



**SEMINAR NASIONAL KIMIA DAN PENDIDIKAN KIMIA VII**  
**“Penguatan Profesi Bidang Kimia dan Pendidikan Kimia**  
**Melalui Riset dan Evaluasi”**

Program Studi Pendidikan Kimia Jurusan P.MIPA FKIP UNS  
Surakarta, 18 April 2015



MAKALAH PENDAMPING

KIMIA ANALITIK

ISBN : 978-602-73159-0-7

## **STUDI KOMPARASI METODE SPEKTROFOTOMETRI UV-VIS DAN VOLTAMMETRI UNTUK PENENTUAN KADAR MERKURI DALAM LARUTAN**

**Listiyana Candra Dewi<sup>1,\*</sup> dan Suprpto<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Kimia, Fakultas MIPA, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya, Indonesia

<sup>2</sup> Kimia, Fakultas MIPA, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya, Indonesia

email: suprpto@chem.its.ac.id

### **ABSTRAK**

Metode *Atomic Absorption Spectrophotometry* (AAS) dan *Inductively Coupled Plasma* (ICP) telah banyak digunakan untuk menentukan kadar merkuri di dalam larutan. Namun kedua metode tersebut memiliki beberapa kekurangan terutama dalam hal biaya operasional yang sangat tinggi. Saat ini, metode spektrofotometri UV-Vis dan metode voltammetri merupakan salah satu metode alternatif yang banyak dikembangkan oleh peneliti untuk menentukan kadar merkuri. Hal ini dikarenakan kedua metode tersebut membutuhkan biaya operasional yang rendah. Penekanan topik pada makalah ini adalah membandingkan hasil pengukuran kadar merkuri di dalam larutan menggunakan metode spektrofotometri UV-Vis dan metode voltammetri.

Pada penelitian ini, larutan merkuri klorida dalam berbagai konsentrasi diukur menggunakan metode spektrofotometri UV-Vis dan metode voltammetri. Metode voltammetri yang digunakan untuk pengukuran adalah *Differential Pulse Stripping Voltammetry* (DPSV). Sedangkan pada metode spektrofotometri UV-Vis, merkuri diukur dalam bentuk senyawa kompleks dengan rhodamin B.

Studi komparasi dari kedua metode akan divalidasi melalui penentuan nilai LOD, LOQ, rentang linearitas, serta nilai rekovery. Pada penelitian ini, rentang linearitas dari metode DPSV lebih luas dari metode spektrofotometri UV-Vis dan nilai LOD DPSV lebih kecil daripada metode spektrofotometri UV-Vis. Namun berdasarkan pada hasil perhitungan nilai rekovery dan persen kesalahan, metode spektrofotometri UV-Vis lebih baik daripada metode DPSV jika digunakan untuk mengukur merkuri pada konsentrasi di bawah 2 ppm.

**Kata Kunci:** merkuri, studi komparasi, UV-Vis, DPSV

## PENDAHULUAN

Dari sekian banyak bahan kimia, unsur dan senyawa-senyawa logam berat merupakan salah satu kelompok yang jumlah peredarannya diawasi dengan ketat. Salah satunya adalah logam merkuri dan senyawanya. Logam dan semua senyawa merkuri bersifat toksik. Tingkat bahaya merkuri terhadap makhluk hidup bergantung pada bentuk spesi, konsentrasi, serta riwayat paparan. Tidak ada tingkat konsentrasi merkuri yang aman bagi manusia.

Teknik untuk mendeteksi, menguantifikasi, dan menspesiasi Merkuri telah banyak dikembangkan di berbagai bidang untuk meningkatkan kualitas pengukuran secara analitik. Salah satunya melalui pemilihan instrumen. Setiap instrumen memiliki sensitivitasnya masing-masing dalam mengukur analit di dalam sampel. Jenis mineral di dalam sampel juga akan berpengaruh terhadap hasil pengukuran termasuk dalam pengukuran merkuri.

