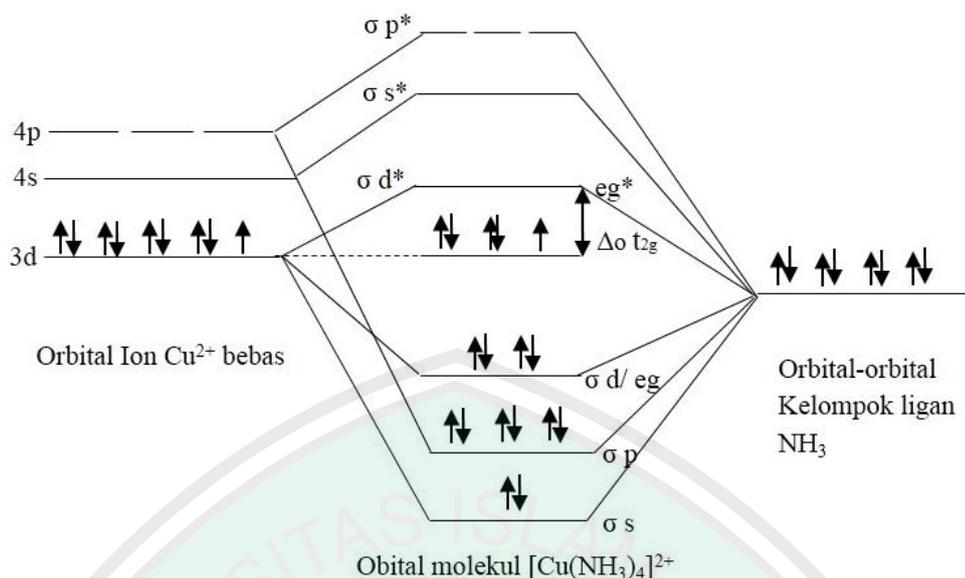


Gambar 2.5 Konfigurasi Elektron d^9 (Effendy, 2007)

Kompleks oktahedral terdiri dari atom pusat yang berikatan dengan 6 atom donor. Cu^{2+} memiliki konfigurasi elektron $[\text{Ar}]3d^9$. d^9 memiliki konfigurasi elektron yang sama baik pada medan kuat maupun medan lemah, yaitu $t_{2g}^6 e_g^3$ yang ditunjukkan pada Gambar 2.5 (Effendy, 2007).

2.6.3 Teori Orbital Molekul (*Molecular Orbitals Theory*)

Kedua teori sebelumnya yaitu teori ikatan valensi dan teori medan kristal masih memiliki beberapa kekurangan. Sehingga muncul teori yang lebih lengkap lagi, yaitu teori orbital molekul (TOM). TOM disebut paling lengkap karena menyangkut baik interaksi elektrostatik maupun ikatan kovalen. Seperti halnya teori medan kristal, TOM juga memiliki perbedaan antara kompleks medan kuat dengan medan lemah, kompleks oktahedral, tetrahedral, dan bujursangkar. Salah satu contoh TOM pada ion kompleks $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ yang menurut fakta eksperimen memiliki bentuk bujur sangkar dan bersifat paramagnetik ditunjukkan oleh Gambar 2.6 berikut (Effendy, 2007).



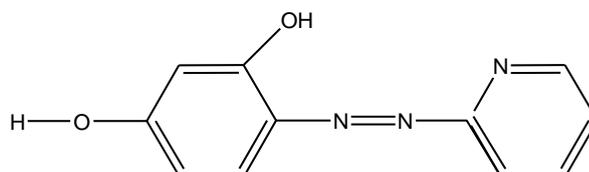
Gambar 2.6 Diagram Orbital Molekul $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (Effendy, 2007)

2.7 Ligan

Ligan merupakan molekul atau ion-ion yang mendonorkan elektron-elektron yang biasanya berupa pasangan elektron. Atom yang menodonorkan elektronnya disebut sebagai atom donor. Ligan dapat berupa ion-ion ataupun ligan yang sangat rumit seperti ligan-ligan makrosiklik (Effendy, 2007).

2.7.1 Ligan 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR)

4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR) merupakan senyawa organik berwarna kuning. PAR dapat membentuk kompleks berwarna merah atau ungu dengan beberapa logam. Molekul PAR pada kisaran pH 2,1 dan 4,2 memiliki panjang gelombang (λ_{maks}) pada 385 nm. Pada rentang pH 4,2 – 7,0 memiliki λ_{maks} 413 nm dan pH 10,5 – 13 memiliki $\lambda_{\text{maks}} = 490$ nm (Marczenko dan Maria, 2000).



Gambar 2.7 Struktur 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR) (Marczenko dan Maria, 2000)

Reagen PAR sensitif terhadap Cu^{2+} dengan membentuk kompleks berwarna jingga – merah (Wulandari, 2012; Suwanto, 2006). Wulandari (2012) menentukan kondisi optimum reagen PAR untuk membentuk kompleks dengan Cu^{2+} yaitu pH optimum 6 dan konsentrasi PAR optimum 0,02 %. Konsentrasi tersebut sesuai dengan rasio mol Cu:PAR secara stoikiometri yaitu 1:1 membentuk kompleks

Kestabilan kompleks PAR dengan beberapa ion divalen logam berat adalah $\text{Fe}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. Berdasarkan hasil penelitian pH optimum kompleks PAR dengan beberapa logam berat ditunjukkan pada Tabel 2.1 berikut.

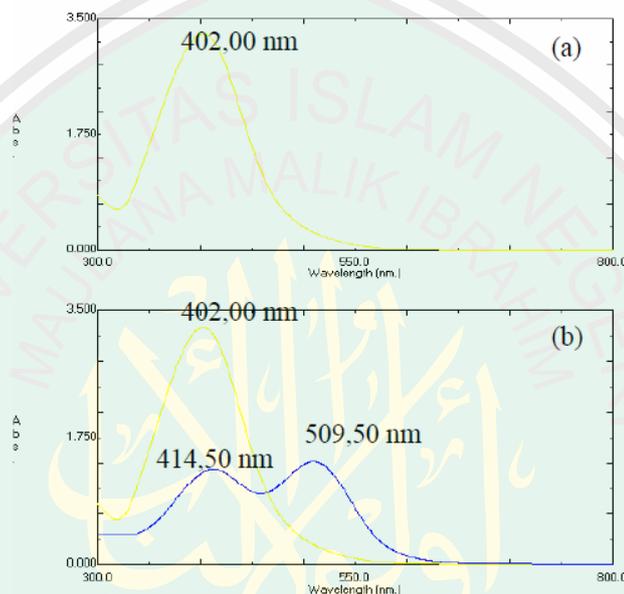
Tabel 2.1 pH Optimum Pembentukan Kompleks PAR dengan Beberapa Logam Berat

Logam Berat	pH	Rasio Mol (M:PAR)	Sumber
Cu^{2+}	6,0 – 6,5	1:1	Wulandari, 2012; Ramadan dkk., 2009
Cu^{2+}	9,2	1:2	Ramadan dkk., 2009
Fe^{3+}	6,0	1:2	Pouretedal dkk., 2009
Fe^{2+}	3,0	1:1	Susanto, 2009
Ni^{2+}	8,0 – 9,4	1:1	Hoshino dan Takao, 1985
Hg^{2+}	7,0	1:1	Pramushinta dkk., 2011
Zn^{2+}	7,5	1:2	Shi dkk., 2009
Mn^{2+}	9,7 – 10,7	1:1	Okumura dkk., 2002
Cd^{2+}	9,0	1:2	Chakravarty dan Rajendra, 1992
Co^{2+}	6,0	1:2	Pouretedal dkk., 2009

2.8 Spektrofotometer UV-Vis

Spektrofotometer UV-Vis memiliki prinsip kerja, yaitu penyerapan (absorpsi) sinar UV dan sinar tampak pada umumnya dihasilkan oleh eksitasi elektron-elektron ikatan. Akibatnya panjang gelombang (λ) pita yang mengabsorpsi dapat dihubungkan dengan ikatan yang mungkin ada dalam suatu molekul. Sinar UV mempunyai λ antara 200 – 400 nm, sedangkan sinar tampak mempunyai λ antara 400 – 750 nm (Gandjar dan Abdul, 2007).

Hasil penelitian analisis Cu^{2+} dengan menggunakan reagen PAR dalam pelarut air oleh Wulandari (2012) dengan konsentrasi Cu^{2+} 0,304 ppm terbentuk kompleks warna jingga pada λ_{maks} 508,50 nm. Gambar 2.9 menunjukkan spektra UV-Vis yang diperoleh oleh Suwanto (2006) dengan konsentrasi Cu^{2+} 6,355 ppm dan PAR dalam pelarut metanol membentuk merah.



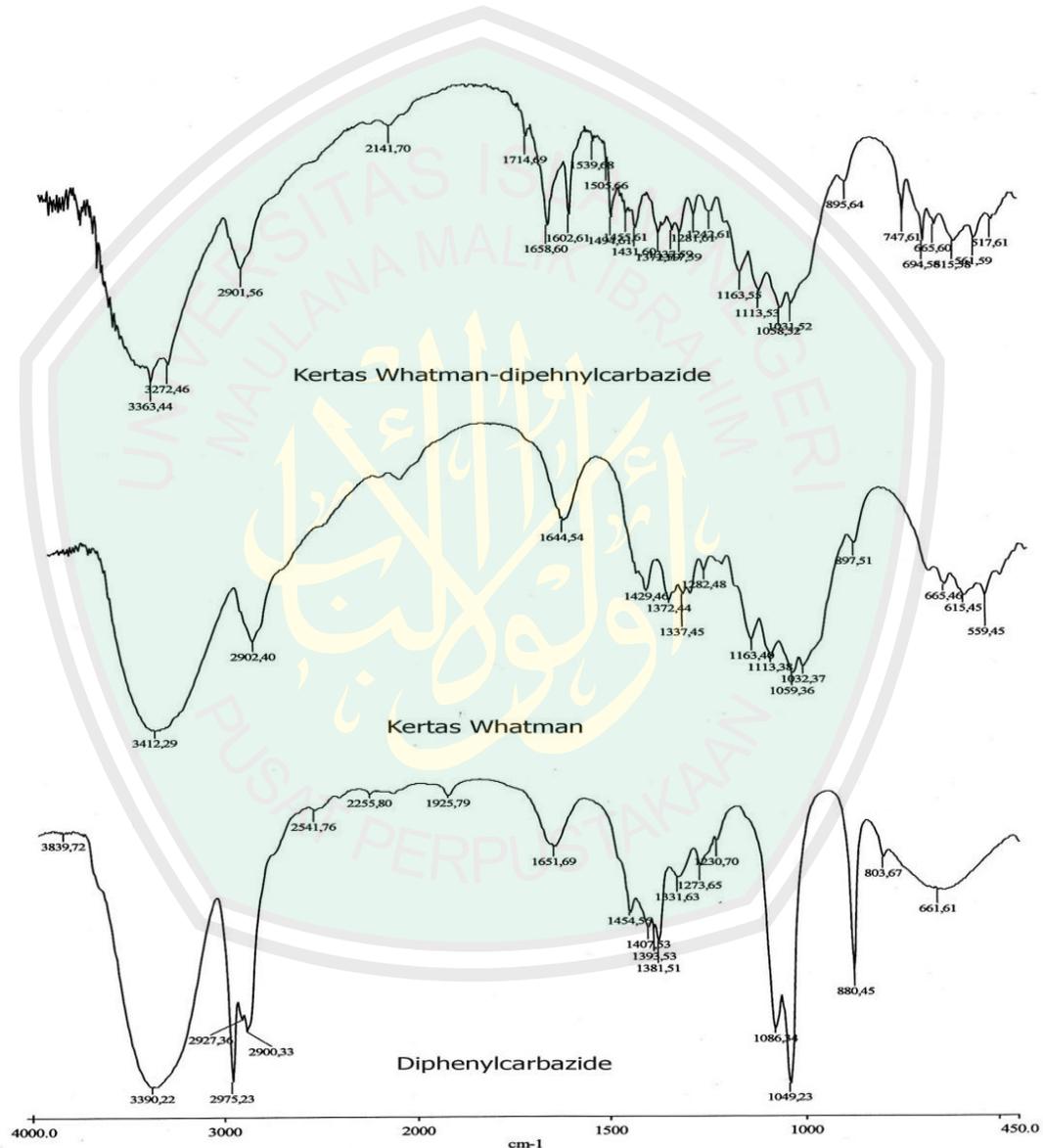
Gambar 2.8 Spektra UV-Vis PAR (a) dan kompleks Cu-PAR (b) (Suwanto, 2006)

2.9 Spektrofotometer *Fourier Transform InfraRed* (FT-IR)

Atom-atom di dalam suatu molekul tidak diam melainkan bervibrasi (bergerak). Ikatan kimia yang menghubungkan dua atom dapat dimisalkan sebagai dua bola yang dihubungkan oleh suatu pegas. Bila radiasi IR dilewatkan melalui suatu cuplikan, maka molekul-molekulnya dapat menyerap energi dan terjadilah transisi di antara tingkat vibrasi dasar (*ground state*) dan tingkat vibrasi tereksitasi (*excited state*) (Jonnata, 2002).

Rahmatulloh (2011) telah melakukan uji analisa FT-IR untuk melihat ikatan antara kertas saring *whatman* dengan reagen *diphenylcarbazine* yang digunakan

sebagai sensor stik. Pengujian yang dilakukan sebanyak 3 kali, yaitu kertas saring *whatman*, reagen, dan kertas saring *whatman*-reagen. Hasilnya diperoleh bahwa antara kertas saring *whatman* dengan reagen tidak membentuk ikatan atau senyawa baru, sehingga sesuai untuk menggunakan metode sol gel dalam pembuatan *interface*.



Gambar 2.9 (dari bawah) Spektra FT-IR *diphenylcarbazide*, *Whatman*, dan *Whatman-diphenylcarbazide* (Rahmatulloh, 2011)

2.10 Spektroskopi Serapan Atom (SSA)

Spektroskopi Serapan Atom (SSA) didasarkan pada penyerapan energi sinar oleh atom-atom netral, dan sinar yang diserap adalah sinar tampak atau ultraviolet. SSA digunakan untuk analisis kuantitatif unsur-unsur logam tertentu dalam jumlah sedikit (*trace*) dan sangat sedikit (*ultratrace*). Prinsipnya sama dengan spektrofotometer UV-Vis (Gandjar dan Abdul, 2007).

Mayoritas dari penelitian yang dilakukan untuk analisa kadar Cu^{2+} adalah menggunakan instrumen SSA. Hal tersebut dikarenakan dengan instrumen SSA dapat memperoleh kadar keseluruhan dari logam Cu yang diinginkan dengan tipe nyala udara-asitilen dan pada panjang gelombang 324,7 nm (Gandjar dan Abdul, 2007). Telah dilakukan analisa kadar Cu^{2+} dalam air sungai hasil yang diperoleh adalah sebesar kisaran 0,001 – 4,955 mg/L di sungai Citarum (Birry dan Hilda, 2012).

BAB III METODE PENELITIAN

3.1 Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini akan dilakukan di Laboratorium Kimia Analitik dan Laboratorium Kimia Fisika, Jurusan Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang. Penelitian dilakukan mulai bulan Maret sampai Agustus 2015.

3.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam pembuatan sensor kimia untuk mendeteksi Cu^{2+} antara lain: 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR) p.a (Fluka), metanol p.a, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ p.a, $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ p.a, TEOS (Aldrich, 98 %), HNO_3 p.a, HCl p.a, NaOH p.a, buffer asetat (pH 4,0 dan 5,0), buffer fosfat (pH 6,0; 7,0; dan 8,0), akuademin, kertas saring *whatman* bahan selulosa no. 42, sampel air sungai di wilayah Surabaya (Sungai Surabaya, Sungai Kalimas, dan Sungai Jagir).

3.3 Alat

Alat-alat yang digunakan untuk pembuatan sensor kimia bentuk stik untuk analisis tembaga (II), yaitu neraca analitik, pH meter, pipet volume, pipet ukur, stirer, *hotplate*, spektrofotometer UV-VIS (Varian), spektrofotometer FT-IR (Varian), Spektrofotometer Serapan Atom (SSA) (Varian), dan peralatan gelas.

3.4 Rancangan Penelitian

Pertama disiapkan alat dan bahan yang akan digunakan dalam penelitian. Kemudian dibuat larutan yang digunakan. Selanjutnya dilakukan optimasi pembentukan kompleks meliputi waktu kestabilan kompleks, konsentrasi optimum

reagen PAR, dan pH optimum pembentukan kompleks. Selanjutnya dilakukan uji selektivitas, berdasarkan hasilnya ditentukan konsentrasi optimum NaOH untuk mengendapkan Fe^{3+} . Kemudian dibuat sensor kimia Cu^{2+} stik yang terdiri dari preparasi sol-gel dan pembuatan stik sensor. Selanjutnya karakterisasi dengan menggunakan metode spektrofotometer FT-IR. Jika interaksi fisik yang terjadi, maka dilanjutkan dengan penentuan waktu respon dan pembuatan deret intensitas. Terakhir dilakukan uji kinerja sensor kimia Cu^{2+} stik terhadap sampel air sungai dan dibandingkan dengan analisis menggunakan SSA.

3.5 Optimasi Parameter Analitik

3.5.1 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum Larutan 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR) 3,0 ppm

Larutan 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR) 3,0 ppm (Wulandari, 2012) dipipet sebanyak 5,0 mL ke dalam tabung reaksi. Kemudian absorbansi diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 300 – 800 nm dengan blanko metanol 5,0 mL. Nilai absorbansi tertinggi menunjukkan panjang gelombang maksimum PAR.

3.5.2 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum Kompleks $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$

Larutan Cu^{2+} 1,0 ppm dipipet sebanyak 3,0 mL ke dalam tabung reaksi. Kemudian ditambahkan larutan 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR) 3,0 ppm sebanyak 3,0 mL. Perbandingan mol Cu^{2+} :PAR adalah 1:1 (Wulandari, 2012). Larutan di-vortex hingga homogen. Selanjutnya absorbansi diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 380 – 800 nm. Blanko yang digunakan adalah akuademin 3,0 mL dan metanol 3,0 mL. Nilai absorbansi tertinggi menunjukkan panjang gelombang maksimum kompleks $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$.

