

***Sequential Injection Analysis (SIA) untuk Penentuan Logam Cd pada Air Sungai dan Limbah Industri Menggunakan Ekstrak Bunga Merak sebagai *Natural Reagent****

**SKRIPSI**

oleh :

**INCA DWI STYO RACHMADANI  
145090200111009**



**JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS BRAWIJAYA  
MALANG  
2018**



*Sequential Injection Analysis (SIA) untuk Penentuan Logam Cd pada Air Sungai dan Limbah Industri Menggunakan Ekstrak Bunga Merak sebagai Natural Reagent*

**SKRIPSI**

Sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana sains dalam bidang Kimia

oleh :

**INCA DWI STYO RACHMADANI**

**145090200111009**



**JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS BRAWIJAYA  
MALANG  
2018**



# LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI

## *Sequential Injection Analysis (SIA) untuk Penentuan Logam Cd pada Air Sungai dan Limbah Industri Menggunakan Ekstrak Bunga Merak sebagai Natural Reagent*

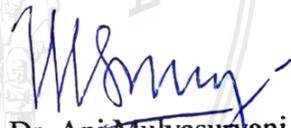
Oleh :

**INCA DWI STYO RACHMADANI**  
**145090200111009**

Setelah diseminarkan di depan Majelis Penguji  
Pada tanggal **19 JUL 2018**  
dan dinyatakan memenuhi syarat untuk memperoleh gelar  
Sarjana Sains dalam bidang Kimia

Pembimbing I

Pembimbing II



Akhmad Sabarudin, S.Si., M.Sc., Dr.Sc  
NIP. 19740418 199702 1 001

Dr. Ani Mulyasuryani, MS  
NIP. 19630621 199103 2 001



Mengetahui  
Ketua Jurusan Kimia  
Fakultas MIPA Universitas Brawijaya



Masruri, S.Si., MSi., Ph.D  
NIP. 19731020 200212 1 001



## LEMBAR PERNYATAAN

Saya yang bertandatangan di bawah ini :

Nama : Inca Dwi Styo Rachmadani  
NIM : 145090200111009  
Jurusan : Kimia  
Penulis Skripsi Berjudul :

### ***Sequential Injection Analysis (SIA) untuk Penentuan Logam Cd pada Air Sungai dan Limbah Industri Menggunakan Ekstrak Bunga Merak sebagai Natural Reagent***

Dengan ini menyatakan bahwa :

1. Isi dari skripsi yang saya buat adalah benar-benar karya sendiri dan tidak menjiplak karya orang lain, selain nama-nama yang termaktub di isi dan tertulis di daftar pustaka dalam skripsi ini.
2. Apabila dikemudian hari ternyata skripsi yang saya tulis terbukti hasil jiplakan, maka saya akan bersedia menanggung segala resiko yang akan saya terima.

Demikian pernyataan ini dibuat dengan segala kesadaran.

Malang, Juli 2018

Yang menyatakan,



Inca Dwi Styo Rachmadani

NIM. 145090200111009



repository.ub.ac.id

***Sequential Injection Analysis (SIA) untuk Penentuan Logam Cd pada Air Sungai dan Limbah Industri Menggunakan Ekstrak Bunga Merak sebagai Natural Reagent***

**ABSTRAK**

Kadmium merupakan logam berat yang sangat berbahaya karena memiliki dampak buruk bagi manusia dan lingkungan. Logam kadmium terkandung dalam limbah industri, yang apabila tercemar pada air sungai akan menimbulkan masalah kesehatan dan lingkungan. Nilai ambang batas yang diperbolehkan untuk logam kadmium pada air sungai adalah sebesar 0,01 ppm. Penentuan logam kadmium pada umumnya menggunakan reagen kimia yang dalam jumlah banyak akan berbahaya bagi lingkungan. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan logam kadmium dalam air sungai dan air limbah industri dengan metode Sequential Injection Analysis menggunakan reagen alami (natural reagent) dari bunga merak dengan berbagai kondisi optimum. Reagen bunga merak berfungsi sebagai pengompleks logam kadmium, dan kompleks yang dihasilkan akan dideteksi oleh spektrofotometri UV-Vis. Kondisi optimum pembentukan kompleks Cd-reagen terjadi pada pH 4, waktu reaksi 15 detik dan laju alir 200  $\mu\text{L}/\text{detik}$ . Penentuan logam kadmium dengan metode sequential injection analysis menggunakan natural reagent memiliki limit deteksi sebesar 1,5 ppb, sensitivitas yang tinggi dan hasil pengukuran yang akurat, ditandai dengan nilai % recovery yang mencapai > 90%