Beberapa teknik pengukuran merkuri yang banyak digunakan adalah metode spektrofotometri UV-Vis dan voltametri. Hal ini dikarenakan kedua metode tersebut membutuhkan biaya operasional yang cukup rendah namun tetap memberikan hasil pengukuran yang baik. Pengukuran kadar merkuri menggunakan metode spektrofotometri UV-Vis pada umumnya berdasarkan pada pembentukan kompleks merkuri dengan senyawa lain seperti rhodamin B dan ditizone [1,2,3]. Sedangkan pengukuran kadar merkuri menggunakan teknik voltametri pada umumnya menggunakan metode *Anodic Stripping Voltammetry* (ASV), *Square Wave*

*Anodic Stripping Voltammetry* (SWASV), *Linier Sweep Anodic Stripping Voltammetry* (LSASV), dan *Differential Pulse Stripping Voltammetry* (DPSV) [4,5,6].

Penelitian ini bertujuan untuk membandingkan hasil pengukuran kadar merkuri di dalam larutan menggunakan metode spektrofotometri UV-Vis dan metode voltametri. Teknik voltametri yang digunakan adalah *Differential Pulse Stripping Voltammetry* (DPSV). Teknik ini cukup banyak digunakan karena sensitivitasnya yang tinggi sehingga sangat baik jika digunakan untuk menganalisa kandungan logam berat [4]. Sedangkan metode spektrofotometri UV-Vis yang digunakan berdasarkan pada konsep pembentukan senyawa kompleks antara logam merkuri dengan senyawa Rhodamin B [2]

## METODE PENELITIAN

Bahan-bahan yang digunakan adalah aquades, HgCl<sub>2</sub> p.a (merck), KCl p.a (Merck), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> p.a (Merck), KI p.a (Merck), PVA, dan Rhodamin B. Alat yang digunakan adalah elektroda karbon, spektrofotometri UV-Vis, dan potensiostat eDAQ.

Pengukuran kadar Merkuri menggunakan metode spektrofotometri UV-Vis dilakukan dengan menambahkan larutan HgCl<sub>2</sub> ke dalam labu takar 25 mL. Kemudian 1 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10,8 M ditambahkan, diikuti dengan 1 mL larutan KI 0,15 M. Setelah dikocok selama 1 menit, larutan ditambahkan dengan 1 mL Rhodamin B 5x10<sup>-4</sup> M. dan 5 mL PVA 1%. Larutan sampel kemudian diencerkan hingga tanda batas dan didiamkan selama 10 menit sebelum diukur.

Pengukuran dilakukan dengan menggunakan air sebagai blanko. [2]

Pada metode *Differential Pulse Stripping Voltametri* (DPSV), larutan diukur pada potensial -1V sampai +1 V dengan scan rate 10 mV/s, amplitudo pulsa 35 mV, dan interval waktu 0,5 s. tahap pre-konsetrasi dilakukan pada potensial -0,2 V selama 270 disertai dengan pengadukan pada kecepatan 60 rpm. Sebelum diukur, larutan didiamkan terlebih dahulu selama 30 detik. [4,7,8,9]

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### *Pengukuran Kadar Merkuri Pada Larutan HgCl<sub>2</sub> Menggunakan Teknik Spektrofotometri UV-Vis*

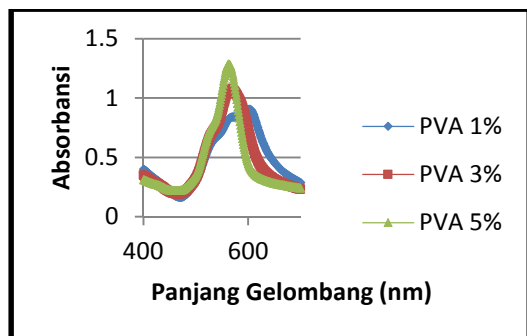
Pengukuran kadar Merkuri pada larutan HgCl<sub>2</sub> menggunakan teknik spektrofotometri UV-Vis dalam penelitian ini berdasarkan pada prinsip kompleksometri. Sebelum membentuk kompleks dengan rhodamin B, Merkuri harus berada dalam bentuk senyawa anionnya karena ion rhodamin B dalam air memiliki muatan positif (ion RBH<sup>+</sup>) Pembentukan anion Merkuri dilakukan dengan cara mereaksikan senyawa HgCl<sub>2</sub> dengan larutan KI sehingga terbentuk senyawa [HgI<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>.