3.5.3 Penentuan Waktu Kestabilan Kompleks [Cu(PAR)₂]

Larutan Cu²⁺ 1,0 ppm dipipet sebanyak 3,0 mL ke tabung reaksi. Kemudian ditambahkan larutan 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR) 3,0 ppm sebanyak 3,0 mL. Larutan di-*vortex* hingga homogen. Selanjutnya absorbansi diukur pada menit ke-2; 5 hingga 180 dengan interval 25 menit menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada $\lambda = 500,9$ nm. Blanko yang digunakan adalah akuademin 3,0 mL dan metanol 3,0 mL. Waktu kestabilan ditentukan dengan dibuat grafik absorbansi (sumbu y) terhadap waktu (sumbu x).

3.5.4 Penentuan Konsentrasi Optimum Reagen 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR)

Larutan Cu²⁺ 1,0 ppm dipipet sebanyak 3,0 mL ke 5 tabung reaksi. Kemudian ditambahkan larutan 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR) dengan konsentrasi 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; dan 5,0 ppm sebanyak 3,0 mL masing-masing ke tabung reaksi yang berbeda. Larutan di-*vortex* hingga homogen. Larutan didiamkan selama 55 menit agar warna yang terbentuk stabil. Selanjutnya diukur absorbansi menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada $\lambda = 500,9$ nm. Blanko yang digunakan adalah akuademin 3,0 mL dan metanol 3,0 mL. Nilai absorbansi tertinggi menunjukkan larutan dengan konsentrasi reagen PAR optimum.

3.5.5 Penentuan pH Optimum Pembentukan Kompleks [Cu(PAR)₂]

Larutan Cu²⁺ 1,0 ppm dipipet sebanyak 2,0 mL ke 5 tabung reaksi. Kemudian ditambahkan larutan buffer pH 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; dan 8,0 sebanyak 2,0 mL pada masing-masing tabung reaksi yang berbeda. Kemudian larutan di-*vortex* hingga homogen. Larutan 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR) dengan konsentrasi 3,0 ppm ditambahkan sebanyak 2,0 mL pada tiap tabung reaksi. Larutan di-*vortex* hingga homogen. Larutan didiamkan selama 55 menit agar warna yang terbentuk

stabil. Selanjutnya diukur absorbansinya dengan spektrofotometer UV-Vis pada $\lambda = 500,9$ nm. Blanko yang digunakan adalah 2,0 mL akuademin, 2,0 mL buffer (sesuai larutan) dan 2,0 mL metanol. Nilai absorbansi tertinggi menunjukkan larutan dengan pH optimum.

3.6 Uji Selektivitas

Larutan Cu^{2+} 1,0 ppm sebanyak 2,0 mL dipipet ke dalam 3 tabung reaksi. Masing-masing ditambahkan larutan Fe^{3+} sebanyak 2,0 mL sehingga perbandingan konsentrasi (ppm) $\text{Cu}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ sebesar 1:1; 1:10; dan 1:100. Kemudian ditambahkan 2,0 mL larutan buffer fosfat pH 6,0. Reagen PAR konsentrasi 3,0 ppm ditambahkan sebanyak 2,0 mL dan larutan di-*vortex* hingga homogen. Larutan didiamkan selama 55 menit agar warna yang terbentuk stabil. Absorbansi setiap larutan diukur dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada $\lambda = 500,9$ nm. Blanko yang digunakan adalah 4,0 mL akuademin, 2,0 mL buffer fosfat pH 6 dan 2,0 mL metanol. Hasil absorbansi yang diperoleh dibandingkan dengan hasil pengukuran larutan Cu^{2+} 1,0 ppm dan reagen PAR konsentrasi 3,0 ppm pada pH 6,0 tanpa penambahan Fe^{3+} .

3.6.1 Optimasi NaOH sebagai Pengendap Fe^{3+}

Larutan Cu^{2+} 1,0 ppm dipipet sebanyak 4,0 mL ke 4 pada gelas beker. Kemudian ditambahkan 4,0 mL Fe^{3+} dengan konsentrasi 1,0 ppm. Larutan NaOH dengan konsentrasi 0; 0,005; 0,01; dan 0,1 M ditambahkan dan diaduk. Selanjutnya larutan disaring ke dalam tabung reaksi. Kemudian ditambahkan 2,0 buffer fosfat pH 6,0 dan 4,0 mL reagen PAR konsentrasi 3,0 ppm. Larutan di-*vortex* hingga homogen dan didiamkan selama 55 menit agar warna yang terbentuk stabil. Absorbansi larutan diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada $\lambda = 500,9$

nm. Blanko yang digunakan adalah 10 mL akuademin, 2,0 mL buffer fosfat pH 6 dan 4,0 mL metanol. Hasil absorbansi dibandingkan dengan absorbansi larutan kompleks $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$.

3.7 Pembuatan Sensor Kimia Cu^{2+} Bentuk Stik

Reagen *4-(2-pyridylazo)resorcinol* (PAR) 3,0 ppm dipipet sebanyak 1,5 mL ke dalam gelas beker 50 mL. Kemudian ditambahkan TEOS sebanyak 1,5 mL, akuademin sebanyak 1,38 mL, dan HCl 0,03 M sebanyak 0,1 mL. Komposisi diaduk menggunakan *stirrer* selama 24 jam pada suhu kamar hingga larutan homogen dan agak kental.

Gel dilapiskan pada kertas saring *whatman* yang diletakkan pada cawan petri, dengan cara lapisan ditekan dengan kaca. Selanjutnya didiamkan dalam kondisi tertutup selama 24 jam pada suhu kamar. Kemudian kertas saring *whatman* tersebut dipotong dengan ukuran 1,5 x 2,0 cm, dan ditempelkan pada kertas foto dengan ukuran 1,5 x 5,0 cm dengan menggunakan *double tape*, sehingga dihasilkan sensor kimia bentuk stik.

3.8 Uji Interaksi dengan Metode Spektrofotometer FT-IR

Gugus fungsi dari sensor kimia stik antara *4-(2-pyridylazo)resorcinol* (PAR) dan kertas saring *whatman* diuji dengan spektrofotometer FT-IR. Kertas saring *whatman* yang sudah dilapisi gel sebanyak 10 mg digerus dengan 20 mg KBr dalam keadaan bebas air dan dibuat lempeng KBr. Kemudian lempeng KBr yang terbentuk diukur serapannya dengan spektrofotometer FT-IR. Pengujian yang sama dilakukan untuk kertas saring *whatman* yang belum dilapisi gel dan reagen *4-(2-*

pyridylazo)resorcinol (PAR). Uji ini digunakan untuk menentukan interaksi antara gugus fungsi PAR-kertas saring *whatman*.

3.9 Waktu Respon

Sensor bentuk stik (dari 3.7) diujikan ke dalam larutan Cu^{2+} 1,0 ppm. Waktu ketika terjadi perubahan warna dicatat dan pengulangan dilakukan sebanyak tiga kali.

3.10 Pembuatan Deret Intensitas Warna Terhadap Berbagai Konsentrasi

Sensor kimia bentuk stik (dari 3.7) diujikan ke dalam larutan Cu^{2+} 0,0; 0,02; 0,08; 0,3; 0,7; 1,0 ppm. Setelah 32 detik warna yang terbentuk pada tiap stik difoto. Pengulangan dilakukan sebanyak 3 kali dengan stik yang berbeda. Daftar intensitas warna reagen terhadap konsentrasi Cu^{2+} dibuat melalui warna pada stik.

3.11 Uji Kinerja Sensor terhadap Sampel Air Sungai

3.11.1 Preparasi Sampel Air Sungai

Sampel air sungai diambil dan disaring hingga 100 mL. Selanjutnya diberi penambahan HNO_3 8 M sebanyak 5 tetes. Kemudian dikocok agar homogen.

3.11.2 Uji dengan Sensor Cu^{2+} Bentuk Stik

Sampel yang telah dipreparasi lalu dikondisikan menjadi pH optimum (hasil 3.5.5). Sensor kimia Cu^{2+} stik diujikan ke dalam sampel air sungai. Hasil yang diperoleh kadar kandungan Cu^{2+} dalam sampel air sungai ditentukan dari warna yang dihasilkan sensor setelah 32 detik dan dibandingkan dengan deret intensitas sensor kimia Cu^{2+} .

3.11.3 Uji Perbandingan dengan Spektroskopi Serapan Atom (SSA)

Dilakukan uji perbandingan menggunakan SSA untuk analisis Cu^{2+} dalam air sungai secara kualitatif dan kuantitatif. Digunakan tipe nyala udara-asitilen dan pada panjang gelombang 324,7 nm untuk analisis Cu^{2+} (Gandjar dan Abdul, 2007). Hasil uji SSA ini dibandingkan dengan hasil uji menggunakan sensor kimia.



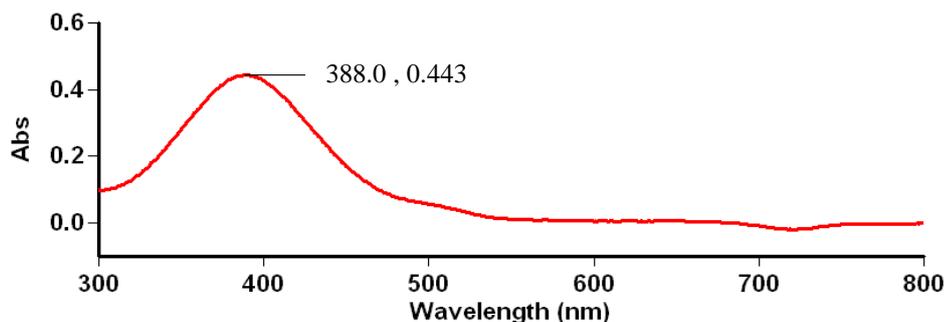
BAB IV PEMBAHASAN

Penelitian pembuatan sensor kimia Cu^{2+} bentuk stik dilakukan dengan optimasi pembentukan kompleks $[\text{Cu}(\text{PAR})]$. Kadar Cu^{2+} yang digunakan adalah 1,0 ppm yaitu batas atas pada deret intensitas warna, karena sensor akan bekerja pada daerah konsentrasi Cu^{2+} 0 – 1,0 ppm. Uji selektivitas reagen dilakukan dengan penambahan larutan Fe^{3+} . Setelah diperoleh informasi tersebut, sensor kimia dibuat dengan metode sol gel. Sensor kimia diuji interaksi dengan menggunakan spektrofotometer FT-IR, diuji waktu respon dan kinerja sensor untuk analisis sampel air sungai dengan menggunakan SSA.

4.1 Optimasi Pembentukan Kompleks $[\text{Cu}(\text{PAR})]$

4.1.1 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum Larutan 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR)

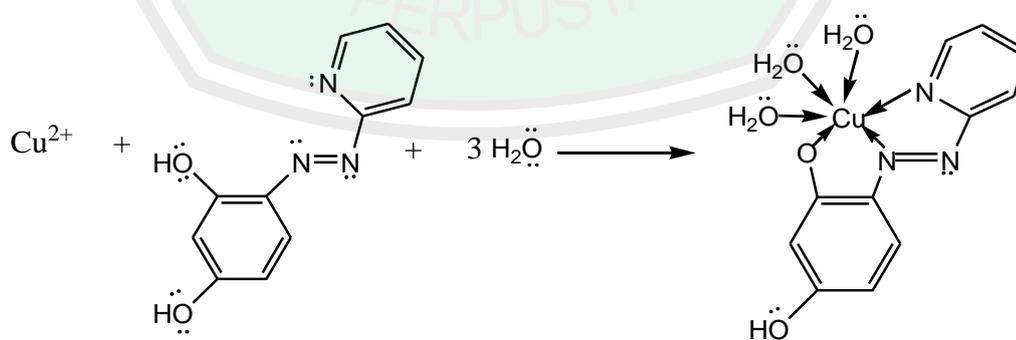
Panjang gelombang maksimum (λ_{maks}) reagen PAR dengan konsentrasi 3,0 ppm dalam pelarut metanol diukur dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Serbuk PAR berwarna jingga dan berwarna kuning setelah dilarutkan dalam metanol, jika pH larutan tersebut diukur hasilnya adalah pH 2,19. Hasil λ_{maks} PAR 3,0 ppm yang diperoleh ditunjukkan pada Gambar 4.1 yaitu 388,0 nm. Hasil tersebut sesuai dengan penjelasan oleh Marczenko dan Maria (2000) bahwa larutan PAR dalam metanol memiliki pH 2,1 dengan λ_{maks} 385,00 nm. Warna yang terbentuk dari senyawa PAR disebabkan oleh adanya transisi elektron dari n ke π^* dan π ke π^* pada kromofor, yaitu gugus azo ($-\text{N}=\text{N}-$), benzen ($-\text{C}=\text{C}-$), dan piridin.



Gambar 4.1 Panjang gelombang maksimum 4-(2-pyridylazo)resorcinol 3,0 ppm

4.1.2 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum Kompleks [Cu(PAR)]

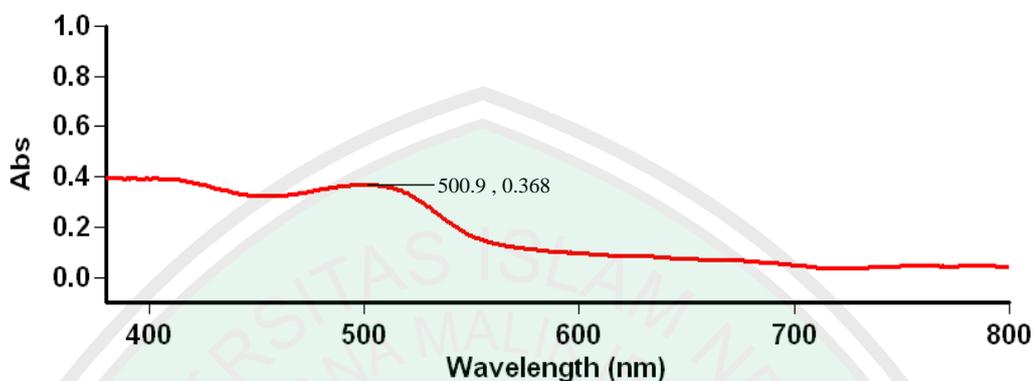
Berdasarkan hasil optimum Wulandari (2012), maka penentuan panjang gelombang maksimum senyawa kompleks [Cu(PAR)] diukur dengan rasio mol 1:1. Jika rasio mol ini disesuaikan dengan kadar Cu^{2+} 1,0 ppm berdasarkan batas atas deret warna, maka konsentrasi PAR adalah 3,0 ppm (*Lampiran 3*). Larutan yang diperoleh berwarna merah muda. Leopold (2009) menjelaskan bahwa senyawa kompleks [Cu(PAR)] terbentuk dengan ikatan kovalen koordinasi dari ligan tridentat dengan atom donor N pada gugus kromofor azo dan piridin, serta atom O pada resorcinol. Gambar 4.2 menunjukkan reaksi pembentukan senyawa kompleks [Cu(PAR)].



Gambar 4.2 Dugaan reaksi pembentukan senyawa kompleks [Cu(PAR)]

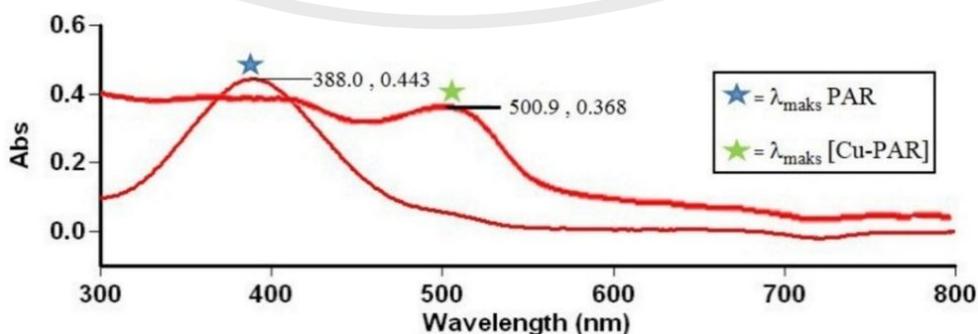
Panjang gelombang maksimum larutan [Cu(PAR)] diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada daerah *visible* yaitu 380 – 800 nm. Hasil

pengukuran panjang gelombang maksimum [Cu(PAR)] diperoleh 500,9 seperti pada Gambar 4.3. Hasil tersebut mirip dengan hasil pengukuran λ_{maks} [Cu(PAR)] yang dilakukan oleh Suwanto (2006) yaitu 509,5 nm.



Gambar 4.3 Panjang gelombang maksimum senyawa kompleks [Cu(PAR)]

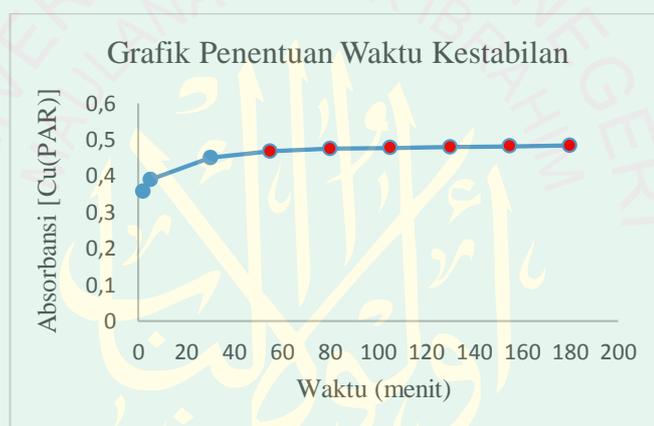
Gambar 4.4 menunjukkan adanya perubahan λ_{maks} yang cukup besar. Hal ini diduga karena telah terbentuk senyawa kompleks [Cu(PAR)]. Perubahan λ_{maks} tersebut dikarenakan reagen PAR mempunyai transisi elektron n ke π^* dan π ke π^* , sedangkan diduga senyawa kompleks yang terbentuk mempunyai transisi elektron pada orbital logam pada tingkat 2D . Hal tersebut sesuai dengan pernyataan Effendy (2010) bahwa senyawa kompleks telah membentuk medan kristal dengan transisi elektron pada orbital logam yaitu transisi $d-d$.