**Kata kunci :** *Sequential Injection Analysis*, Kadmium, Bunga Merak, Reagen Alami.



repository.ub.ac.id

## Sequential Injection Analysis (SIA) for Determination of Cd Metal on River Water and Industrial Waste Using Peacock Flower Extract as Natural Reagent

### ABSTRACT

Cadmium is a heavy metal that is very dangerous because it has worse effects for humans and environment. Cadmium is contained in industrial waste, when polluted in river water will cause health and environmental problems. The maximum permissible limit of cadmium in river water is regulated to be 0.01 ppm. Generally, determination of cadmium using chemical reagents which in large quantities will be harmful to the environment. This study aims to determine cadmium in river water and industrial wastewater by Sequential Injection Analysis method using natural reagent from peacock flowers with various optimum conditions. The function of peacock flower reagents is as cadmium complex agent, and the complexes will be detected by UV-Vis spectrophotometry. The optimum conditions of Cd-reagent complex formation occurred at pH 4, reaction time 15 seconds and flow rate 200  $\mu\text{L}$  / sec. Determination of cadmium with sequential injection analysis method using natural reagent has detection limit of 1.5 ppb, high sensitivity and accurate measurement results, indicated by the value of % recovery which is up to 90%.

**Keywords :** *Sequential Injection Analysis, Cadmium, Peacock Flower, Natural Reagent.*



## KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kehadirat Allah SWT yang telah memberikan kelancaran dan kemudahan dalam penelitian serta penulisan skripsi dengan judul “*Sequential Injection Analysis (SIA) untuk Penentuan Logam Cd pada Air Sungai dan Limbah Industri Menggunakan Ekstrak Bunga Merak sebagai Natural Reagent*” sebagai salah satu syarat untuk mendapatkan gelar Sarjana Sains dalam bidang Kimia fakultas MIPA Universitas Brawijaya.

Penulisan skripsi ini dapat terselesaikan dengan baik karena adanya bantuan dan kerjasama dari berbagai pihak. Oleh karena itu, penulis menyampaikan terimakasih kepada :

1. Akhmad Sabarudin, S.Si., M.Sc., Dr.Sc selaku dosen pembimbing I sekaligus dosen penasehat akademik, dan Dr. Ani Mulyasuryani, MS selaku dosen pembimbing II atas segala bimbingan, nasehat, pengarahan dan semangat kepada penulis.
2. Masruri, S.Si., M.Si., Ph.D., selaku Ketua Jurusan Kimia Universitas Brawijaya, staf pengajar, dan semua karyawan Jurusan Kimia atas semua fasilitas dan bantuan yang diberikan.
3. Kedua orang tua penulis yaitu Bapak Mochamad Yusuf dan Ibu Sulisminiati serta kakak penulis Indri Wahyu, atas do'a, motivasi, nasehat dan semua hal yang diberikan.
4. Seluruh pihak yang telah membantu terselesaikannya penelitian dan skripsi ini dengan baik.

Penulis menyadari bahwa skripsi ini masih banyak kekurangan, oleh karena itu penulis mengharapkan kritik, saran dan masukan yang bersifat membangun untuk lebih melengkapi penulisan skripsi ini. Penulis juga berharap skripsi ini dapat bermanfaat dan menambah pengetahuan bagi pembacanya.