Reaksi antara [HgI<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> dan rhodamin B membentuk senyawa kompleks [(HgI<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>][(Rhodamin B)<sup>+</sup>]<sub>2</sub>. Terjadi perubahan warna pada larutan rhodamin B sebelum dan sesudah direaksikan dengan senyawa [HgI<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>. Larutan rhodamin B tanpa merkuri berwarna merah muda sedangkan larutan senyawa kompleks merkuri-rhodamin B berwarna merah lembayung.

Sebelum ditambahkan dengan senyawa KI, 1 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10,8 M ditambahkan ke dalam larutan HgCl<sub>2</sub>. Penambahan asam sulfat tersebut bertujuan untuk memberikan kondisi asam pada larutan hingga pH berada pada nilai < 4. Hal ini penting pada tahap pembentukan kompleks karena ion RBH<sup>+</sup> hanya dapat terbentuk di dalam larutan pada pH antara 1-3 [10]. Hasil penelitian menunjukkan bahwa larutan sampel memiliki pH 1.

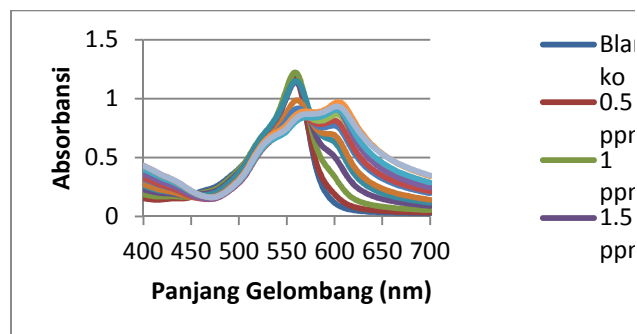
Setelah penambahan asam sulfat, KI 0,15 M dan dikocok selama 1 menit, larutan ditambah dengan 1 mL rhodamin B 5x10<sup>-4</sup>M. pemilihan konsentrasi tersebut didasarkan pada hasil penelitian bahwa pembentukan kompleks [(HgI<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>][(Rhodamin B)<sup>+</sup>]<sub>2</sub> akan optimum jika digunakan larutan rhodamin B pada konsentrasi di atas 4x10<sup>-5</sup>M [11].

Setelah penambahan rhodamin B, larutan sampel kemudian ditambahkan dengan 5 mL PVA 1%. Penambahan larutan PVA tersebut bertujuan untuk menstabilkan larutan kompleks [(HgI<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>][(Rhodamin B)<sup>+</sup>]<sub>2</sub>. Tanpa penambahan PVA, warna pada larutan sampel akan memudar sehingga akan mempengaruhi hasil pengukuran [4]. Pemilihan konsentrasi PVA sebesar 1 % didasarkan pada hasil percobaan yang menunjukkan bahwa semakin pekat konsentrasi PVA, maka puncak [(HgI<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>][(Rhodamin B)<sup>+</sup>]<sub>2</sub> semakin landai. Pengaruh konsentrasi PVA terhadap spektra ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Pengaruh Konsentrasi PVA Terhadap Spektrum Kompleks Hg-Rhodamin B dengan Konsentrasi Merkuri Sebesar 5 ppm

Pada penelitian ini, pengukuran kadar Merkuri dilakukan pada range konsentrasi 0,5 – 6 ppm. Pengukuran dilakukan dengan menggunakan teknik scanning pada  $\lambda$  400-700 nm dengan blanko aquademin. Larutan rhodamin B memberikan puncak pada panjang gelombang 560 nm. Keberadaan Merkuri di dalam larutan menimbulkan munculnya puncak baru pada kisaran panjang gelombang 592-606 nm seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2 .