Gambar 4.4 Panjang gelombang maksimum PAR dan senyawa kompleks [Cu(PAR)]

4.1.3 Penentuan Waktu Kestabilan Kompleks [Cu(PAR)]

Penentuan waktu kestabilan kompleks dilakukan dengan mengamati absorbansi [Cu(PAR)] pada rentang waktu 2 – 180 menit dengan λ_{maks} 500,9 nm. Senyawa kompleks dikatakan stabil jika absorbansi kompleks pada rentang waktu 2 – 180 menit tidak mengalami perubahan absorbansi yang signifikan. Panjang gelombang maksimum digunakan karena absorbansi yang dihasilkan maksimum, sehingga dapat memperkecil kesalahan dalam pengukuran. Hasil absorbansi yang diperoleh pada tiap waktu ditunjukkan pada Gambar 4.5.



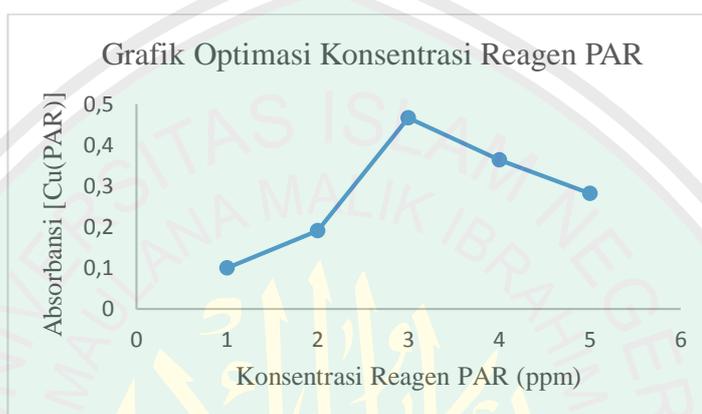
Gambar 4.5 Grafik waktu kestabilan

Gambar 4.5 menunjukkan pada menit awal absorbansi larutan rendah karena senyawa kompleks baru mulai terbentuk. Selanjutnya absorbansi meningkat pada menit ke-55 dan mulai stabil hingga menit ke 180. Sehingga dapat diduga bahwa pada rentang waktu 55 – 180 menit larutan kompleks [Cu(PAR)] stabil. Waktu tersebut merupakan waktu yang aman untuk dilakukan analisis.

4.1.4 Penentuan Konsentrasi Optimum Reagen 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR)

Penentuan konsentrasi optimum reagen PAR dilakukan untuk mengetahui konsentrasi optimum reagen untuk membentuk kompleks [Cu(PAR)] dengan Cu^{2+}

1,0 ppm karena sensor bekerja pada daerah konsentrasi Cu^{2+} 0,02 – 1,0 ppm. Pengukuran absorbansi dimulai pada menit ke-55 karena pada menit tersebut senyawa kompleks mulai stabil. Variasi konsentrasi PAR adalah 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; dan 5,0 ppm. Hasil pengukuran absorbansi larutan kompleks $[\text{Cu}(\text{PAR})]$ ditunjukkan pada Gambar 4.6.



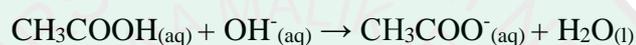
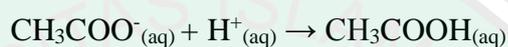
Gambar 4.6 Grafik optimasi konsentrasi reagen PAR

Berdasarkan Gambar 4.6, konsentrasi optimum reagen PAR adalah 3,0 ppm. Hal ini ditandai dengan absorbansi tertinggi untuk membentuk kompleks $[\text{Cu}(\text{PAR})]$ pada konsentrasi tersebut. Rasio mol $\text{Cu}^{2+}:\text{PAR}$ dengan konsentrasi Cu^{2+} 1,0 ppm dan konsentrasi optimum PAR 3,0 ppm adalah 1:1. Hasil tersebut sesuai dengan hasil penelitian Wulandari (2012) yaitu rasio mol $[\text{Cu}(\text{PAR})]$ adalah 1:1. Saat konsentrasi PAR diperbesar pada 4,0 dan 5,0 ppm absorbansi menurun. Hal tersebut dapat terjadi karena reagen PAR adalah ligan yang ruah, sehingga dalam jumlah berlebih akan cenderung berkumpul dengan PAR lain, dan mengganggu reaksi antara Cu^{2+} dan PAR. Oleh karena itu pembentukan kompleks $[\text{Cu}(\text{PAR})]$ menurun dan absorbansi larutan juga menurun.

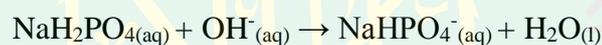
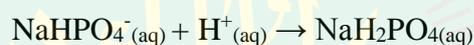
4.1.5 Penentuan pH Optimum Pembentukan Kompleks [Cu(PAR)]

Pembentukan senyawa kompleks sangat dipengaruhi pH, sehingga perlu dilakukan penentuan pH optimum. Buffer yang digunakan adalah buffer asetat dan fosfat. Buffer asetat dan fosfat memiliki asam dan basa konjugatnya sehingga larutan dapat mempertahankan pH meskipun terdapat penambahan sedikit H^+ atau OH^- . Berikut ini reaksi dari buffer asetat dan fosfat dengan penambahan asam atau basa.

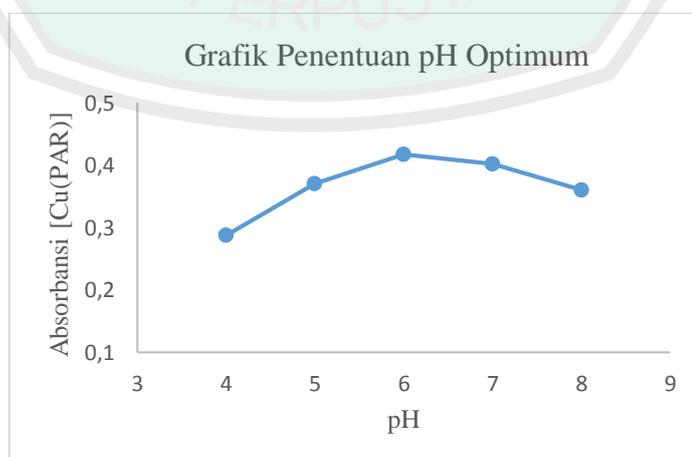
- Buffer asetat



- Buffer fosfat



Saat penambahan asam, maka terjadi pengikatan ion H^+ oleh ion CH_3COO^- dan $NaHPO_4^-$ sehingga terbentuk asam lemah yang tidak mempengaruhi perubahan pH secara signifikan. Saat penambahan basa terjadi pembentukan ion CH_3COO^- , $NaHPO_4^-$ dan air sehingga tidak mempengaruhi perubahan pH secara signifikan.



Gambar 4.7 Grafik penentuan pH optimum

Hasil penentuan pH optimum pada Gambar 4.7 menunjukkan bahwa absorbansi meningkat dari pH 4,0 hingga 6,0 kemudian absorbansi menurun pada pH 7,0 hingga 8,0. Rossi dan Tubino (2003) menyebutkan pada pH 3,0 – 5,5 ligan PAR sedang dalam bentuk netral (H_2L). Sehingga pada pH 4,0 dan 5,0 memiliki absorbansi rendah diduga karena ligan PAR tidak bermuatan sehingga PAR kurang reaktif untuk berikatan dengan Cu^{2+} . Pada $pH > 5,5$ reagen PAR bermuatan negatif sehingga diperoleh nilai absorbansi pada pH 6,0 – 8,0 tidak jauh berbeda akibat PAR lebih reaktif. Namun, pada $pH > 6,0$ yaitu pada pH 7,0 dan 8,0 terjadi penurunan absorbansi. Hal tersebut diduga karena terbentuknya endapan antara ion logam dan basa pada buffer yang jumlahnya lebih besar dibandingkan pada pH 6. Hal tersebut menyebabkan penurunan pembentukan senyawa kompleks $[Cu(PAR)]$.

Berdasarkan hasil tersebut maka pH optimum kompleks $[Cu(PAR)]$ adalah pH 6. Penelitian Wulandari (2012) menghasilkan pH optimum pembentukan kompleks $[Cu(PAR)]$ adalah pH 6,0. Hasil pH optimum digunakan untuk pengkondisian sampel dalam analisis Cu^{2+} dengan reagen PAR menggunakan spektrofotometer UV-Vis maupun sensor kimia.

4.2 Uji Selektivitas

Uji selektivitas dilakukan untuk mengetahui kemampuan reagen PAR untuk mendeteksi Cu^{2+} dengan adanya logam berat lain (Fe^{3+}). Menurut Putri (2012), ion logam Fe^{3+} banyak terdapat dalam beberapa sungai di Surabaya, selain itu menurut Pouretedal, dkk. (2009) pH optimum pembentukan $[Fe(PAR)_2]$ adalah pH 6,0. Hal tersebut dapat menyebabkan terjadi persaingan antara ion Cu^{2+} dengan Fe^{3+} pada

sampel air sungai saat diuji dengan sensor pada pH 6,0. Uji selektivitas dilakukan dengan perbandingan konsentrasi 1:1; 1:10; dan 1:100 antara Cu^{2+} dengan Fe^{3+} .

Ion logam Fe^{3+} dapat diketahui mengganggu pembentukan kompleks [Cu(PAR)] yaitu dengan cara mengukur absorbansi larutan yang berisi Cu^{2+} , Fe^{3+} , dan PAR, kemudian dibandingkan dengan absorbansi larutan [Cu(PAR)] pada λ_{maks} 500,9 nm. Hasil data absorbansi uji selektivitas dapat dilihat pada Tabel 4.1.

Tabel 4.1 Data absorbansi uji selektivitas

No.	Konsentrasi Cu^{2+} (ppm)	Konsentrasi Fe^{3+} (ppm)	Absorbansi
1.	1,0	0	0,2814
2.	1,0	1,0	0,1582
3.	1,0	10	0,1528
4.	1,0	100	0,1197

Hasil absorbansi pada Tabel 4.1 menunjukkan bahwa pada perbandingan konsentrasi $\text{Cu}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ 1:1, telah mengalami penurunan. Hal ini berarti pada perbandingan tersebut, Fe^{3+} mengganggu pembentukan kompleks [Cu(PAR)]. Hal tersebut dapat terjadi karena Fe^{3+} 1 ppm bereaksi dengan PAR membentuk larutan [$\text{Fe}(\text{PAR})_2$], sehingga menurunkan intensitas terbentuknya senyawa [Cu(PAR)]. Fe^{3+} mengganggu pada perbandingan 1:1 ditunjukkan pada hasil perhitungan selektivitas yaitu sebesar 43,78 %. Menurut Wulandari (2012), perhitungan selektivitas lebih dari 3 % menunjukkan interferen mengganggu.

Penambahan Fe^{3+} dapat menurunkan intensitas pembentukan kompleks [Cu(PAR)] dikarenakan PAR lebih cenderung berikatan dengan Fe^{3+} . Hal ini dapat diketahui berdasarkan nilai konstanta kestabilan kompleks [$\text{Fe}(\text{PAR})_2$] > [Cu(PAR)] yaitu $4,17 \times 10^{24}$ (Ghasemi dkk., 2007) > $6,31 \times 10^{14}$ (Rossi dan Tubino, 2003). Pembentukan kompleks [$\text{Fe}(\text{PAR})_2$] yang lebih dominan menyebabkan

penurunan absorbansi karena $\lambda_{\text{maks}} [\text{Fe}(\text{PAR})_2]$ adalah 412,0 nm dan larutan diukur pada $\lambda_{\text{maks}} [\text{Cu}(\text{PAR})]$ (500,9 nm).

4.2.1 Penentuan Konsentrasi Optimum NaOH sebagai Pengendap Fe^{3+}

Berdasarkan hasil pada uji selektivitas dapat diketahui bahwa Fe^{3+} mengganggu pembentukan kompleks $[\text{Cu}(\text{PAR})]$. Oleh karena itu perlu dilakukan perlakuan untuk mengurangi Fe^{3+} . Zumdahl dan Donald (2013) menyebutkan nilai K_{sp} dari $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dan $\text{Cu}(\text{OH})_2$ yaitu $3,8 \times 10^{-38}$ dan $1,6 \times 10^{-19}$. Berdasarkan nilai K_{sp} tersebut maka dapat diketahui bahwa Fe^{3+} lebih cepat diendapkan oleh basa hidroksi dibandingkan Cu^{2+} karena $K_{\text{sp}} \text{Fe}(\text{OH})_3 < \text{Cu}(\text{OH})_2$. Oleh karena itu digunakan basa NaOH untuk mengendapkan Fe^{3+} .

Optimasi konsentrasi NaOH dilakukan untuk mengetahui konsentrasi NaOH terbaik yang dapat mengendapkan Fe^{3+} tetapi tidak mengendapkan Cu^{2+} . Variasi konsentrasi NaOH adalah 0,005; 0,01; dan 0,1 M yang ditambahkan pada larutan Cu^{2+} - Fe^{3+} . Hasil perlakuan tersebut adalah larutan tidak berwarna dan tidak terlihat adanya endapan. Svehla (1985) menjelaskan bahwa penambahan basa NaOH dapat mengendapkan logam. Sehingga dilakukan penyaringan untuk memisahkan endapan logam dengan filtrat. Reagen PAR ditambahkan pada filtrat hasil penyaringan. Hasil pengukuran absorbansi larutan ditunjukkan pada Tabel 4.2.

Tabel 4.2 Penentuan konsentrasi optimum NaOH untuk larutan yang berisi Cu^{2+} , Fe^{3+} , dan PAR

No.	Konsentrasi NaOH (M)	Absorbansi
1.	0	0,0839
2.	0,005	0,1348
3.	0,01	0,1034
4.	0,1	0,0925

Hasil konsentrasi optimum NaOH adalah 0,005 M dengan absorbansi 0,1348. Hal ini dikarenakan dengan konsentrasi NaOH 0,005 M dihasilkan absorbansi larutan yang mendekati absorbansi [Cu(PAR)] yaitu 0,1458. Berdasarkan warna yang terbentuk dan nilai absorbansi yang diperoleh menunjukkan bahwa Fe^{3+} telah diendapkan sehingga PAR hanya bereaksi dengan Cu^{2+} . Hasil tersebut juga menunjukkan bahwa semakin besar konsentrasi NaOH maka absorbansi larutan akan semakin menurun. Hal ini disebabkan oleh NaOH berlebih mengendapkan ion logam baik Fe^{3+} maupun Cu^{2+} .

4.3 Pembuatan Sensor Kimia

Preparasi sol gel dimaksudkan untuk membuat lapisan aktif sensor dengan adanya reagen di dalamnya. Campuran dalam pembuatan sol gel ini adalah akuademin, TEOS, reagen PAR, dan HCl 0,03 M. Akuademin berfungsi untuk menghidrolisis senyawa alkoksida TEOS. Konsentrasi reagen PAR yang digunakan adalah 3,0 ppm dengan pelarut metanol. Menurut Milea (2011) alkohol digunakan dalam proses sol gel agar TEOS dan air dapat homogen. HCl digunakan sebagai katalis. Reaksi hidrolisis melibatkan air dan dibantu oleh katalis asam untuk memutuskan ikatan pada TEOS hingga terbentuk sol berupa silanol. Selanjutnya antara silanol dengan silanol atau silanol dengan TEOS membentuk siloksan.

Pencampuran akuademin, TEOS, reagen, dan HCl dilakukan dengan mengaduk menggunakan *stirrer* selama 24 jam agar campuran homogen. Hasil yang diperoleh adalah larutan homogen dan kental atau terbentuk gel. Larutan dilapiskan di atas kertas *whatman* dan didiamkan selama 24 jam dalam kondisi tertutup untuk proses pengeringan. Menurut Fernandez (2011) pengeringan pada suhu ruang menghasilkan *xerogel*.

Kertas yang telah dilapisi reagen menjadi *interface* dari sensor yang dapat mengindikasikan analit ion Cu^{2+} . Kertas sensor ditempelkan di atas kertas foto pada bagian ujung (*Lampiran 8.*). Sensor yang dihasilkan mengalami keretakan setelah menjadi kering. Menurut Gawel, dkk. (2010), dinding pori dari lapisan gel dapat mengalami keretakan setelah terjadi penguapan pelarut. Pelarut yang menguap menyebabkan pori-pori lapisan menyusut dan menjadi rapat sehingga dapat mengalami keretakan.

4.4 Uji Interaksi dengan Metode Spektrofotometer FT-IR

Analisis FT-IR reagen PAR, kertas *whatman*, dan kertas sensor (reagen PAR dilapiskan pada kertas *whatman*) masing-masing dilakukan menggunakan pelet KBr pada bilangan gelombang $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. Analisis ini dilakukan untuk mengetahui interaksi yang terjadi antara reagen PAR dengan kertas *whatman*. Berdasarkan hasil spektra reagen PAR pada Gambar 4.8, gugus fungsi yang ada ditunjukkan pada Tabel 4.3 berikut.

Tabel 4.3 Gugus fungsi PAR

Bilangan Gelombang (cm^{-1})		Gugus Fungsi
Hasil Penelitian	Socrates (2007)	
3444,153	3575 – 3125	–OH <i>stretching</i>
1629,417	1635 – 1600	–OH <i>bending</i>
1547,034	1575 – 1570	Azo (N=N)
1476,438	1480 – 1435	CH_2
1310,572	1384	Ikatan C–N
1189,024 dan 1122,699	~1100	C–O alkohol sekunder
780,565	790 – 750	subtituen gugus benzen tri-1,2,4

Hasil spektra reagen PAR pada Tabel 4.3 menunjukkan gugus –OH pada $3444,153 \text{ cm}^{-1}$, gugus –OH pada $1629,417 \text{ cm}^{-1}$, gugus azo (N=N) pada $1547,034 \text{ cm}^{-1}$, gugus CH_2 pada $1476,438 \text{ cm}^{-1}$, ikatan C–N pada $1310,572 \text{ cm}^{-1}$, ikatan C–O

alkohol sekunder pada 1189,024 dan 1122,699 cm^{-1} , serta pada daerah sidik jari yaitu pada 780,565 cm^{-1} menunjukkan substituen gugus benzen tri-1,2,4. Berdasarkan hasil spektra reagen PAR pada Gambar 4.8, gugus fungsi yang ada ditunjukkan pada Tabel 4.4 berikut.