Malang, Juli 2018

Penulis



**DAFTAR ISI**

<b>HALAMAN JUDUL</b>	i
<b>HALAMAN PENGESAHAN</b>	ii
<b>HALAMAN PERNYATAAN</b>	iii
<b>ABSTRAK</b>	iv
<b>ABSTRACT</b>	v
<b>KATA PENGANTAR</b>	vi
<b>DAFTAR ISI</b>	vii
<b>DAFTAR GAMBAR</b>	ix
<b>DAFTAR TABEL</b>	x
<b>DAFTAR LAMPIRAN</b>	xi
<b>DAFTAR ISTILAH DAN LAMBANG</b>	xii
<b>BAB I PENDAHULUAN</b>	
1.1 Latar Belakang Masalah	1
1.2 Perumusan Masalah	3
1.3 Batasan Masalah	3
1.4 Tujuan Penelitian	3
1.5 Manfaat Penelitian	3
<b>BAB II TINJAUAN PUSTAKA</b>	
1.1 Logam Berat Kadmium	5
1.2 <i>Caesalpinia pulcherrima</i> (Bunga Merak)	5
1.3 Metode Analisa Logam Kadmium	7
1.3.1 <i>Atomic Absorption Spectrophotometry</i> (AAS)	7
1.3.2 Spektrofotometri UV-Vis	7
2.4 <i>Sequential Injection Analysis</i> (SIA)	7
2.5 Spektrofotometri UV-Visible	9
<b>BAB III METODE PENELITIAN</b>	
3.1 Tempat dan Waktu Penelitian	10
3.2 Alat dan Bahan Penelitian	10
3.2.1 Alat-alat Penelitian	10
3.2.2 Bahan-bahan Penelitian	10
3.3 Tahapan Penelitian	10
3.4 Prosedur Kerja Penelitian	11
3.4.1 Pembuatan Ekstrak Bunga Merak	11
3.4.2 Pembuatan Larutan $\text{HNO}_3$ 1 M dari $\text{HNO}_3$ Pekat	11

3.4.3	Pembuatan Larutan CdCO <sub>3</sub> 100 ppm	11
3.4.4	Pembuatan Larutan CdCO <sub>3</sub> 0; 0,2; 0,4; dan 0,8 ppm dari 1 ppm	11
3.4.5	Pengukuran Sampel dengan Alat SIA	12
3.4.6	Penentuan Stabilitas Reagen Alami	13
3.4.7	Optimasi Parameter	13
3.4.7.1	Penentuan pH	13
3.4.7.2	Penentuan Waktu Reaksi	13
3.4.7.3	Penentuan Laju Alir Menuju Detektor	13
3.4.8	Pembuatan Kurva Baku Kadmium	13
3.4.9	Preparasi dan Pengukuran Sampel	14
3.4.10	Pengukuran LOD dan Uji Validitas	14
3.5	Analisa Data	14
<b>BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN</b>		
4.1	Penentuan Stabilitas Reagen	17
4.2	Optimasi Parameter	18
4.2.1	Penentuan pH optimum	18
4.2.2	Penentuan Waktu Reaksi optimum	20
4.2.3	Penentuan Laju Alir menuju detektor optimum	21
4.3	Pembuatan Kurva Baku	22
4.4	Pengukuran Logam Kadmium pada Sampel	23
<b>BAB V PENUTUP</b>		
5.1	Kesimpulan	25
5.2	Saran	25
<b>DAFTAR PUSTAKA</b>		
<b>LAMPIRAN</b>		
		30

**DAFTAR GAMBAR**

Gambar 2.1 :	Tumbuhan bunga merak	6
Gambar 2.2 :	Senyawa kimia bunga merak	7
Gambar 2.3 :	Komponen SIA	8
Gambar 2.4 :	Rangkaian SIA-VM	9
Gambar 4.1 :	Grafik hubungan antara hari pengukuran Dengan absorbansi reagen bunga merak	17
Gambar 4.2 :	Grafik hubungan antara pH dengan absorbansi Kompleks logam Cd-reagen	18
Gambar 4.3 :	Senyawa kompleks yang terbentuk antara logam Cd-reagen	20
Gambar 4.4 :	Grafik hubungan antara waktu reaksi dengan absorbansi kompleks logam Cd-reagen	21
Gambar 4.5 :	Grafik hubungan antara waktu alir dengan absorbansi kompleks logam Cd-reagen	22
Gambar 4.6 :	Kurva baku kompleks logam Cd-reagen	22
Gambar L.F.1 :	Rangkaian alat SIA	41
Gambar L.F.2 :	Syringe pump SIA	41
Gambar L.F.3 :	Syringe valve SIA	42
Gambar L.F.4 :	Mixing tip	42
Gambar L.F.5 :	Detektor spektrofotometer UV-Vis	43
Gambar L.F.6 :	Larutan kompleks logam Cd-reagen pada berbagai pH	43
Gambar L.F.7 :	Reagen bunga merak	44
Gambar L.F.8 :	Larutan kompleks logam Cd-reagen	44
Gambar L.F.9 :	Profil peak optimasi pH	45
Gambar L.F.10 :	Profil peak optimasi waktu reaksi	45
Gambar L.F.11 :	Profil peak optimasi laju alir	45
Gambar L.F.12 :	Sampling di Sungai Tambak Oso, Surabaya	46
Gambar L.F.13 :	Sampling di DAS Brantas, Malang	46
Gambar L.G.1 :	Perintah pendeteksian logam kadmium menggunakan aplikasi pada metode SIA	51