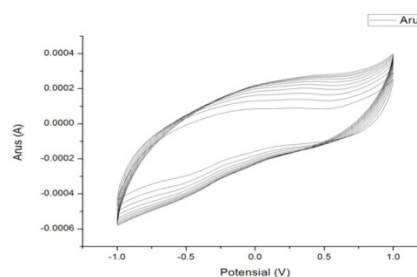
Gambar 2. Spektrum Pengukuran Merkuri pada Konsentrasi 0,5 - 6 ppm

Hal tersebut menunjukkan bahwa terbentuk senyawa baru berupa kompleks Hg-Rhodamin B.

### Pengukuran Kadar Merkuri Pada Larutan HgCl<sub>2</sub> Menggunakan Teknik Voltametri

Pengukuran kadar Merkuri pada larutan HgCl<sub>2</sub> menggunakan teknik voltametri dalam penelitian ini menggunakan metode *Differential Pulse Stripping Voltammetry* (DPSV). Elektroda yang digunakan adalah elektroda karbon. Sebelum digunakan, elektroda tersebut perlu dibersihkan terlebih dahulu menggunakan gelombang ultrasonik dalam larutan etanol 70% selama 30 menit. Permukaan elektroda kemudian dilapisi dengan *heat string* kecuali di bagian ujungnya. Hal ini bertujuan untuk mengontrol luas permukaan elektroda yang tercelup ke dalam larutan sampel saat analisis.

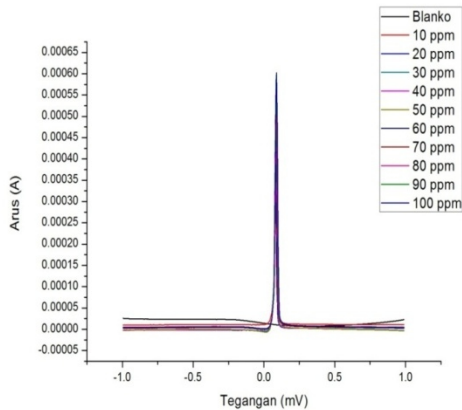
Sebelum pengukuran, elektroda perlu distabilisasi dahulu menggunakan teknik voltametri siklik sebanyak 10 siklus pada rentang potensial -1V sampai 1 V dengan laju sapuan sebesar 100 mV/s. Larutan yang digunakan pada saat stabilisasi adalah KCl 1 M. Dari voltammogram yang ditunjukkan pada Gambar 3,



Gambar 3. Voltammogram Pada Proses Stabilisasi Elektroda

Dapat dilihat bahwa tidak terdapat puncak Hal tersebut menunjukkan bahwa elektroda telah bersih dari pengotor dan respon elektroda terhadap potensial yang diberikan telah stabil.

Pada metode DPSV dilakukan pengukuran kadar Merkuri dengan rentang konsentrasi dari 10 ppb hingga 100 ppm. Puncak  $HgCl_2$  muncul pada potensial sekitar 0.085 mV seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.



Gambar 4. Voltammogram DPSV  $HgCl_2$

**Penentuan Nilai LOD dan LOQ**

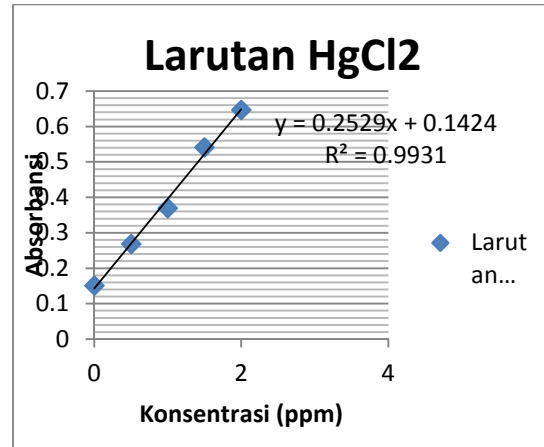
Penentuan nilai LOD dan LOQ pada penelitian ini dilakukan dengan cara dihitung menggunakan rumus berikut:

$$Q = \frac{k \times SD}{SI}$$

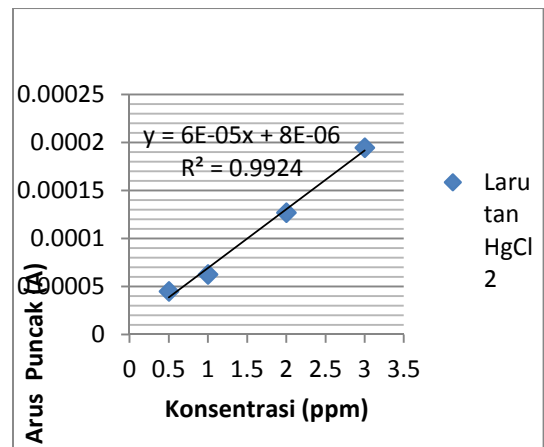
- Q : LOD atau LOQ
- k : 3 untuk LOD dan 10 untuk LOQ
- SD : Simpangan baku respon blanko
- SI : Slope kurva kalibrasi

Nilai simpangan baku diperoleh dari hasil mengukur respon blanko selama tiga kali. Sedangkan nilai slope diperoleh dari kurva kalibrasi. Kurva kalibrasi metode

spektrofotometri UV-Vis ditunjukkan pada Gambar 5 dan metode DPSV ditunjukkan pada Gambar 6.



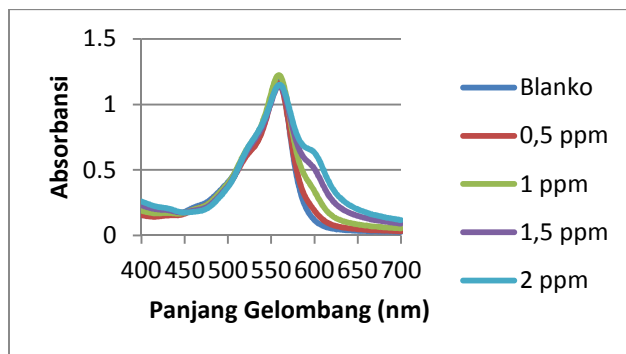
Gambar 5. Kurva Kalibrasi Metode Spektrofotometri UV-Vis



Gambar 6. Kurva Kalibrasi Metode DPSV

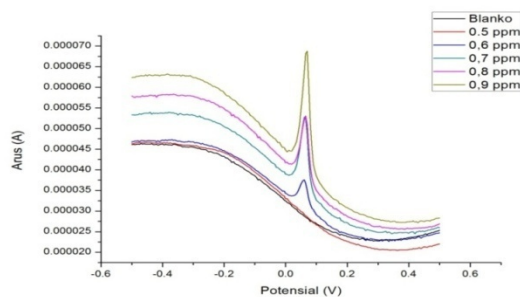
Berdasarkan data nilai LOD dan LOQ hasil perhitungan seperti yang ditunjukkan pada Tabel 1, teknik pengukuran kadar Merkuri menggunakan teknik spektrofotometri UV-Vis berdasarkan pada konsep pembentukan kompleks  $[(HgI_4)^2-][(Rhodamin B)^+]_2$  memiliki limit deteksi sebesar 0,143 ppm dan konsentrasi terendah yang dapat diukur dengan tingkat

presisi dan akurasi yang dapat diterima (LOQ) sebesar 0,476 ppm. Nilai ini lebih kecil dari nilai LOD hasil percobaan yang menunjukkan bahwa limit deteksi teknik spektrofotometri UV-Vis kurang lebih sebesar 0,5 ppm. Berdasarkan pada spektrum yang ditunjukkan oleh Gambar 7, pada pengukuran larutan  $\text{HgCl}_2$  0,5 ppm, tidak terbentuk puncak dari kompleks  $[(\text{HgI}_4)^2-][(\text{Rhodamin B})^+]_2$ .