Tabel 4.4 Gugus fungsi kertas *whatman* (selulosa)

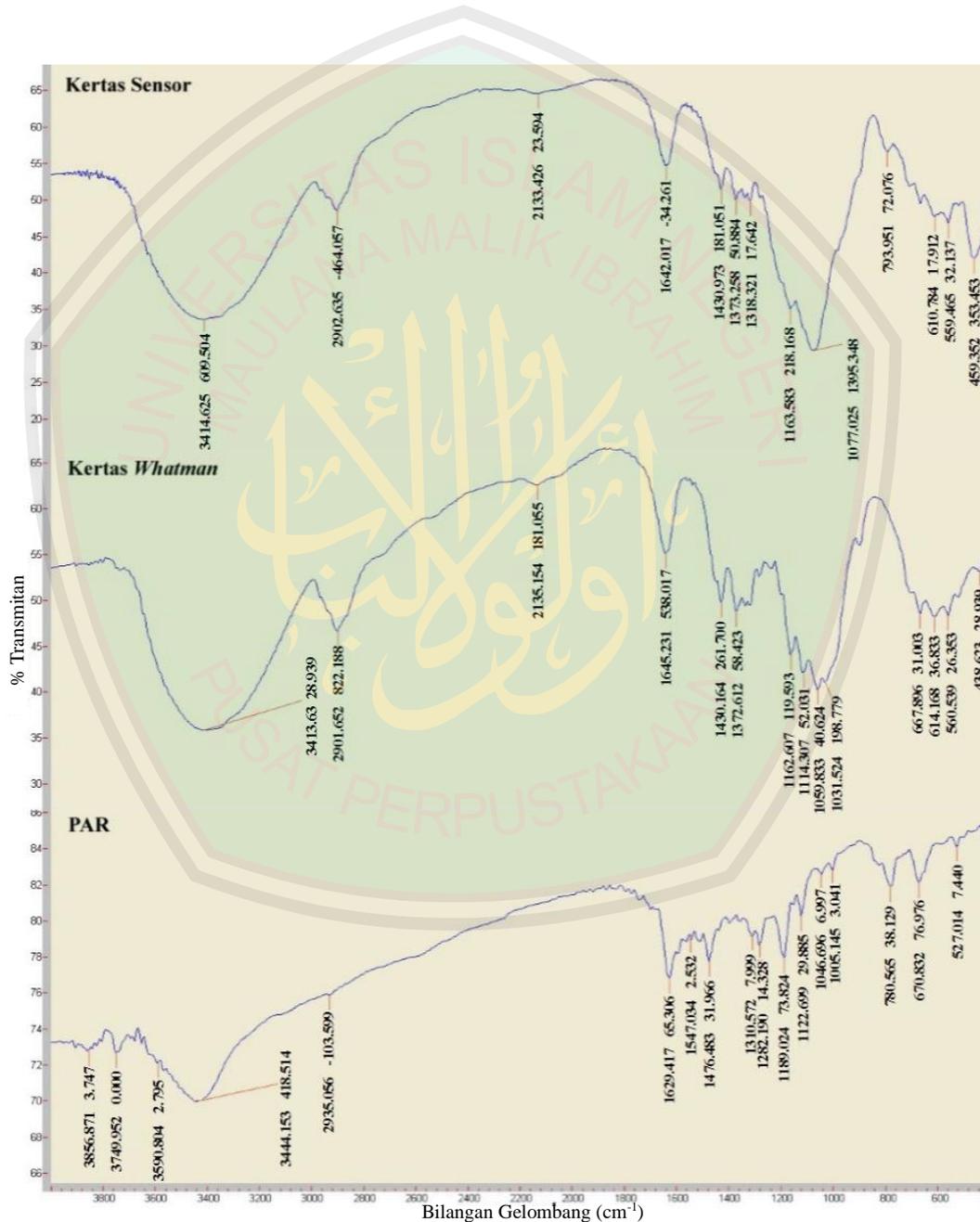
Bilangan Gelombang (cm^{-1})		Gugus Fungsi
Hasil Penelitian	Socrates (2007)	
3413,630	3575 – 3125	–OH <i>stretching</i>
2901,652	3000 – 2850	C–H ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{–H}$)
1645,231	1635 – 1600	–OH <i>bending</i>
1430,164	1480 – 1435	CH_2
1372,612	~ 1375	CH
1162,607 dan 1114,307	~1100	C–O alkohol sekunder

Hasil spektra kertas *whatman* berbahan selulosa pada Tabel 4.4 menunjukkan gugus –OH pada 3413,63 cm^{-1} , gugus C–H ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{–H}$) pada 2901,652 cm^{-1} , gugus –OH pada 1645,231 cm^{-1} , gugus CH_2 pada 1430,164 cm^{-1} , CH pada 1372,612 cm^{-1} , serta pada daerah ~1100 menunjukkan ikatan C–O alkohol sekunder yaitu pada 1162,607 dan 1114,307 cm^{-1} . Berdasarkan hasil spektra reagen PAR pada Gambar 4.8, gugus fungsi yang ada ditunjukkan pada Tabel 4.5 berikut.

Tabel 4.5 Gugus fungsi sensor

Bilangan Gelombang (cm^{-1})		Gugus Fungsi
Hasil Penelitian	Socrates (2007)	
3413,625	3575 – 3125	–OH <i>stretching</i>
2902,635	3000 – 2850	C–H ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{H}$)
1642,017	1635 – 1600	–OH <i>bending</i>
1430,973	1480 – 1435	CH_2
1373,258	~ 1375	CH
1318,321	1384	Ikatan C–N
1163,583	~1100	C–O alkohol sekunder
793,951	790 – 750	substituen gugus benzen tri-1,2,4

Hasil spektra sensor pada Tabel 4.5 menunjukkan gugus –OH pada 3413,625 cm^{-1} , gugus C–H ($\text{C}_{\text{sp}}^3\text{H}$) pada 2902,635 cm^{-1} , gugus –OH pada 1642,017 cm^{-1} , CH_2 pada 1430,973 cm^{-1} , CH pada 1373,258 cm^{-1} , ikatan C–N pada 1318,321 cm^{-1} , ikatan C–O alkohol sekunder pada 1163,583 cm^{-1} , serta pada daerah sidik jari pada 793,951 cm^{-1} menunjukkan substituen gugus benzen tri-1,2,4.



Gambar 4.8 Spektra FT-IR reagen PAR, kertas *whatman*, dan kertas sensor

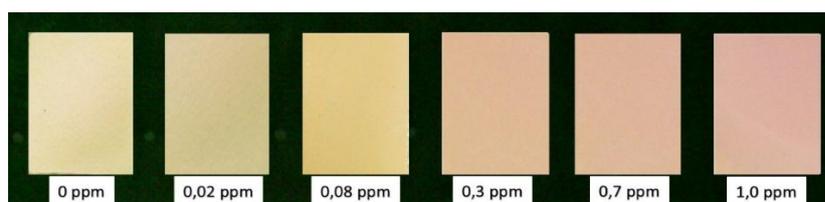
Hasil spektra menunjukkan bahwa interaksi yang terjadi antara PAR dan kertas *whatman* adalah interaksi fisik atau tidak terjadi ikatan kimia. Hal tersebut dikarenakan tidak terdapat puncak baru pada spektra FT-IR milik sensor. Sehingga kertas *whatman* dapat digunakan sebagai material pendukung pembuatan sensor karena tidak bereaksi kimia dengan PAR.

4.5 Waktu Respon

Waktu respon ditentukan untuk mengetahui waktu pertama kali sensor mengalami perubahan warna. Hasil yang diperoleh yaitu warna pertama kali muncul setelah 32 detik. Menurut Hulanicki, dkk. (1991), semakin cepat waktu respon sensor maka semakin baik sensor. Oleh karena itu dapat disimpulkan bahwa waktu respon sensor Cu^{2+} adalah baik karena hanya 32 detik.

4.6 Pembuatan Deret Intensitas Warna Terhadap Berbagai Konsentrasi

Deret intensitas warna dibuat untuk digunakan sebagai pembanding terhadap analisis Cu^{2+} pada sampel. Warna yang tertera dalam deret intensitas warna adalah hasil uji sensor stik terhadap larutan Cu^{2+} dengan konsentrasi 0; 0,02; 0,08; 0,3; 0,7; dan 1,0 ppm. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa semakin besar konsentrasi Cu^{2+} maka semakin pekat warna yang dihasilkan. Deret intensitas warna ditunjukkan pada Gambar 4.9.



Gambar 4.9 Deret intensitas warna [Cu(PAR)]

4.7 Uji Kinerja Sensor terhadap Sampel Air Sungai

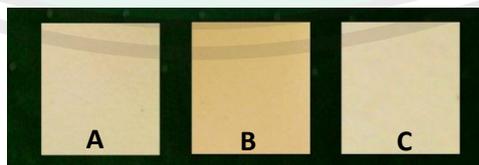
Uji kinerja sensor dimaksudkan untuk mengetahui kemampuan sensor yang telah dibuat untuk mendeteksi ion logam Cu^{2+} dalam sampel air sungai. Hasil yang diperoleh berdasarkan sensor dibandingkan dengan hasil yang diperoleh dari analisis menggunakan Spektroskopi Serapan Atom (SSA).

4.7.1 Preparasi Sampel Air Sungai

Sampel air sungai yang dipilih adalah sungai di Surabaya, yaitu Sungai Jagir, Sungai Mas, dan Sungai Surabaya. Sampel air sungai diambil dan disaring hingga 100 mL. Kemudian dilarutkan ion-ion logam dengan menggunakan HNO_3 8 M hingga pH 2,0.

4.7.2 Uji dengan Sensor Cu^{2+} Bentuk Stik

Ketiga sampel air sungai yang telah dipreparasi kemudian dipipet dan ditambahkan larutan buffer fosfat pH 6 untuk mengkondisikan dan mempertahankan pH 6 pada sampel. Sampel diberi NaOH untuk mengendapkan logam interferen yaitu ditujukan pada ion logam Fe^{3+} dan setelah diaduk dilakukan penyaringan. Filtrat diuji dengan menggunakan sensor stik dan diperoleh hasil seperti pada Gambar 4.10.



Gambar 4.10 Hasil uji sampel dengan sensor (A= Sungai Jagir, B= Sungai Mas, C= Sungai Surabaya)

Hasil pada Gambar 4.10 jika dibandingkan dengan deret intensitas warna sensor menunjukkan bahwa sampel air Sungai Surabaya dan Sungai Jagir terkandung antara 0 – 0,02 ppm Cu^{2+} . Hasil untuk Sungai Mas yaitu 0,08 ppm.

Berdasarkan hasil tersebut dapat diketahui bahwa kandungan Cu^{2+} dalam Sungai Surabaya dan Sungai Jagir tidak melebihi ambang batas, sedangkan di Sungai Mas melebihi ambang batas yaitu $> 0,02$ ppm.

Hasil analisis sampel menggunakan sensor kimia stik Cu^{2+} tidak mudah untuk ditentukan. Hal tersebut dikarenakan warna yang terdapat pada deret intensitas warna mirip antara satu konsentrasi dengan konsentrasi yang lain. Warna yang tidak jelas perbedaannya dapat dikarenakan kompleks $[\text{Cu}(\text{PAR})]$ menghasilkan warna yang tidak berbeda signifikan pada daerah konsentrasi Cu^{2+} yang rendah.

4.7.3 Uji Perbandingan dengan Spektroskopi Serapan Atom (SSA)

Hasil analisa kadar Cu^{2+} untuk ketiga sampel yaitu air Sungai Surabaya, Sungai Mas, dan Sungai Jagir ditunjukkan pada Tabel 4.6.

Tabel 4.6 Konsentrasi Cu^{2+} pada sampel berdasarkan hasil analisis SSA dan sensor

No.	Sampel Air	Kadar Cu^{2+} dengan SSA (ppm)	Kadar Cu^{2+} dengan Sensor (ppm)
1.	Sungai Surabaya	0,007	0 – 0,02
2.	Sungai Mas	0,070	0,08
3.	Sungai Jagir	0,012	0 – 0,02

Jika hasil analisa dengan SSA dibandingkan dengan hasil menggunakan sensor kimia maka hasilnya sesuai. Hasil ini menunjukkan bahwa sensor kimia telah selektif terhadap Cu^{2+} setelah dilakukan preparasi untuk mengurangi pengganggu seperti Fe^{3+} . Sensor Cu^{2+} dapat mendeteksi kandungan Cu^{2+} pada sampel air sungai secara semikuantitatif.

4.8 Sensor Kimia untuk Mendeteksi Cu^{2+} pada Air Sungai dalam Perspektif Islam

Berdasarkan hasil penelitian ini, sensor kimia yang dibuat dengan metode sol gel dapat digunakan untuk mendeteksi Cu^{2+} pada sampel air sungai. Ketika sensor

stik diujikan pada sampel sensor kimia mengalami perubahan warna dari kuning menjadi jingga – merah muda. Hasil yang didapatkan adalah kadar Cu^{2+} pada sampel Sungai Mas yang melebihi ambang batas.

Penelitian pembuatan sensor kimia bentuk stik untuk analisis Cu^{2+} dalam air sungai merupakan salah satu wujud menjaga alam, yaitu dengan mengontrol kondisi air sungai secara kimiawi. Abdullah (2010) menafsirkan konsep manusia sebagai *khalifah* dalam al Quran surat Fathir (35): 39, bahwa manusia sebagai *khalifatullah fi al 'ardh* memiliki kewajiban untuk menjaga, melindungi, mengelola, dan memanfaatkan alam secara lestari untuk kemaslahatan makhluk hidup bersama. Salah satu bentuk menjaga dan melindungi air sungai yang telah banyak dimanfaatkan manusia adalah mengontrol kondisi air secara rutin.

هُوَ الَّذِي جَعَلَكُمْ خَلَائِفَ فِي الْأَرْضِ فَمَنْ كَفَرَ فَعَلَيْهِ كُفْرُهُ وَلَا يَزِيدُ الْكَافِرِينَ كُفْرُهُمْ
عِنْدَ رَبِّهِمْ إِلَّا مَقْتًا وَلَا يَزِيدُ الْكَافِرِينَ كُفْرُهُمْ إِلَّا خَسَارًا ﴿٣٩﴾

Dialah yang menjadikan kamu khalifah-khalifah di muka bumi. Barangsiapa yang kafir, maka (akibat) kekafirannya menimpa dirinya sendiri. Dan kekafiran orang-orang yang kafir itu tidak lain hanyalah akan menambah kemurkaan pada sisi Tuhannya dan kekafiran orang-orang yang kafir itu tidak lain hanyalah akan menambah kerugian mereka belaka.

Sebagai umat Islam telah diperintahkan untuk memikirkan ciptaan Allah baik yang berada di bumi, langit, maupun berada di antara keduanya. Penelitian pembuatan sensor ini salah satu cara menjaga ciptaan Allah seperti air sungai, mengingat telah banyak pencemaran air sungai maka perlu dikontrol lebih rutin. Hal tersebut dijelaskan dalam al Quran surat ali Imran (3): 190 – 191,

إِنَّ فِي خَلْقِ السَّمَوَاتِ وَالْأَرْضِ وَاخْتِلَافِ اللَّيْلِ وَالنَّهَارِ لَآيَاتٍ لِّأُولِي الْأَلْبَابِ ﴿١٦٠﴾ الَّذِينَ يَذْكُرُونَ اللَّهَ قِيَمًا وَقُعُودًا وَعَلَىٰ جُنُوبِهِمْ وَيَتَفَكَّرُونَ فِي خَلْقِ السَّمَوَاتِ وَالْأَرْضِ رَبَّنَا مَا خَلَقْتَ هَذَا بَطِيلًا سُبْحَانَكَ فَقِنَا عَذَابَ النَّارِ ﴿١٦١﴾

Sesungguhnya dalam penciptaan langit dan bumi, dan silih bergantinya malam dan siang terdapat tanda-tanda bagi orang-orang yang berakal, (yaitu) orang-orang yang mengingat Allah sambil berdiri atau duduk atau dalam keadan berbaring dan mereka memikirkan tentang penciptaan langit dan bumi (seraya berkata): "Ya Tuhan kami, tiadalah Engkau menciptakan ini dengan sia-sia, Maha Suci Engkau, maka peliharalah kami dari siksa neraka.

Air sungai merupakan salah satu ciptaan Allah yang perlu diperhatikan karena manfaatnya sebagai sumber air bagi kehidupan makhluk hidup. Allah telah menegaskan tentang kebutuhan makhluk hidup terhadap air dalam al Quran surat Fushilat (41): 39,

وَمِنْ آيَاتِهِ ۚ أَنْ تَرَى الْأَرْضَ خَاشِعَةً فَإِذَا أَنْزَلْنَا عَلَيْهَا الْمَاءَ اهْتَزَّتْ وَرَبَتْ ۚ إِنَّ الَّذِي أَحْيَاهَا لَمُحْيٍ الْمَوْتَىٰ إِنَّهُ عَلَىٰ كُلِّ شَيْءٍ قَدِيرٌ ﴿٣٩﴾

Dan di antara tanda-tanda-Nya (Ialah) bahwa kau lihat bumi kering dan gersang, maka apabila Kami turunkan air di atasnya, niscaya ia bergerak dan subur. Sesungguhnya Tuhan Yang menghidupkannya, Pastilah dapat menghidupkan yang mati. Sesungguhnya Dia Maha Kuasa atas segala sesuatu.

BAB V KESIMPULAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, maka dapat disimpulkan bahwa:

1. Kompleks [Cu(PAR)] stabil pada 55 – 180 menit, konsentrasi optimum reagen PAR dan pH optimum pembentukan kompleks adalah 3,0 ppm dan pH 6.
2. Fe^{3+} mengganggu pembentukan kompleks [Cu(PAR)] mulai perbandingan 1:1, sehingga dilakukan preparasi menggunakan NaOH 0,005 M agar sensor lebih selektif dan waktu respon sensor adalah 32 detik.
3. Sensor kimia Cu^{2+} dengan reagen PAR dapat digunakan untuk analisis Cu^{2+} dalam air sungai secara semikuantitatif dengan preparasi.