**DAFTAR TABEL**

Tabel 4.1 :	Hasil pengukuran logam kadmium pada sampel	23
Tabel L.B.1 :	Pembuatan larutan $Cd^{2+}$	33
Tabel L.C.1 :	Absorbansi blanko pada pengukuran logam kadmium	34
Tabel L.C.2 :	Absorbansi dan konsentrasi sampel setelah penambahan larutan standar	35
Tabel L.D.1 :	Data absorbansi reagen bunga merak pada Pengukuran selama 14 hari	37
Tabel L.D.2 :	Data absorbansi kompleks logam Cd-reagen pada optimasi pH	37
Tabel L.D.3 :	Data absorbansi kompleks logam Cd-reagen pada optimasi waktu reaksi	38
Tabel L.D.4 :	Data absorbansi kompleks logam Cd-reagen pada optimasi laju alir menuju detektor	38
Tabel L.D.5 :	Data absorbansi kompleks larutan standar logam Cd-reagen pada berbagai konsentrasi $Cd^{2+}$	38
Tabel L.D.6.1 :	Data pengukuran logam kadmium pada air Sungai	39
Tabel L.D.6.2 :	Data pengukuran logam kadmium pada air Limbah	39
Tabel L.D.6.3 :	Data pengukuran logam kadmium pada air Sungai	39
Tabel L.E.1 :	Kondisi operasional SIA	40
Tabel L.F.1 :	Dokumentasi percobaan awal natural reagent dengan logam kadmium	47

**DAFTAR LAMPIRAN**

Lampiran A. Tahapan Penelitian	30
A.1. Prosedur Penelitian	30
A.2. Diagram Penelitian	31
Lampiran B. Perhitungan Preparasi Larutan	32
B.1. Pembuatan Larutan $\text{Cd}^{2+}$ 100 ppm	32
B.2. Pembuatan Larutan $\text{Cd}^{2+}$ 1 ppm dari Larutan $\text{Cd}^{2+}$ 100 ppm	32
B.3. Pembuatan Larutan $\text{Cd}^{2+}$ 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 ppm	32
B.4. Pembuatan Larutan $\text{HNO}_3$ 1 M dari $\text{HNO}_3$ pekat	33
B.5. Pembuatan Larutan $\text{HNO}_3$ 0,1 M dari $\text{HNO}_3$ 1 M	33
Lampiran C. Perhitungan Limit Deteksi (LOD) dan Uji Validitas	34
Lampiran D. Data Hasil Penelitian	37
D.1. Kestabilan reagen	37
D.2. Optimasi pH	37
D.3. Optimasi waktu reaksi	38
D.4. Optimasi laju alir menuju detektor	38
D.5. Kurva baku kompleks logam Cd-reagen	38
D.6. Pengukuran sampel	39
Lampiran E. Kondisi Operasional SIA	40
Lampiran F. Dokumentasi Alat yang Digunakan dan Hasil yang Diperoleh	41
F.1 Rangkaian Alat SIA	41
F.2 Syringe Pump SIA	41
F.3 Syringe Valve SIA	42
F.4 Mixing Tip	42
F.5 Detektor Spektrofotometer UV-Vis	43
F.6 Larutan Kompleks Logam Cd-reagen	43
F.7 Reagen Bunga Merak	44
F.8 Larutan Kompleks Cd-reagen	44
F.9 Profil peak optimasi pH	45
F.10 Profil peak optimasi waktu reaksi	45
F.11 Profil peak optimasi laju alir menuju detektor	45
F.12 Sampling di Sungai Tambak Oso, Surabaya	46
F.13 Sampling di DAS Brantas, Malang	46
Lampiran G. Contoh Tampilan Perintah	51

## DAFTAR ISTILAH

### Simbol/Singkatan

AAS  
APDC  
FIA  
LOD  
RSD  
SD  
SIA  
SIA-VM

### Keterangan

Atomic Absorption Spectrophotometer  
Ammonium Pyrrolidinedithiocarbamate  
Flow Injection Analysis  
Limit of Detection  
Relatif Standar Deviasi  
Standar Deviasi  
Sequential Injection Analysis  
Sequential Injection Analysis-Valve  
Mixing



# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Kegiatan industri merupakan unsur penting dalam menunjang pembangunan Negara Indonesia untuk meningkatkan pertumbuhan ekonomi. Kegiatan industri di Indonesia telah berhasil menyumbang sebesar 20% pendapatan pada perekonomian nasional. Namun, selalu ada dampak negatif yang ditimbulkan oleh kegiatan industri, yaitu permasalahan mengenai pencemaran industri. Pencemaran industri adalah kegiatan industri yang menyebabkan penurunan kualitas lingkungan karena masuknya zat-zat pencemar berupa bahan buangan (limbah) dari proses produksi industri [1]. Limbah industri paling sering menimbulkan masalah lingkungan karena banyak mengandung zat berbahaya seperti logam berat. Logam berat telah terbukti besar dampaknya pada kesehatan manusia seperti penyakit Itai-Itai di Jepang [2]. Penyakit Itai-itai disebabkan karena pencemaran logam Kadmium (Cd) yang terakumulasi di dalam hati dan ginjal sehingga akan merusak kedua organ tersebut [3].

Logam Kadmium (Cd) memiliki dampak sangat berbahaya karena beresiko tinggi terhadap kesehatan makhluk hidup khususnya manusia. Logam kadmium dapat ditemukan di udara (atmosfer), air atau makanan yang jika masuk ke dalam tubuh manusia dalam jumlah kecil akan menyebabkan masalah kesehatan yang serius bahkan kematian [4]. LD<sub>50</sub> untuk logam kadmium pada tikus adalah sekitar 100-300 mg/kg berat badan. Sedangkan pada manusia, 20-30 mg/kg paparan logam kadmium telah mengakibatkan kematian [5]. Berdasarkan Peraturan Pemerintah No. 82 tahun 2001, ambang batas logam kadmium yang diperbolehkan dalam perairan adalah sebesar 0,01 mg/L (ppm) untuk semua klasifikasi mutu air [6]. Logam kadmium sangat penting untuk dianalisis, karena logam kadmium merupakan salah satu logam berat yang memiliki dampak sangat berbahaya bagi lingkungan maupun manusia, meskipun dalam jumlah kecil.

Penentuan logam berat pada umumnya menggunakan metode *Atomic Absorption Spectrophotometry* (AAS). Penentuan logam Cd menggunakan AAS memiliki LOD (*Limit of Detection*) sebesar 0,010 µg/L [7]. Penentuan logam Cd pada penelitian Enamul dan

Ullah [8] menggunakan reagen Alizarin Red S sebagai reagen pengompleks, dengan LOD sebesar 30 ng/mL. Selain metode konvensional, penentuan logam berat juga dapat dilakukan dengan metode otomatis secara *online*, yaitu metode *Sequential Injection Analysis* (SIA). Pada penelitian Injang et al [9], ditentukan menggunakan *Sequential Injection* dengan LOD sebesar 0,8 µg/L. Penelitian tersebut telah menggunakan metode otomatis, namun memiliki kekurangan yaitu masih menggunakan reagen kimia yang cukup berbahaya jika dibuang langsung ke lingkungan dan menimbulkan pencemaran.

Konsep *Green Chemistry* muncul karena adanya dampak negatif dari bahan-bahan kimia pada lingkungan. Prinsip *Green Chemistry* adalah pengembangan teknik dan prosedur analisis yang ramah lingkungan salah satunya dengan cara menggunakan reagen alami [10]. *Green Chemistry* diharapkan dapat mengurangi penggunaan reagen dan sampel kimia berbahaya, menghasilkan limbah yang lebih sedikit dan mudah untuk diolah sehingga aman bagi lingkungan [11].