Gambar 7. Spektogram Penentuan nilai LOD Menggunakan Metode Spektrofotometri UV-Vis

Nilai LOD metode DPSV pada percobaan ditentukan dari hasil pengamatan puncak pada voltammogram seperti yang ditunjukkan pada Gambar 8.



Gambar 8. Voltammogram Penentuan Nilai LOD Menggunakan Metode DPSV

Berdasarkan hasil percobaan, puncak  $\text{HgCl}_2$  pada voltammogram tidak muncul saat pengukuran pengukuran larutan pada

konsentrasi 0,5 ppm. Sehingga nilai LOD metode DPSV hasil percobaan sebesar kurang lebih 0,6 ppm. Nilai LOD metode DPSV hasil perhitungan pada Tabel 1 sebesar 0,144 ppm sedangkan nilai LOQ metode tersebut sebesar 0,478 ppm. Seperti pada penentuan LOD metode spektrofotometri UV-Vis, nilai LOD hasil perhitungan lebih kecil daripada hasil percobaan.

Tabel 1. Nilai LOD dan LOQ Pengukuran Merkuri Menggunakan Teknik Spektrofotometri UV-Vis dan DPSV

Jenis Sampel	LOD		LOQ	
	UV-Vis	DPSV	UV-Vis	DPSV
Larutan $\text{HgCl}_2$	0.143	0.144	0.476	0.478

Perbedaan hasil dalam penentuan nilai LOD antara perhitungan dengan percobaan dapat disebabkan oleh beberapa faktor. Salah satunya adalah perbedaan kondisi pada saat pengukuran. Nilai LOD hasil perhitungan diperoleh dengan asumsi bahwa keadaan lingkungan pada saat pengukuran berada pada kondisi ideal. Selain itu faktor pengotor baik di dalam larutan uji maupun pada elektroda juga diabaikan.

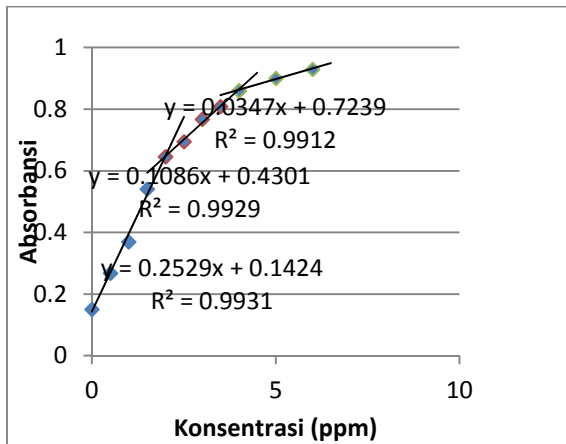
#### Uji Linearitas

Uji linearitas diperlukan untuk mengetahui batas keakuratan hasil pengukuran. Semakin besar rentang linearitas suatu kurva kalibrasi, semakin baik metode pengukuran yang



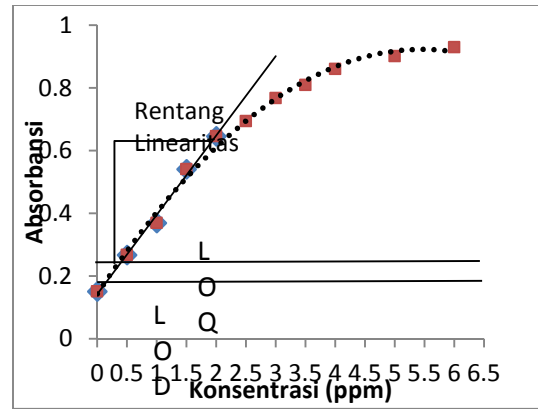
digunakan karena dapat mengukur suatu analit pada rentang konsentrasi yang besar pula.