5.2 Saran

1. Pengendapan Fe^{3+} dengan NaOH belum maksimal karena Cu^{2+} juga ikut mengendap, sehingga perlu dilakukan optimasi NaOH untuk mendapatkan hasil yang lebih baik.
2. Perlu dilakukan upaya untuk menjaga kondisi sensor agar tidak mudah rusak, seperti mengganti pelarut PAR yang tidak volatil atau mengganti kertas *whatman* dengan ukuran pori-pori lebih besar.
3. Perlu dilakukan validasi metode sensor seperti presisi, *limit of detection*, sensitivitas, dan waktu pakai sensor.
4. Optimasi senyawa kompleks perlu dilakukan dengan penambahan reagen PAR dalam blanko agar hasil absorbansi lebih akurat.
5. Perlu penggantian reagen yang lebih sensitif dan selektif terhadap Cu^{2+} pada konsentrasi rendah dengan absopktivitas molar lebih dari $1,424 \times 10^4 \text{ L/mol.cm}$.

DAFTAR PUSTAKA

- Abdullah, M. 2010. *Al Quran & Konversi Lingkungan Argumen Konservasi Lingkungan sebagai Tujuan Tertinggi Syari'ah*. Jakarta: Dian Rakyat.
- Banerjee, S. 2009. Acute Copper Toxicity in Garole Sheep – A Case Study. *World Applied Sciences Journal*. Volume 7, Nomor 12: 1547 – 1551.
- Birry, dan Hilda. 2012. *Bahan Beracun Lepas Kendali, Sebuah Potret Pencemaran Bahan Kimia Berbahaya dan Beracun di Badan Sungai Serta Beberapa Titik Pembuangan Industri Tak Bertuan, Studi Kasus Sungai Citarum*. Bandung: Walhi.
- Brinker, C.J., dan George W.S. 1990. *SOL-GEL SCIENCE: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. San Diego: ACADEMIC PRESS, INC.
- Buckley, A.M., dan Greenblatt, M. 1994. Sol-Gel Preparation of Silica Gels. *J. Chem. Ed.* Volume 7, Nomor 71: 599.
- Chakravarty, S., dan Rajendra K.M. 1992. Extraction-Spectrophotometric Determination of with N-Hydroxy-N,N'-diphenylbenzamidine and 4-(2-Pyridylazo)resorcinol Cadmium. *Analytical Sciences*. Volume 8: 609 – 612.
- Ebrahim, Naji, R.M. Kershi, B.N. Saif, dan Luca R. 2013. Physico-Chemical Analysis of Drinking Water from Maoh (Zafar) Village, Yemen. *World Applied Sciences Journal*. Volume 26, Nomor 2: 244 – 247.
- Effendy, G. 2007. *Kimia Koordinasi Jilid 1*. Malang: Bayumedia Publishing.
- Effendy, G. 2010. *Spektroskopi UV/Vis Senyawa Koordinasi*. Malang: UM Press.
- Fernandez, B.R. 2011. Sintesis Nanopartikel. *Makalah Universitas Andalas Padang*.
- Fitriyah, A.W., Yudhi U., dan Irma K.K. 2012. Analisis Kandungan Tembaga (Cu) dalam Air dan Sedimen di Sungai Surabaya. *Jurnal Kimia UM Malang*.
- Gandjar, I.G., dan Abdul, R. 2007. *Kimia Farmasi Analisis*. Yogyakarta: UGM-Press.
- Gawel, B., Kamila G., dan Gisle O. 2010. Sol-Gel Synthesis of Non-Silica Monolithic Materials. *Materials*. Volume 3, Hlm. 2815 – 2833.
- Ghasemi, J., H. Peyman, dan M. Meloun. 2007. Study of Complex Formation between 4-(2-Pyridylazo) Resorcinol and Al^{3+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , and Cd^{2+} Ions in an Aqueous Solution at 0.1 M Ionic Strength. *Journal of Chemical and Engineering Data*. Volume 52, Nomor 4, Hlm. 1171 – 1178.

- Hoshino, H., dan Takao Y. 1985. Solubility and Synergistic Extraction Equilibria for [4-(2-Pyridylazo)resorcinol] Nickel (II) Complexes. *Bulletine Chemical Society Japan*. Volume 58, Nomor 3, Hlm. 1037 – 1040.
- Hulanicki, A., Stanislaw G., dan Folke I. 1991. Chemical Sensors Definitions and Classification. *Pure & Appl. Chem*. Volume 63, Nomor 9, Hlm. 1247 – 1250.
- Jonnata, M., Katzir A., dan Mizaikoff B. 2002. Sol-gel Coated Mid-Infrared Fiber-Optic Sensors. *Georgia Institute of Technology*. Volume 57, Nomor 7.
- Kuswandi, B. 2010. *Sensor Kimia Teori, Praktek, dan Aplikasi*. Jember: Jember University Press.
- Lalena, J.N., David A.C, Everett E.C., dan Nancy F.D. 2008. *Inorganic Materials Synthesis and Fabrication*. Canada: WILEY-INTERSCIENCE.
- Leopold, N., Laszlo S., Adrian P., Mihaela A., Loredana F.L., Vasile C., dan Onuc C. 2009. Raman spectroscopic and DFT theoretical study of 4-(2-pyridylazo)resorcinol and its complexes with zinc(II) and copper(II). *Journal of Molecular Structure*. Volume 919, Hlm. 94 – 99.
- Marczenko, Z. dan Maria. 2000. Separation, Preconcentration and Spectrophotometry in Inorganic Analysis. *Analytical Spectroscopy Library*. Volume 10.
- Milea, C.A., C. Bogatu, dan A. Duta. 2011. The Influence of Parameters in Silica Sol-Gel Process. *Transilvania*. Volume 4, Nomor 1: 59-66.
- Okumura, M., Takahiro A., Kaouru F., dan Yasushi S. 2002. A Simple and Rapid *in situ* Preconcentration Method Using Solid-Phase Extraction for the Determination of Dissolved Manganese in Brackish Lake Water Samples. *Analytical Sciences*. Volume 18, Hlm. 1093 – 1097.
- [PP] Peraturan Pemerintah. 2001. *Pengelolaan Kualitas Air dan Pengendalian Pencemaran Air dan Pengendalian Pencemaran Air Nomor 82*.
- Poedjiadi, A., dan Titin, S. 2006. *Dasar-Dasar Biokimia*. Jakarta: UI-Press.
- Pouretedal, H.R., Parisa S., Mohammad H.K., dan Abolfazl S. 2009. Simultaneous Determination of Cobalt and Iron Using Firstderivative Spectrophotometric and H-Point Standard Addition Methods in Micellar Media. *Chemistry*. Volume 18, Nomor 3, Hlm. 22 – 35.
- Prabowo, I.E., Ganden S., dan Yanuardi R. 2013. Sensor Kimia Bentuk Stik Menggunakan Reagen Zn(CNS)₂ untuk Mendeteksi Rhodamin B dalam Sampel Makanan. *Skripsi*. Surabaya: Departemen Kimia Fsaintek UNAIR.

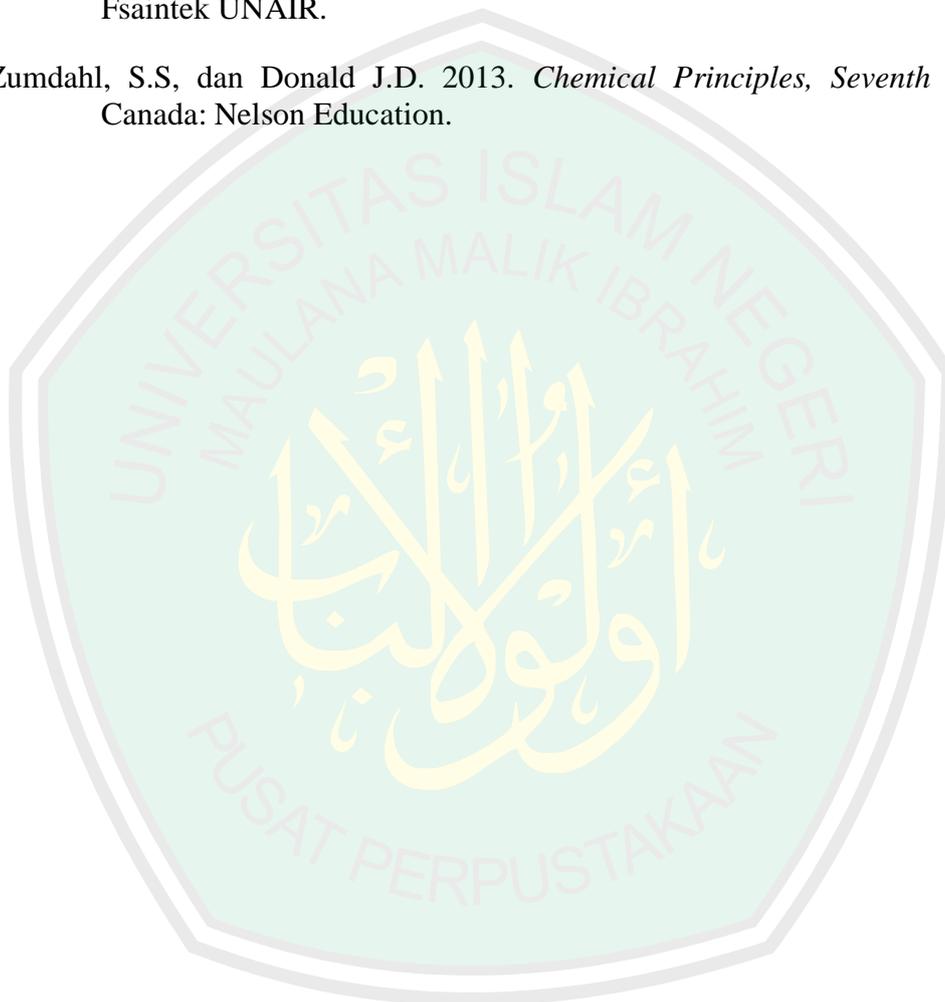
- Pramushinta, K.A.I., Ganden S., dan Yanuardi R. 2011. Sensor Kimia untuk Mendeteksi Merkuri dalam Kosmetik menggunakan PAR 4-(2-pyridylazo resorcinol). Skripsi. Surabaya: Departemen Kimia Fsaintek UNAIR.
- Putri, A.D.N., Yudhi U., dan Irma K.K. 2012. Analisis Kandungan Besi di Badan Air dan Sedimen Sungai Surabaya. *Jurnal Kimia UM Malang*.
- Rahmatulloh, A. 2011. Sensor Kimia Untuk Mendeteksi Kromium (VI) dalam Air Limbah Elektroplating Menggunakan Reagen *Diphenylcarbazide*. Skripsi. Surabaya: Departemen Kimia Fsaintek UNAIR.
- Rahmayani, F. 2009. Analisa Kadar Besi (Fe) dan Tembaga (Cu) dalam Air Zamzam secara Spektrofotometri Serapan Atom (SSA). *Karya Ilmiah*. Medan: FMIPA USU.
- Ramadan, A.A., Hasna M., dan Alrajeh A.K. 2009. Spectrophotometric of Copper (II) with 4-(2-Pyridylazo)-resorcinol Disodium in Pharmaceuticals. *Asian Journal of Chemistry*.
- Rossi, A.V., dan Tubino M. 2003. About the kinetics and mechanism of the reactions of 4-(2-pyridylazo)-resorcinol, with Zn^{2+} , Cu^{2+} and $Zn^{2+}+Cu^{2+}$ equimolar mixtures, in aqueous solutions. *Eclética Química*. Volume 28, Nomor 1.
- Shi, Y., Xiao-qin L., Pheng S., dan Xue-yao Z. 2009. Characterization of Zinc-Binding Properties of a Novel Imidase from *Pseudomonas Putida* YZ-26. *Archives of Biochemistry and Biophysics*. Volume 494, Hlm. 1 – 6.
- Socrates, G. 2007. *Infrared Characteristic Group Frequencies*. New York: John Willey and Sons.
- Soemirat, J. 2003. *Toksikologi Lingkungan*. Yogyakarta: Gajah Mada University Press.
- Sunardi. 2006. *116 Unsur Kimia*. Bandung: Yrama Widya.
- Susanto, D. 2009. Optimization of Iron Analyses Using ESI-MS: Detection of Iron Oxide in Pharmaceuticals. *Thesis Concordia University Canada*.
- Suwanto, S. 2006. Studi Kinerja Optoda dari Oktitrietoksisilan dan Aminopropiltrimetoksisilan dengan Kromoionofor 4-(2-Piridilazo)Resorcinol untuk Sensor Optik Ion Logam Cu(II) dan Cd(II). Skripsi. Surakarta: FMIPA Universitas Sebelas Maret. *MAKARA SAINS*.
- Svehla, G. 1985. *Buku Teks Analisis Anorganik Kualitatif Makro dan Semimikro Edisi ke 5*. Jakarta: PT. Kalman Media Pusaka.
- Taftazani, A., Sumining, dan Muzakky. 2003. Evaluasi Sebaran Logam Hg, Cd, Cr dan Co dalam Cuplikan Air, Sedimen dan Eceng Gondok di Lokasi

Perairan Surabaya III. *Prosiding Pertemuan dan Presentasi Ilmiah Penelitian Dasar Ilmu Pengetahuan dan Teknologi Nuklir P3TM-BATAN.*

Widodo, S. 2010. Teknologi Sol Gel pada Pembuatan Nano Kristalin Metal Oksida untuk Aplikasi Sensor Gas. *Seminar Rekayasa Kimia dan Proses.*

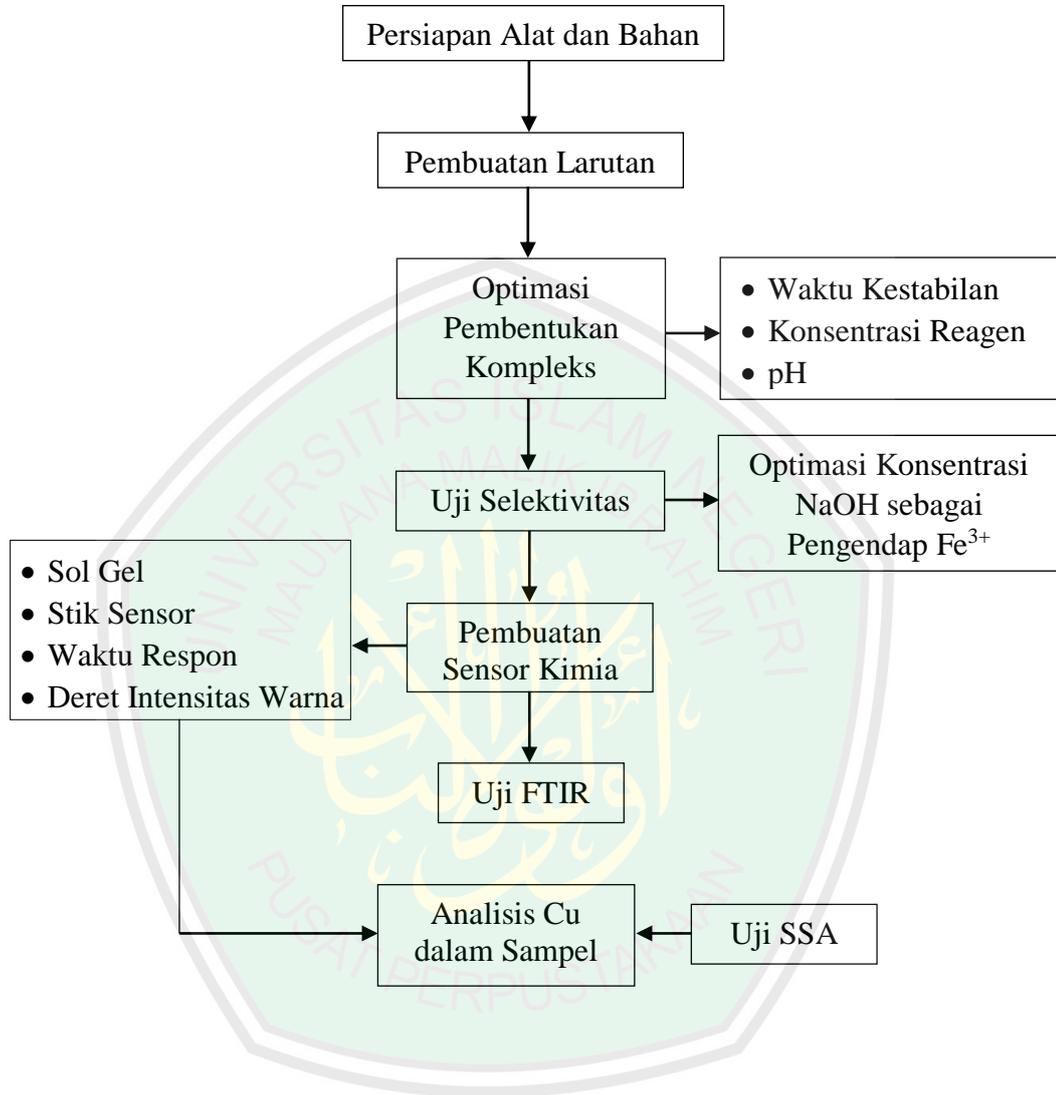
Wulandari, D.R. 2012. Pembuatan Sensor Kimia Untuk Analisis Cu(II) dalam Air Limbah Industri Kertas dengan Teknik Spot Test Menggunakan Reagen 4-(2-Pyridylazo)resorcinol (PAR). *Skripsi.* Surabaya: Departemen Kimia Fsaintek UNAIR.

Zumdahl, S.S, dan Donald J.D. 2013. *Chemical Principles, Seventh Edition.* Canada: Nelson Education.



LAMPIRAN

Lampiran 1. Skema Penelitian



Lampiran 2. Diagram Alir

L.2.1 Analisis Reagen

1.1 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum Reagen PAR

PAR 3 ppm

- dipipet 5,0 mL ke tabung reaksi
- digunakan blanko metanol 5,0 mL
- diukur panjang gelombang maksimum dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 300 – 800 nm

$\lambda_{\text{maks}} = 388,0 \text{ nm}$

1.2 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum Senyawa Kompleks Cu^{2+} -

Larutan standar Cu^{2+} 1,0 ppm

- dipipet 3,0 mL ke dalam tabung reaksi
- ditambahkan 3,0 mL reagen PAR 3,0 ppm
- digunakan blanko 3,0 mL akuademin dan 3,0 mL metanol
- di-vortex hingga larutan homogen
- diukur panjang gelombang maksimum dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 380 – 800 nm

$\lambda_{\text{maks}} = 500,9 \text{ nm}$

1.3 Penentuan Waktu Kestabilan Kompleks Cu^{2+} -PAR

Larutan standar Cu^{2+} 1,0 ppm

- dipipet 3,0 mL ke tabung reaksi
- ditambahkan 3,0 mL reagen PAR 3,0 ppm
- digunakan blanko 3,0 mL akuademin dan 3,0 mL metanol
- di-vortex hingga larutan homogen
- diukur absorbansi larutan pada menit ke- 2; 5 hingga 180 dengan interval 25 menit menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada $\lambda = 500,9$

Nilai Absorbansi

1.4 Penentuan Konsentrasi Optimum Reagen PAR

Larutan standar Cu^{2+} 1,0 ppm

- dipipet 3,0 mL ke 5 tabung reaksi (triplo)
- ditambahkan larutan PAR konsentrasi 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; dan 5,0 ppm sebanyak 3,0 mL ke tabung reaksi yang berbeda
- digunakan blanko 3,0 mL akuademin dan 3,0 mL metanol
- di-*vortex* hingga larutan homogen
- didiamkan selama 55 menit
- diukur absorbansi dengan spektrofotometer UV-Vis pada $\lambda = 500,9$ nm

Nilai Absorbansi

1.5 Penentuan pH Optimum Reagen PAR

Larutan standar Cu^{2+} 1,0 ppm

- dipipet 2,0 mL ke 5 tabung reaksi (triplo)
- ditambahkan 2,0 mL larutan buffer asetat pH 4,0 dan 5,0 serta buffer fosfat pH 6,0; 7,0; dan 8,0 masing-masing ke larutan Cu^{2+} yang berbeda
- di-*vortex* hingga larutan homogen
- ditambahkan larutan PAR 3,0 ppm sebanyak 2,0 mL ke tiap larutan
- di-*vortex* hingga larutan homogen
- digunakan blanko 2,0 mL akuademin, 2,0 mL buffer (sesuai larutan) dan 2,0 mL metanol
- didiamkan selama 55 menit
- diukur absorbansi dengan spektrofotometer UV-Vis pada $\lambda = 500,9$ nm

Nilai Absorbansi

L.2.2 Uji Selektivitas

Larutan Cu^{2+} 1,0 ppm

- dipipet 2,0 mL ke dalam 3 tabung reaksi (triplo)
- ditambahkan 2,0 mL larutan Fe^{3+} konsentrasi 1,0; 10; 100 ppm pada tabung reaksi yang berbeda
- ditambahkan 2,0 mL buffer fosfat pH 6
- ditambahkan 2,0 mL reagen PAR
- di-*vortex* hingga larutan homogen
- digunakan blanko 4,0 mL akuademin, 2,0 mL buffer fosfat pH 6 dan 2,0 mL metanol
- didiamkan selama 55 menit
- diukur absorbansi dengan spektrofotometer UV-Vis pada $\lambda = 500,9$ nm
- dibandingkan absorbansi dengan absorbansi $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$

Nilai Absorbansi

2.1 Penentuan Konsentrasi Optimum NaOH sebagai Pengendap Fe³⁺

Larutan Cu²⁺ 1,0 ppm

- dipipet 4,0 mL ke dalam 4 tabung reaksi (triplo)
- ditambahkan 4,0 mL Fe³⁺ 1,0 ppm
- ditambahkan 2,0 mL NaOH konsentrasi 0; 0,005; 0,01; 0,1 M pada tabung reaksi yang berbeda
- diaduk
- disaring

Filtrat

Residu

- ditambahkan 2,0 mL buffer fosfat pH 6,0
- ditambahkan 4,0 mL reagen PAR 3,0 ppm
- di-*vortex* hingga larutan homogen
- digunakan blanko 10 mL akuademin, 2,0 mL buffer fosfat pH 6 dan 4,0 mL metanol
- didiamkan selama 55 menit
- diukur absorbansi dengan spektrofotometer UV-Vis pada $\lambda = 500,9$ nm
- dibandingkan absorbansi dengan absorbansi [Cu(PAR)₂]

Nilai Absorbansi

L.2.3 Pembuatan Sensor Kimia Cu²⁺ Bentuk Stik Tes

3.1 Preparasi Sol Gel

PAR 3,0 ppm

- dipipet 1,5 mL ke gelas beker 50 mL
- ditambahkan 1,5 mL TEOS
- ditambahkan 1,38 mL akuademin
- ditambahkan 0,1 mL HCl 0,03 M
- diaduk menggunakan *stirrer* hingga larutan homogen

Hasil

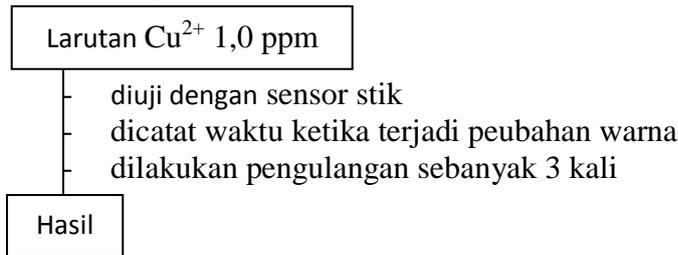
3.2 Pembuatan Stik Sensor

Kertas Saring *Whatman*

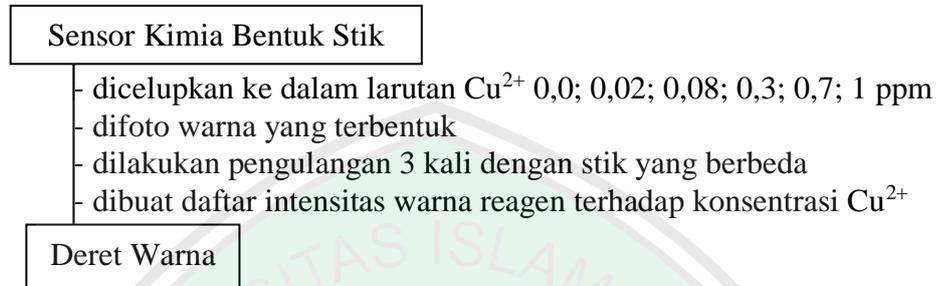
- dilapiskan gel
- dikeringkan dalam kondisi tertutup selama 24 jam
- dipotong dengan ukuran 1,5 x 2,0 cm
- ditempelkan pada kertas foto dengan ukuran 1,5 x 5,0 cm

Sensor Stik

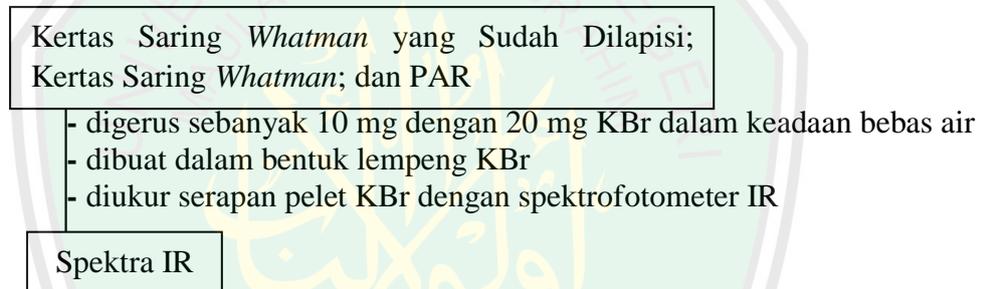
3.3 Waktu Respon



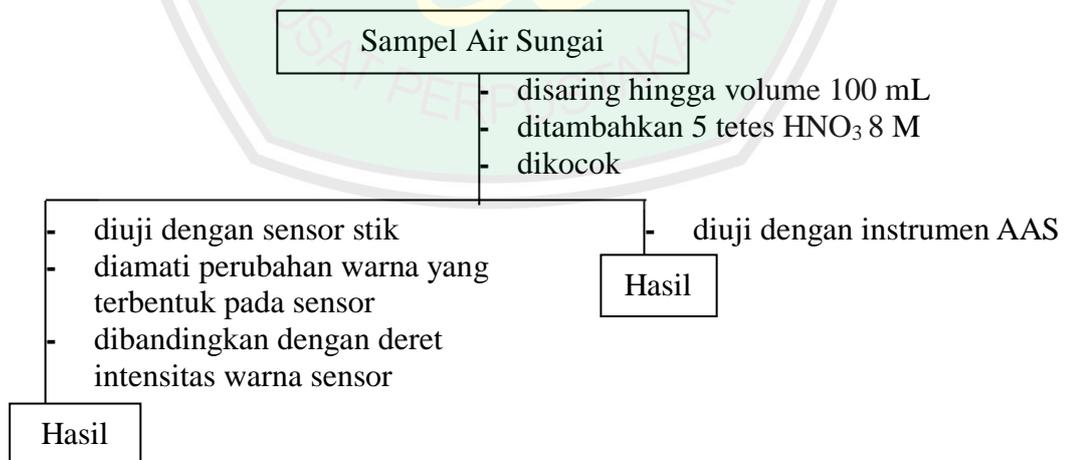
3.4 Pembuatan Deret Intensitas Warna terhadap Berbagai Konsentrasi



L.2.4 Uji Gugus Fungsi dengan Metode Spektrofotometer *Infra Red* (IR)



L.2.5 Analisis Sampel



Lampiran 3. Perhitungan

L.3.1 Perhitungan Preparasi Bahan

1. Pembuatan Larutan Induk 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR) 50 ppm

$$\text{ppm} = \frac{w(\text{mg})}{\frac{V(\text{L})}{w}}$$
$$50 \text{ ppm} = \frac{w}{0,25 \text{ L}}$$
$$w = 12,5 \text{ mg}$$

Cara pembuatan larutan reagen 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR) 50 ppm adalah ditimbang 12,5 mg PAR dan ditandabatkan dengan akuademin hingga volume 250 mL.

2. Pembuatan Larutan Kerja PAR 1 ppm

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$
$$50 \text{ ppm} \times V_1 = 1 \text{ ppm} \times 25 \text{ mL}$$
$$V_1 = 0,5 \text{ mL}$$

Cara pembuatan larutan PAR 1 ppm adalah dipipet 0,5 mL larutan induk PAR 50 ppm, kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur 25 mL dan ditandabatkan dengan metanol.

3. Pembuatan Larutan Kerja PAR 2 ppm

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$
$$50 \text{ ppm} \times V_1 = 2 \text{ ppm} \times 25 \text{ mL}$$
$$V_1 = 1,0 \text{ mL}$$

Cara pembuatan larutan PAR 2 ppm adalah dipipet 1,0 mL larutan induk PAR 50 ppm, kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur 25 mL dan ditandabatkan dengan metanol.

4. Pembuatan Larutan Kerja PAR 3 ppm

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$
$$50 \text{ ppm} \times V_1 = 3 \text{ ppm} \times 250 \text{ mL}$$
$$V_1 = 15,0 \text{ mL}$$

Cara pembuatan larutan PAR 3 ppm adalah dipipet 15,0 mL larutan induk PAR 50 ppm, kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur 250 mL dan ditandabatkan dengan metanol.

5. Pembuatan Larutan Kerja PAR 4 ppm

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$
$$50 \text{ ppm} \times V_1 = 4 \text{ ppm} \times 25 \text{ mL}$$
$$V_1 = 2,0 \text{ mL}$$

Cara pembuatan larutan PAR 4 ppm adalah dipipet 2,0 mL larutan induk PAR 50 ppm, kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur 25 mL dan ditandabatkan dengan metanol.

6. Pembuatan Larutan Kerja PAR 5 ppm

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$
$$50 \text{ ppm} \times V_1 = 5 \text{ ppm} \times 25 \text{ mL}$$
$$V_1 = 2,5 \text{ mL}$$

Cara pembuatan larutan PAR 5 ppm adalah dipipet 2,5 mL larutan induk PAR 50 ppm, kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur 25 mL dan ditandabatkan dengan metanol.

7. Pembuatan Larutan Induk Cu²⁺ 100 ppm

Larutan Cu²⁺ 100 ppm sebanyak 50 mL

$$\text{ppm} = \frac{w(\text{mg})}{V(\text{L})}$$

$$100 \text{ ppm} = \frac{w}{0,05 \text{ L}}$$

$$w \text{ Cu}^{2+} = 5,0 \text{ mg}$$

$$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$$

$$n \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \approx n \text{ Cu}^{2+}$$

$$\frac{w \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{249,68 \text{ g/mol}} = \frac{w \text{ Cu}^{2+}}{63,55 \text{ g/mol}}$$

$$w \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 19,64 \text{ mg}$$

Cara pembuatan larutan Cu²⁺ 100 ppm adalah ditimbang 19,64 mg CuSO₄·5H₂O dan ditandabatkan dengan akuademin hingga 50 mL.

8. Pembuatan Larutan Kerja Cu²⁺ 10 ppm

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$100 \text{ ppm} \times V_1 = 10 \text{ ppm} \times 25 \text{ mL}$$

$$V_1 = 2,5 \text{ mL}$$

Cara pembuatan larutan Cu²⁺ 10 ppm adalah dipipet 2,5 mL larutan induk Cu²⁺ 100 ppm, kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur 25 mL dan ditandabatkan dengan akuademin.

9. Pembuatan Larutan Kerja Cu²⁺ 1 ppm dari 100 ppm

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$100 \text{ ppm} \times V_1 = 1 \text{ ppm} \times 50 \text{ mL}$$

$$V_1 = 0,5 \text{ mL}$$

Cara pembuatan larutan Cu²⁺ 1 ppm adalah dipipet 0,5 mL larutan induk Cu²⁺ 100 ppm, kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur 50 mL dan ditandabatkan dengan akuademin.

10. Pembuatan Larutan Kerja Cu²⁺ 1 ppm dari 10 ppm

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$10 \text{ ppm} \times V_1 = 1 \text{ ppm} \times 25 \text{ mL}$$

$$V_1 = 2,5 \text{ mL}$$

Cara pembuatan larutan Cu²⁺ 1 ppm adalah dipipet 2,5 mL larutan induk Cu²⁺ 10 ppm, kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur 25 mL dan ditandabatkan dengan akuademin.

11. Pembuatan Larutan Kerja Cu²⁺ 0,7 ppm

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$10 \text{ ppm} \times V_1 = 0,7 \text{ ppm} \times 25 \text{ mL}$$

$$V_1 = 1,75 \text{ mL}$$

Cara pembuatan larutan Cu^{2+} 0,7 ppm adalah dipipet 1,75 mL larutan induk Cu^{2+} 10 ppm, kemudian dimasukan ke dalam labu ukur 25 mL dan ditandabatkan dengan akuademin.

12. Pembuatan Larutan Kerja Cu^{2+} 0,3 ppm

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$10 \text{ ppm} \times V_1 = 0,3 \text{ ppm} \times 25 \text{ mL}$$

$$V_1 = 0,75 \text{ mL}$$

Cara pembuatan larutan Cu^{2+} 0,3 ppm adalah dipipet 0,75 mL larutan induk Cu^{2+} 10 ppm, kemudian dimasukan ke dalam labu ukur 25 mL dan ditandabatkan dengan akuademin.

13. Pembuatan Larutan Kerja Cu^{2+} 0,08 ppm

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$10 \text{ ppm} \times V_1 = 0,08 \text{ ppm} \times 25 \text{ mL}$$

$$V_1 = 0,2 \text{ mL}$$

Cara pembuatan larutan Cu^{2+} 0,08 ppm adalah dipipet 0,2 mL larutan induk Cu^{2+} 10 ppm, kemudian dimasukan ke dalam labu ukur 25 mL dan ditandabatkan dengan akuademin.

14. Pembuatan Larutan Kerja Cu^{2+} 0,02 ppm

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$1 \text{ ppm} \times V_1 = 0,02 \text{ ppm} \times 25 \text{ mL}$$

$$V_1 = 0,5 \text{ mL}$$

Cara pembuatan larutan Cu^{2+} 0,02 ppm adalah dipipet 0,5 mL larutan induk Cu^{2+} 1 ppm, kemudian dimasukan ke dalam labu ukur 25 mL dan ditandabatkan dengan akuademin.

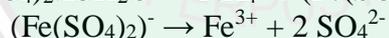
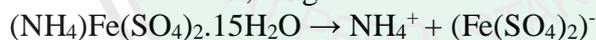
15. Pembuatan Larutan Induk Fe^{3+} 100 ppm

Larutan Fe^{3+} 100 ppm sebanyak 20 mL

$$\text{ppm} = \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

$$100 \text{ ppm} = \frac{w}{0,020 \text{ L}}$$

$$w \text{ Fe}^{3+} = 2,0 \text{ mg}$$



$$\frac{g}{M_r} = \frac{g}{A_r}$$

$$\frac{g}{482,19 \text{ g/mol}} = \frac{2,0 \text{ mg}}{55,85 \text{ g/mol}}$$

$$g = 17,3 \text{ mg}$$

Cara pembuatan larutan Fe^{3+} 100 ppm adalah ditimbang 17,3 mg $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan ditandabatkan dengan akuademin hingga 20 mL.

16. Pembuatan Larutan Kerja Fe^{3+} 10 ppm

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$100 \text{ ppm} \times V_1 = 10 \text{ ppm} \times 50 \text{ mL}$$

$$V_1 = 5,0 \text{ mL}$$

Cara pembuatan larutan Fe^{3+} 10 ppm adalah dipipet 5,0 mL larutan induk Fe^{3+} 100 ppm, kemudian dimasukan ke dalam labu ukur 50 mL dan ditandabatkan dengan akuademin.