Pada penentuan kadar Merkuri menggunakan metode spektrofotometri UV-Vis, pengukuran dilakukan pada rentang konsentrasi 0 - 6 ppm. Berdasarkan pada kurva kalibrasi yang ditunjukkan oleh Gambar 0 , terdapat tiga area linear dengan nilai slope yang berbeda. Pada konsentrasi di atas 2 ppm, tampak terjadi perubahan nilai slope pada kurva. Artinya, respon alat terhadap pengukuran analit berubah dan menjadi kurang sensitif. Hal ini dapat disebabkan oleh tingginya konsentrasi analit dan adanya gangguan fluoresensi yang berasal dari larutan Rhodamin B [2]



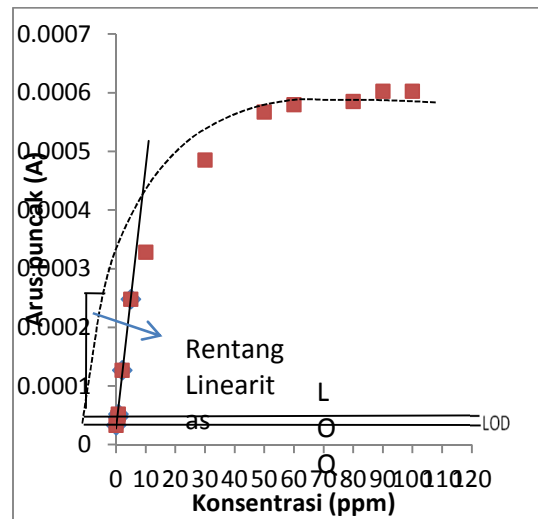
Gambar 9. Kurva Kalibrasi Pengukuran Larutan HgCl<sub>2</sub> Menggunakan Metode Spektrofotometri UV-Vis

Area dengan nilai slope tertinggi terletak pada konsentrasi 0-2 ppm sehingga penentuan nilai rentang linearitas dilakukan pada area tersebut.. Berdasarkan kurva kalibrasi pada Gambar 10, diperoleh hasil bahwa nilai rentang linearitas metode spektrofotometri UV-Vis berada pada area 0,47 – 2 ppm



Gambar 10. Rentang Linearitas Metode Spektrofotometri UV-Vis

Nilai rentang linearitas untuk metode DPSV ditentukan dengan cara yang sama. Pada metode DPSV, pengukuran dilakukan pada rentang konsentrasi 0 – 100 ppm. Berdasarkan kurva kalibrasi pada Gambar 11, nilai rentang linearitas metode spektrofotometri DPSV berada pada area 0,47 – 5 ppm.



Gambar 11. Rentang Linearitas Metode DPSV

Dari kurva kalibrasi kedua metode, metode DPSV hanya dapat digunakan untuk

pengukuran Merkuri pada kadar di bawah 5 ppm dan metode spektrofotometri UV-Vis dapat digunakan untuk mengukur kadar Merkuri pada konsentrasi di bawah 2 ppm. Kedua metode memberikan hasil yang kurang baik pada pengukuran kadar Merkuri di atas konsentrasi tersebut.

#### Penentuan Nilai Rekoveri

Penentuan nilai rekoveri diperlukan untuk mengetahui tingkat keakuratan hasil suatu pengukuran. Jika hasil pengukuran mendekati nilai konsentrasi larutan standar yang sebenarnya, maka metode pengukuran tersebut semakin baik.

Berdasarkan pada perhitungan nilai recovery yang ditunjukkan pada Tabel 2, hasil pengukuran kadar Merkuri pada konsentrasi 0,5-5 ppm yang paling mendekati nilai sebenarnya adalah metode spektrofotometri UV-Vis. Metode tersebut memberikan nilai recovery antara 90-105%. Pengukuran kadar Merkuri menggunakan metode DPSV memiliki nilai recovery antara 89-120%,

Tabel 2. Nilai Recovery Pengukuran Merkuri Menggunakan Spektrofotometri UV-Vis dan DPSV

Sa mp el	Recovery				
	Kons entra si (ppm )	Hasil Pengukuran (ppm)		Recovery (%)	
		UV- Vis	DPS V	UV- Vis	DPS V
0,5	0,464	0,600	92,8	120	
1	0,903	0,893	90,3	89,3	
2	2,003	1,967	100,150	98,25	
3	3,129	3,100	104,32	103,333	
4	3,988	4,28	99,691	107	
5	5,235	5,36	104,7	107,2	

Hg Cl <sub>2</sub>	0,5	0,464	0,600	92,8	120
	1	0,903	0,893	90,3	89,3
	2	2,003	1,967	100,150	98,25
	3	3,129	3,100	104,32	103,333
	4	3,988	4,28	99,691	107
	5	5,235	5,36	104,7	107,2

#### KESIMPULAN

Penelitian ini memberikan kesimpulan bahwa rentang linearitas dari metode DPSV lebih luas dari metode spektrofotometri UV-Vis, sedangkan nilai LOD dan LOQ metode DPSV sama dengan nilai LOD dan LOQ metode spektrofotometri UV-Vis. Namun berdasarkan pada hasil perhitungan nilai rekoveri, metode spektrofotometri UV-Vis memberikan hasil pengukuran yang lebih baik daripada metode DPSV pada konsentrasi merkuri di bawah 5 ppm.

#### UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih kepada Bapak Suprpto selaku pemberi arahan dalam penulisan artikel penelitian ini serta teman-teman satu perjuangan atas semangat yang telah diberikan.

#### DAFTAR RUJUKAN



- [1] Cordoba, M.H., Garcia, I.L., and Sanchez-Pedreno, C., 1984, *Mikrochim. Acta, Suppl.* 3, 470
- [2] Loo. A.Y.Y., Lay, Y.P, Kuty, M.G., Timpe, O., Behren, M., and Hamid, S.B.A., 2012, *Sains Malays.*, 41, 213
- [3] Ahmed, M. J., and Alam, Md. S., 2003, *Spectrosc.*, 17, 45
- [4] Marcolino-Junior, L. H., Janegitz, B. C., Lourencao, B.C., and Fatibello-Filho, O., 2007, *Anal.Lett.*, 40, 3119
- [5] Anandhakumar, S., Mathiyarasu, J., and Phani, K. L. N., 2012, *Anal. Methods*, 4, 2486
- [6] Giacomino, A., Abollino, O., Malandrino, M., and Mentasti, E., 2008, *Talanta*, 75, 266
- [7] Hatle, M., 1987, *Talanta*, 34, 1001
- [8] Perone, S. P. and Kretlow, W.J., 1965, *Anal. Chem.*, 37, 968
- [9] Meyer, S., Scholz, F., and Tittler, R., 1996, *Anal. Chem.*, 356, 247
- [10] Hong, W.G., 2000, *Asian. J. chem.* 12, 82
- [11] Golkowska, A, and Pszonicki, L., 1972, *Talanta*, 20, 749

#### TANYA JAWAB

**PENANYA : Lelono Aji Widiasputra**

**Pertanyaan :**

- a) Mengapa batas bawah yang digunakan 10 ppm? Bagaimana ketika pencemaran merkuri di air lebih kecil dari 10 ppm?

**Jawaban :**

- a) Karena pengukuran Hg dengan UV-Vis dan DPSV dilakukan untuk pengukuran Hg pada konsentrasi tinggi.

**PENANYA : Gatot Trimulyadi Rekso**

**Pertanyaan :**

- a) Mohon informasi saja mengukur ion Hg pada CV. AAS

**Jawaban :**

- a) Pengukuran Hg dengan UV -Vis berdasarkan pada konsep pembentukan Hg-Rhodamine B. Jadi, pengukuran tidak secara langsung pada analit Hg melainkan mengukur kompleks Hg-Rhodamine B.