17. Pembuatan Larutan Kerja Fe³⁺ 1 ppm

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$100 \text{ ppm} \times V_1 = 1 \text{ ppm} \times 50 \text{ mL}$$

$$V_1 = 1,0 \text{ mL}$$

Cara pembuatan larutan Fe³⁺ 1 ppm adalah dipipet 1,0 mL larutan kerja Fe³⁺ 10 ppm, kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL dan ditandabatkan dengan akuademin.

18. Pembuatan Larutan NaOH 0,1 M

Larutan NaOH 0,1 M sebanyak 25 mL

$$M = \frac{n}{V}$$

$$M = \frac{\frac{w}{Mr}}{V}$$

$$w = M \times V \times Mr$$

$$w = 0,1 \text{ mol/L} \times 0,025 \text{ L} \times 40 \text{ g/mol}$$

$$w = 0,1 \text{ g}$$

Cara pembuatan larutan NaOH 0,1 M adalah ditimbang 0,1 gram NaOH p.a dan ditandabatkan dengan akuademin hingga 25 mL.

19. Pembuatan Larutan NaOH 0,01 M

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$0,1 \text{ M} \times V_1 = 0,01 \text{ M} \times 10 \text{ mL}$$

$$V_1 = 1,0 \text{ mL}$$

Cara pembuatan larutan NaOH 0,01 M adalah dipipet 1,0 mL larutan NaOH 0,1 M kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur 10 mL dan ditandabatkan dengan akuademin.

20. Pembuatan Larutan NaOH 0,005 M

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$0,1 \text{ M} \times V_1 = 0,005 \text{ M} \times 10 \text{ mL}$$

$$V_1 = 0,5 \text{ mL}$$

Cara pembuatan larutan NaOH 0,005 M adalah dipipet 0,5 mL larutan NaOH 0,1 M kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur 10 mL dan ditandabatkan dengan akuademin.

21. Pembuatan Larutan HCl 0,03 M

Molaritas HCl 37 %

$$\rho = \frac{\text{massa}}{\text{Volume}} = \frac{\text{massa}}{\text{massa}}$$

$$1,19 \text{ kg/L} = \frac{\text{massa}}{1 \text{ L}}$$

$$\text{massa} = 1,19 \text{ kg} = 1190 \text{ g}$$

$$\bullet \text{ berat HCl} = \frac{\text{berat zat terlarut}}{\text{berat larutan}} \times 100 \%$$

$$37 \% = \frac{w}{1190 \text{ g}} \times 100 \%$$

$$w = 440,30 \text{ g}$$

$$\bullet M = \frac{n}{V}$$

$$M = \frac{w}{\frac{Mr}{V}}$$

$$M = \frac{440,30 \text{ g}}{\frac{36,5 \text{ g/mol}}{1 \text{ L}}}$$

$$M = 12,06 \text{ M}$$

Jadi, molaritas HCl 37 % adalah 12,06 M.

- $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$
 $12,06 \text{ M} \times V_1 = 1,0 \text{ M} \times 10 \text{ mL}$
 $V_1 = 0,83 \text{ mL}$
- $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$
 $1,0 \text{ M} \times V_1 = 0,03 \text{ M} \times 10 \text{ mL}$
 $V_1 = 0,3 \text{ mL}$

Cara pembuatan larutan HCl 0,03 M adalah pertama mengencerkan larutan HCl 37 % menjadi 1,0 M, dengan cara larutan HCl 37 % dipipet sebanyak 0,83 mL dan ditandabatkan dalam 10 mL. Kemudian mengencerkan larutan HCl 1,0 menjadi 0,03 M, dengan cara larutan HCl 1,0 dipipet sebanyak 0,3 mL dan ditandabatkan dalam 10 mL.

22. Pembuatan Larutan HNO₃ 8 M

Molaritas HNO₃ 65 %

- $\rho = \frac{\text{massa}}{\text{Volume massa}}$
 $1,42 \text{ kg/L} = \frac{\text{massa}}{1 \text{ L}}$
 $\text{massa} = 1,42 \text{ kg} = 1420 \text{ g}$
- % berat HNO₃ = $\frac{\text{berat zat terlarut}}{\text{berat larutan}} \times 100 \%$
 $65 \% = \frac{w}{1420 \text{ g}} \times 100 \%$
 $w = 923 \text{ g}$
- $M = \frac{n}{V}$
 $M = \frac{\frac{w}{Mr}}{V}$
 $M = \frac{\frac{923 \text{ g}}{63 \text{ g/mol}}}{1 \text{ L}}$
 $M = 14,65 \text{ M}$

Jadi, molaritas HNO₃ 65 % adalah 14,65 M.

- $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$
 $14,65 \text{ M} \times V_1 = 8,0 \text{ M} \times 10 \text{ mL}$
 $V_1 = 5,46 \text{ mL}$

Cara pembuatan larutan HNO₃ 8,0 M adalah mengencerkan larutan HNO₃ 65 % menjadi 8,0 M, dengan cara larutan HNO₃ 65 % dipipet sebanyak 5,46 mL dan ditandabatkan dalam 10 mL.

L.3.2 Perhitungan Rasio Mol Cu²⁺:PAR

➤ Rasio mol Cu²⁺:PAR pada penelitian Wulandari (2012)

- Cu²⁺ 10 ppm
 $\text{ppm} = \frac{w(\text{mg})}{V(\text{L})}$

$$10 \text{ ppm} = \frac{w}{1 \text{ L}}$$

$$w \text{ Cu}^{2+} = 10 \text{ mg}$$

$$n \text{ Cu}^{2+} = \frac{10 \text{ mg}}{65,37 \text{ g/mol}} = 0,152975 \text{ mmol}$$

- PAR 0,02 % dalam 100 mL

$$\rho = \frac{\text{massa}}{\text{Volume}}$$

$$1,33 \text{ kg/L} = \frac{\text{massa}}{0,1 \text{ L}}$$

$$\text{massa} = 0,133 \text{ kg} = 133 \text{ g}$$

$$\% \text{ berat PAR} = \frac{\text{berat zat terlarut}}{\text{berat larutan}} \times 100 \%$$

$$0,02 \% = \frac{w}{133 \text{ g}} \times 100 \%$$

$$w = 0,0266 \text{ g} = 26,6 \text{ mg}$$

$$n \text{ PAR} = \frac{26,6 \text{ mg}}{215,21 \text{ g/mol}} = 0,123600 \text{ mmol}$$

- Rasio mol

$$\text{Cu}^{2+} : \text{PAR}$$

$$0,152975 \text{ mmol} : 0,123600 \text{ mmol}$$

$$1 : 1$$

- Penentuan konsentrasi PAR pada penelitian ini dengan rasio mol $\text{Cu}^{2+}:\text{PAR}$ 1:1 (Cu^{2+} 1,0 ppm)

- $\text{ppm Cu}^{2+} = \frac{\text{mg}}{\text{L}}$
- $1,0 \text{ ppm} = \frac{\text{mg}}{1 \text{ L}}$
- $\text{mg} = 1,0 \text{ mg}$

- $n \text{ Cu}^{2+} = \frac{1,0 \text{ mg}}{65,37 \text{ g/mol}} = 0,015731 \text{ mmol}$

$$n \text{ Cu}^{2+} : n \text{ PAR} = 1:1$$

$$n \text{ PAR} = 0,015731 \text{ mmol}$$

$$w \text{ PAR} = n \times \text{Mr}$$

$$= 0,015731 \text{ mmol} \times 215,21 \text{ g/mol}$$

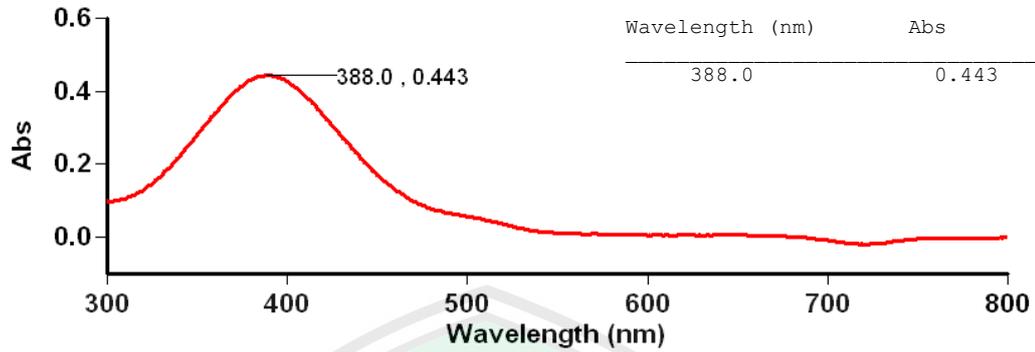
$$= 3,38 \text{ mg}$$

- $\text{ppm PAR} = \frac{\text{mg}}{\text{L}}$
- $= \frac{3,38 \text{ mg}}{1 \text{ L}}$
- $= 3,38 \text{ ppm}$

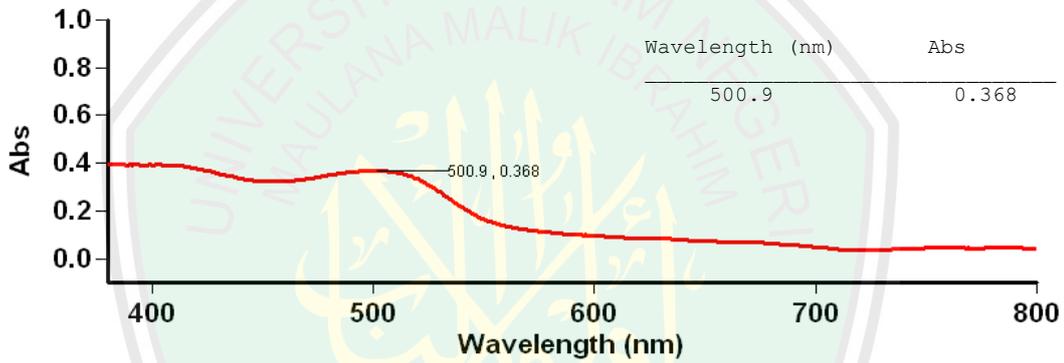
Jadi, berdasarkan rasio mol 1:1 pada penelitian Wulandari (2012), maka pada penelitian ini dengan Cu^{2+} 1,0 ppm digunakan PAR dengan konsentrasi 3,0 ppm dan dibuat variasi konsentrasi PAR 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; dan 5,0 ppm.

Lampiran 4. Hasil Analisis Menggunakan Spektrofotometer UV-Vis

L.4.1 Lamdha Maksimum PAR



L.4.2 Lamdha Maks Cu²⁺-PAR



L.4.3 Penentuan Waktu Kestabilan

Instrument Settings

```

Instrument          Cary 50
Instrument version no. 3.00
Wavelength (nm)    500.9
Ordinate Mode       Abs
Ave Time (sec)      0.1000
Replicates          3
Sample averaging    OFF
    
```

Comments:

Zero Report

Read	Abs	nm
Zero	(0.1112)	500.9

Analysis

Collection time 5/4/2015 12:34:27 PM

Sample	F	Mean	SD	%RSD	Readings
2 menit					0.3587
					0.3587
		0.3588	0.0002	0.04	0.3589

5 menit				0.3908 0.3911 0.3902
	0.3907	0.0005	0.12	
30 menit				0.4507 0.4510 0.4508
	0.4508	0.0002	0.04	
55 menit				0.4678 0.4675 0.4671
	0.4675	0.0003	0.07	
80 menit				0.4751 0.4748 0.4750
	0.4750	0.0002	0.03	
105 menit				0.4774 0.4772 0.4779
	0.4775	0.0004	0.08	
130 menit				0.4796 0.4800 0.4795
	0.4797	0.0002	0.05	
155 menit				0.4818 0.4816 0.4827
	0.4820	0.0006	0.13	
180 menit				0.4836 0.4829 0.4855
	0.4840	0.0013	0.27	

L.4.4 Penentuan Konsentrasi Optimum Reagen PAR

Instrument Settings

Instrument Cary 50
 Instrument version no. 3.00
 Wavelength (nm) 500.9
 Ordinate Mode Abs
 Ave Time (sec) 0.1000
 Replicates 3
 Sample averaging OFF

Comments:

Zero Report

Read	Abs	nm
Zero	(0.0994)	500.9

Analysis

Collection time 5/7/2015 1:25:57 PM

Sample	F	Mean	SD	%RSD	Readings
1 ppm (1)					0.0987 0.0996 0.1000
		0.0994	0.0006	0.65	
1 ppm (2)					0.0995 0.0997 0.0992
		0.0995	0.0003	0.26	
1 ppm (3)					0.0989 0.0991 0.0980
		0.0986	0.0006	0.62	
2 ppm (1)					0.1896 0.1882

	0.1895	0.0012	0.64	0.1907
2 ppm (2)				0.1878 0.1893 0.1888
	0.1886	0.0007	0.40	
2 ppm (3)				0.1938 0.1943 0.1944
	0.1942	0.0003	0.16	
3 ppm (1)				0.4610 0.4625 0.4607
	0.4614	0.0010	0.21	
3 ppm (2)				0.4652 0.4660 0.4662
	0.4658	0.0005	0.11	
3 ppm (3)				0.4714 0.4736 0.4735
	0.4728	0.0012	0.26	
4 ppm (1)				0.3638 0.3637 0.3616
	0.3630	0.0012	0.33	
4 ppm (2)				0.3694 0.3712 0.3698
	0.3701	0.0009	0.25	
4 ppm (3)				0.3584 0.3612 0.3585
	0.3594	0.0016	0.45	
5 ppm (1)				0.2845 0.2851 0.2832
	0.2843	0.0010	0.35	
5 ppm (2)				0.2828 0.2843 0.2862
	0.2844	0.0017	0.60	
5 ppm (3)				0.2773 0.2782 0.2767
	0.2774	0.0007	0.27	

L.4.5 Penentuan pH Optimum

Instrument Settings

Instrument	Cary 50
Instrument version no.	3.00
Wavelength (nm)	500.9
Ordinate Mode	Abs
Ave Time (sec)	0.1000
Replicates	3
Sample averaging	OFF

Comments:

Zero Report

Read	Abs	nm
Zero	(0.1348)	500.9

Analysis

Collection time 5/8/2015 3:22:26 PM

Sample	F	Mean	SD	%RSD	Readings
pH 4 (1)					0.2810 0.2811 0.2813
		0.2811	0.0001	0.05	
pH 4 (2)					0.2936 0.2919 0.2925
		0.2927	0.0009	0.30	
pH 4 (3)					0.2882 0.2881 0.2879
		0.2880	0.0001	0.04	
pH 5 (1)					0.3744 0.3742 0.3744
		0.3743	0.0001	0.02	
pH 5 (2)					0.3595 0.3598 0.3631
		0.3608	0.0020	0.56	
pH 5 (3)					0.3731 0.3751 0.3773
		0.3752	0.0021	0.56	
pH 6 (1)					0.4134 0.4136 0.4133
		0.4134	0.0002	0.04	
pH 6 (2)					0.4111 0.4113 0.4110
		0.4111	0.0001	0.04	
pH 6 (3)					0.4257 0.4250 0.4294
		0.4267	0.0023	0.55	
pH 7 (1)					0.4060 0.4045 0.4051
		0.4052	0.0007	0.18	
pH 7 (2)					0.3949 0.3947 0.3952
		0.3949	0.0003	0.07	
pH 7 (3)					0.4055 0.4047 0.4035
		0.4046	0.0010	0.25	
pH 8 (1)					0.3641 0.3643 0.3642
		0.3642	0.0001	0.03	
pH 8 (2)					0.3556 0.3560 0.3562
		0.3559	0.0003	0.08	
pH 8 (3)					0.3600 0.3602 0.3603
		0.3602	0.0002	0.04	

L.4.6 Uji Selektivitas

Instrument Settings

Instrument	Cary 50
Instrument version no.	3.00
Wavelength (nm)	500.9
Ordinate Mode	Abs
Ave Time (sec)	0.1000
Replicates	3
Sample averaging	OFF

Comments:

Zero Report

Read	Abs	nm
Zero	(0.1146)	500.9

Analysis

Collection time 5/21/2015 2:21:12 PM

Sample	F	Mean	SD	%RSD	Readings
Cu-PAR					0.2824 0.2815 0.2803
		0.2814	0.0011	0.39	
Cu:Fe 1:1 (1)					0.1592 0.1590 0.1597
		0.1593	0.0003	0.20	
Cu:Fe 1:1 (2)					0.1550 0.1554 0.1550
		0.1551	0.0002	0.15	
Cu:Fe 1:1 (3)					0.1603 0.1601 0.1605
		0.1603	0.0002	0.14	
Cu:Fe 1:10 (1)					0.1493 0.1490 0.1491
		0.1491	0.0002	0.12	
Cu:Fe 1:10 (2)					0.1559 0.1562 0.1560
		0.1560	0.0002	0.10	
Cu:Fe 1:10 (3)					0.1529 0.1532 0.1536
		0.1532	0.0004	0.23	
Cu:Fe 1:100 (1)					0.1246 0.1243 0.1239
		0.1243	0.0004	0.28	
Cu:Fe 1:100 (2)					0.1183 0.1173 0.1175
		0.1177	0.0005	0.46	
Cu:Fe 1:100 (3)					0.1167 0.1173 0.1175
		0.1172	0.0004	0.33	

L.4.7 Penentuan Konsentrasi NaOH Optimum sebagai Pengendap Fe^{3+}

Instrument Settings

Instrument	Cary 50
Instrument version no.	3.00
Wavelength (nm)	500.9
Ordinate Mode	Abs
Ave Time (sec)	0.1000
Replicates	3
Sample averaging	OFF

Comments:

Zero Report

Read	Abs	nm
Zero	(0.1174)	500.9

Analysis

Collection time 8/7/2015 10:23:11 AM

Sample	F	Mean	SD	%RSD	Readings
Cu-PAR					0.1458 0.1461 0.1456
		0.1458	0.0002	0.16	
Cu-Fe-PAR (NaOH 0 M)					0.0835 0.0840 0.0842
		0.0839	0.0004	0.45	
Cu-Fe-PAR (NaOH 0,005 M) (1)					0.1431 0.1426 0.1420
		0.1426	0.0006	0.40	
Cu-Fe-PAR (NaOH 0,005 M) (2)					0.1234 0.1233 0.1233
		0.1233	0.0001	0.06	
Cu-Fe-PAR (NaOH 0,005 M) (3)					0.1392 0.1388 0.1378
		0.1386	0.0007	0.51	
Cu-Fe-PAR (NaOH 0,01 M) (1)					0.1137 0.1133 0.1130
		0.1133	0.0004	0.32	
Cu-Fe-PAR (NaOH 0,01 M) (2)					0.1054 0.1057 0.1057
		0.1056	0.0002	0.17	
Cu-Fe-PAR (NaOH 0,01 M) (3)					0.0911 0.0914 0.0915
		0.0913	0.0002	0.23	
Cu-Fe-PAR (NaOH 0,1 M) (1)					0.1077 0.1059 0.1046
		0.1060	0.0015	1.45	
Cu-Fe-PAR (NaOH 0,1 M) (2)					0.0895 0.0898 0.0893
		0.0896	0.0003	0.28	
Cu-Fe-PAR (NaOH 0,1 M) (3)					0.0845 0.0817 0.0793
		0.0818	0.0026	3.13	

Lampiran 5. Analisis Data UV-Vis dan Perhitungan

L 5.1 Penentuan Waktu Kestabilan

No.	Waktu (menit)	Absorbansi
1.	2	0,3588
2.	5	0,3907
3.	30	0,4508
4.	55	0,4675
5.	80	0,4750
6.	105	0,4775
7.	130	0,4797
8.	155	0,4820
9.	180	0,4840

L 5.2 Konsentrasi Optimum Reagen PAR

Konsentrasi PAR (ppm)	Absorbansi 1	Absorbansi 2	Absorbansi 3	Absorbansi Rata-rata
1,0	0,0994	0,0995	0,0986	0,0992
2,0	0,1895	0,1886	0,1942	0,1908
3,0	0,4614	0,4658	0,4728	0,4667
4,0	0,3630	0,3701	0,3594	0,3642
5,0	0,2843	0,2844	0,2774	0,2820

1. Absorbansi Rata-rata (A_{rata2}) PAR 1,0 ppm

$$A_{rata2} = \frac{0,0994+0,0995+0,0986}{3} = 0,0992$$

2. Absorbansi Rata-rata (A_{rata2}) PAR 2,0 ppm

$$A_{rata2} = \frac{0,1895+0,1886+0,1942}{3} = 0,1908$$

3. Absorbansi Rata-rata (A_{rata2}) PAR 3,0 ppm

$$A_{rata2} = \frac{0,4614+0,4658+0,4728}{3} = 0,4667$$

4. Absorbansi Rata-rata (A_{rata2}) PAR 4,0 ppm

$$A_{rata2} = \frac{0,3630+0,3701+0,3594}{3} = 0,3642$$

5. Absorbansi Rata-rata (A_{rata2}) PAR 5,0 ppm

$$A_{rata2} = \frac{0,2843+0,2844+0,2774}{3} = 0,2820$$

L 5.3 Penentuan pH Optimum Pembentukan Kompleks $[Cu(PAR)_2]$

pH	Absorbansi 1	Absorbansi 2	Absorbansi 3	Absorbansi Rata-rata
4	0,2811	0,2927	0,2880	0,2873
5	0,3743	0,3608	0,3752	0,3701
6	0,4134	0,4111	0,4267	0,4171
7	0,4052	0,3949	0,4046	0,4016
8	0,3642	0,3559	0,3602	0,3601

- Absorbansi Rata-rata (A_{rata2}) pH 4,0

$$A_{rata2} = \frac{0,2811+0,2927+0,2880}{3} = 0,2873$$
- Absorbansi Rata-rata (A_{rata2}) pH 5,0

$$A_{rata2} = \frac{0,3743+0,3608+0,3752}{3} = 0,3701$$
- Absorbansi Rata-rata (A_{rata2}) pH 6,0

$$A_{rata2} = \frac{0,4134+0,4111+0,4267}{3} = 0,4171$$
- Absorbansi Rata-rata (A_{rata2}) pH 6,0

$$A_{rata2} = \frac{0,4052+0,3949+0,4046}{3} = 0,4016$$
- Absorbansi Rata-rata (A_{rata2}) pH 7,0

$$A_{rata2} = \frac{0,3642+0,3559+0,3602}{3} = 0,3601$$

L 5.4 Uji Selektivitas

$Cu^{2+}:Fe^{3+}$	Absorbansi 1	Absorbansi 2	Absorbansi 3	Absorbansi Rata-rata
1:1	0,1593	0,1551	0,1603	0,1582
1:10	0,1491	0,1560	0,1532	0,1528
1:100	0,1243	0,1177	0,1172	0,1197

- Absorbansi Rata-rata (A_{rata2}) 1:1

$$A_{rata2} = \frac{0,1593+0,1551+0,1603}{3} = 0,1582$$
- Absorbansi Rata-rata (A_{rata2}) 1:10

$$A_{rata2} = \frac{0,1491+0,1560+0,1532}{3} = 0,1528$$
- Absorbansi Rata-rata (A_{rata2}) 1:100

$$A_{rata2} = \frac{0,1243+0,1177+0,1172}{3} = 0,1197$$

L 5.3 Perhitungan Selektivitas

Absorbansi $[Cu(PAR)_2] = 0,2814$

- $Cu^{2+}:Fe^{3+}$ 1:1

$$\% \text{ selektivitas} = \frac{0,2814-0,1582}{0,2814} \times 100 \% = 43,78 \%$$
- $Cu^{2+}:Fe^{3+}$ 1:10

$$\% \text{ selektivitas} = \frac{0,2814-0,1528}{0,2814} \times 100 \% = 45,70 \%$$
- $Cu^{2+}:Fe^{3+}$ 1:100

$$\% \text{ selektivitas} = \frac{0,2814-0,1197}{0,2814} \times 100 \% = 57,46 \%$$

L.5.4 Penentuan Konsentrasi Optimum NaOH untuk Larutan $Cu^{2+}-Fe^{3+}-PAR$

Konsentrasi (M)	Absorbansi 1	Absorbansi 2	Absorbansi 3	Absorbansi Rata-rata
0,005	0,1426	0,1233	0,1386	0,1330
0,01	0,1133	0,1056	0,0913	0,1034
0,1	0,1060	0,0896	0,0818	0,0925

1. Absorbansi Rata-rata (Arata2) NaOH 0,005 M

$$A_{\text{rata2}} = \frac{0,1426+0,1233+0,1386}{3} = 0,1330$$

2. Absorbansi Rata-rata (Arata2) NaOH 0,01 M

$$A_{\text{rata2}} = \frac{0,1133+0,1056+0,0913}{3} = 0,1034$$

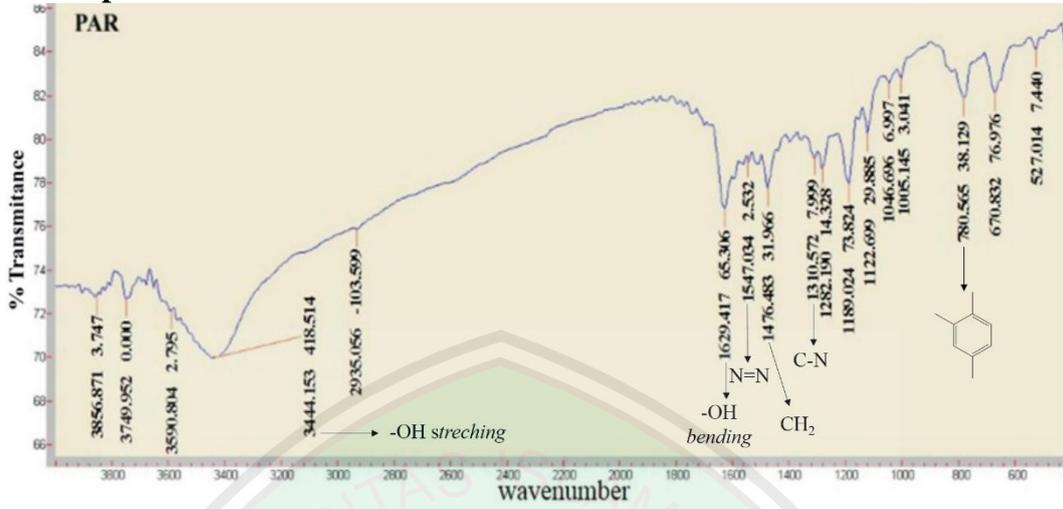
3. Absorbansi Rata-rata (Arata2) NaOH 0,1 M

$$A_{\text{rata2}} = \frac{0,1060+0,0896+0,0818}{3} = 0,0925$$

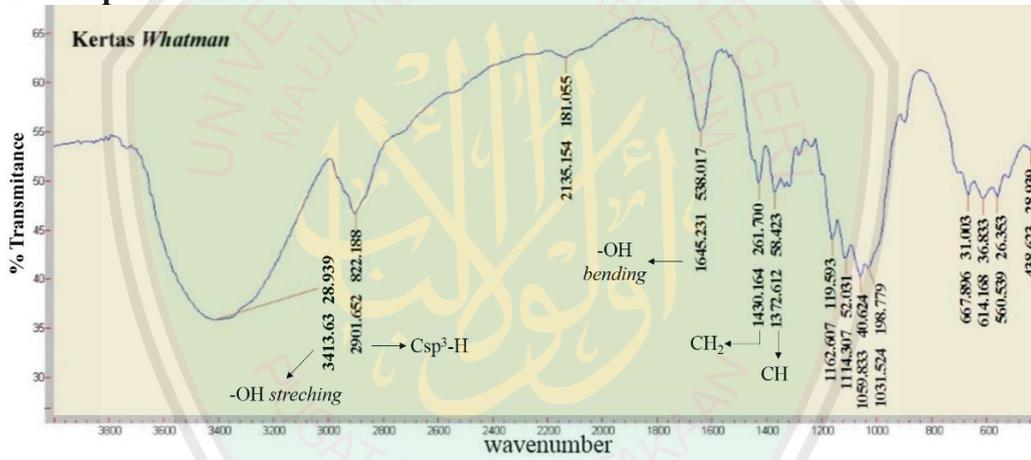


Lampiran 6. Spektra Hasil Uji FTIR

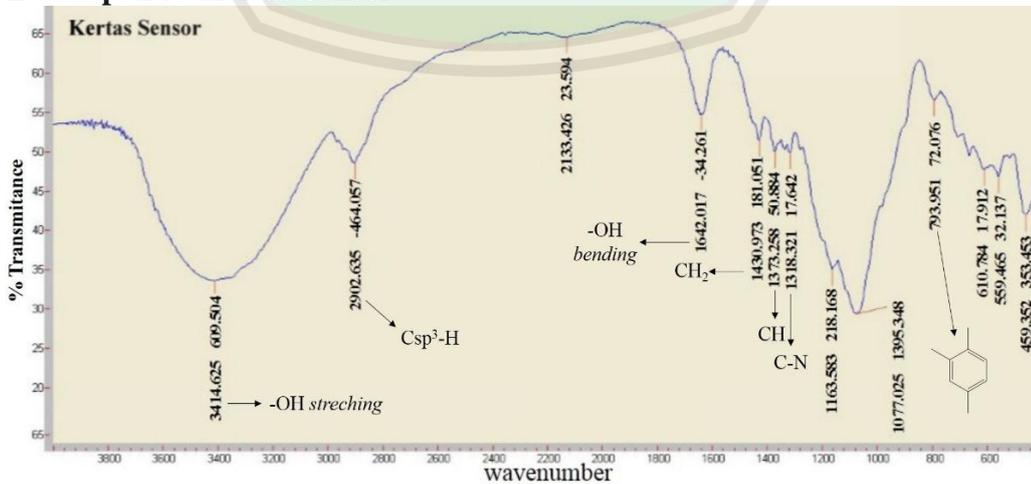
L 6.1 Spektra PAR



L 6.2 Spektra Kertas Whatman



L 6.3 Spektra Kertas Sensor



Lampiran 7. Hasil Analisis Sampel Menggunakan SSA

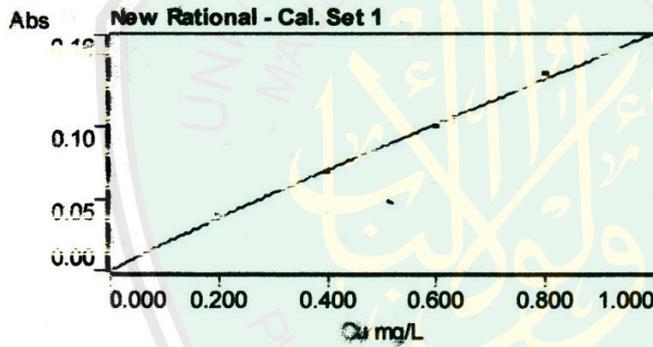
SpectrAA Report.

1:06 PM 5/21/2015

Analyst Moh. taufiq
Date Started 7:23 AM 4/17/2015
Worksheet analisis Cu
Comment Asisten Irma Y.F.
Methods Cu
Computer name UIN
Serial Number: EL08093181

Method: Cu (Flame)

Sample ID	Conc mg/L	%RSD	Mean Abs
CAL ZERO	0.000	69.3	-0.0002
STANDARD 1	0.200	0.5	0.0383
STANDARD 2	0.400	1.8	0.0684
STANDARD 3	0.600	1.6	0.0997
STANDARD 4	0.800	1.2	0.1353
STANDARD 5	1.000	0.2	0.1637



Curve fit = new Rational
 Characteristic Conc = 0.023 mg/L
 r = 0.9995
 Calculated Conc = -0.001 0.210 0.389 0.587 0.816 0.997
 Residuals = 0.001 -0.010 0.011 0.013 -0.016 0.003

Conc = A

$$(0.96332 \times A \times A - 0.34460 \times A + 0.19480)$$

Sample	Conc	%RSD	Mean Abs
air kran	0.001	44.5	0.0002
a	0.007	10.1	0.0014
b	0.070	1.4	0.0133
c	0.012	3.1	0.0023

Lampiran 8. Dokumentasi

L.8.1 Bahan



4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR)



Tetraethyl orthosilicate (TEOS)

L.8.2 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum

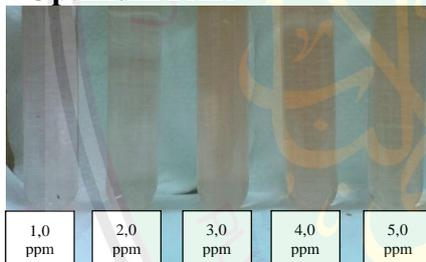


PAR dalam pelarut metanol

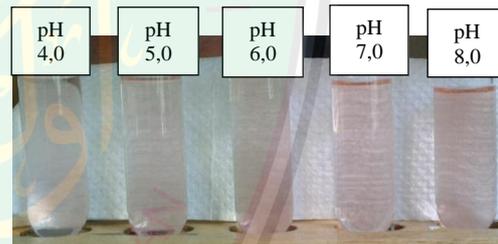


Larutan [Cu(PAR)₂]

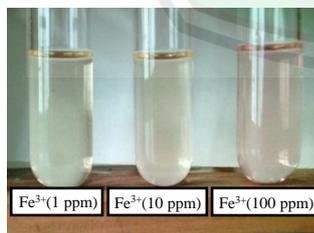
L.8.4 Penentuan Konsentrasi Optimum PAR



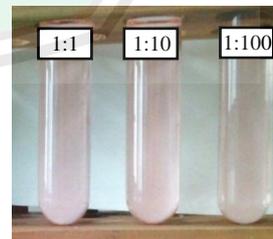
L.8.5 Penentuan pH Optimum Pembentukan [Cu(PAR)]



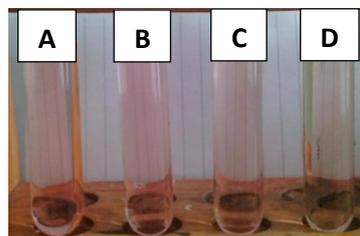
L.8.6 Uji Selektivitas



Larutan Fe³⁺-PAR



Larutan Cu²⁺-Fe³⁺-PAR dengan Cu²⁺:Fe³⁺

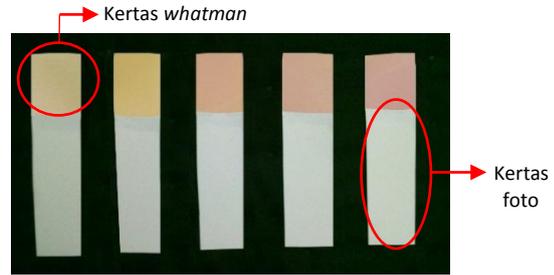


Larutan $[\text{Cu}(\text{PAR})_2]$ (A), larutan variasi NaOH 0,005 M (B); NaOH 0,01 M (C); dan NaOH 0,1 M(D)

L.8.8 Pembuatan Sensor



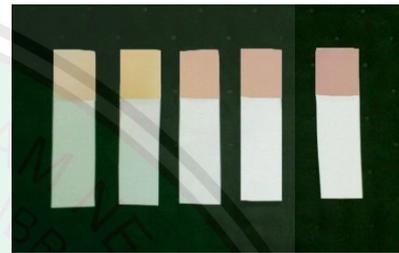
Preparasi Sol Gel



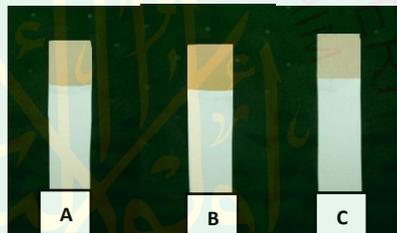
Pembuatan deret warna I



Pembuatan deret warna II



Pembuatan deret warna III



Analisa sampel Sungai Jagir (A), Sungai Mas (B), dan Sungai Surabaya (C)

L.8.9 Pengambilan Sampel



Preparasi Sampel



Sungai Surabaya



Sungai Mas



Sungai Jagir