Pada penelitian ini, penulis mencoba menerapkan konsep *Green Chemistry* dengan menggunakan *natural reagent* berupa ekstrak dari *Caesalpinia pulcherrima* (Bunga Merak) pada bagian daun dan bunga serta wortel. Tanaman-tanaman tersebut di ekstrak secara maserasi menggunakan etanol dan pemanasan air. Ekstrak tanaman-tanaman tersebut diuji coba direaksikan dengan logam Cd untuk mengetahui ekstrak mana saja yang dapat membentuk kompleks. Ekstrak yang menunjukkan hasil adanya pembentukan kompleks adalah ekstrak yang berasal dari bagian bunga. Oleh sebab itu, ekstrak dari bunga merak yang didapat digunakan untuk menentukan kadar logam Cd pada limbah industri. Pembentukan kompleks reagen dengan logam diuji kondisi pH optimumnya agar diperoleh kompleks logam dan reagen yang terbentuk sempurna dan memiliki sensitivitas yang tinggi [12].

Penelitian ini dikombinasikan dengan *Sequential Injection Analysis* (SIA) seperti pada penelitian Siriangkhawut et al. [12] dengan pengembangan berupa adanya *reaction chamber* sebagai tempat terjadi reaksi dengan cara pendiaman sampel selama beberapa waktu tertentu sehingga didapatkan hasil reaksi yang akurat dan memiliki sensitivitas yang tinggi.

## 1.2 Rumusan Masalah

Permasalahan yang dapat dirumuskan berdasarkan uraian latar belakang, yaitu :

1. Bagaimana stabilitas reagen ekstrak bunga merak sebagai *natural reagent*?
2. Bagaimana kondisi pH, waktu reaksi dan laju alir optimum dalam penentuan kadmium (Cd) dengan reagen alami dari ekstrak *Caesalpinia pulcherrima* (Bunga merak) menggunakan SIA ?
3. Bagaimana aplikasi SIA untuk penentuan kadmium (Cd) dalam sampel air sungai dan air limbah industri?

## 1.3 Batasan Masalah

Batasan masalah penelitian ini antara lain:

1. Larutan standar kadmium yang digunakan berasal dari padatan  $\text{CdCO}_3$  yang dilarutkan dalam sedikit asam dan ditandabatkan dengan akuades.
2. Reagen yang digunakan adalah reagen alami dari *Caesalpinia pulcherrima* (bunga merak) yang diekstrak menggunakan etanol 96% dan ekstrak yang digunakan adalah bagian bunga.
3. Sampel air yang digunakan berasal dari sungai di daerah perindustrian PT. Surabaya Industri Estate Rungkut (SIER) Surabaya, air limbah PT. Intan Ustrix Gresik dan air DAS Brantas Malang.

## 1.4 Tujuan Penelitian

Tujuan dilakukan penelitian ini yaitu :

1. Mengetahui tingkat stabilitas reagen bunga merak sebagai *natural reagent*.
2. Menentukan kondisi pH, waktu reaksi dan laju alir optimum penentuan kadmium (Cd) dengan reagen alami menggunakan SIA.
3. Mengaplikasikan SIA untuk penentuan kadmium (Cd) dalam air sungai dan air limbah industri.

## 1.5 Manfaat Penelitian

Manfaat penelitian ini adalah dapat mengetahui tingkat stabilitas reagen alami dari bunga merak, menghasilkan metode penelitian

kadmium (Cd) yang efisien, teliti, akurat, cepat dan sensitif menggunakan reagen alami serta mengetahui kadar kadmium (Cd) air sungai dan limbah industri sehingga keadaannya dapat diketahui.



## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Logam Berat Kadmium

Logam kadmium adalah unsur pada sistem periodik yang terletak di antara unsur seng (Zn) dan merkuri (Hg). Di alam, logam kadmium berbentuk kation divalen ( $\text{Cd}^{2+}$ ) dan membentuk kompleks dengan unsur lain (ex.  $\text{CdCl}_2$ ). Logam kadmium terdapat di muka bumi  $\pm$  sebesar 0,1 ppm (*part per million*). Kadmium dalam air laut berbentuk senyawa klorida ( $\text{CdCl}_2$ ), sedangkan dalam air tawar berbentuk karbonat ( $\text{CdCO}_3$ ) [13].

Logam kadmium adalah logam yang memiliki sifat beracun dan berbahaya bagi manusia. Paparan logam kadmium meskipun dalam jumlah yang kecil dapat menghambat kerja paru-paru, muntah, diare, anemia, bahkan dapat menyebabkan kanker paru-paru, kerusakan ginjal dan hati serta kematian [14]. Paparan logam kadmium pada manusia umumnya terjadi melalui saluran pernafasan dan saluran pencernaan. Paparan logam kadmium pada manusia paling banyak bersumber dari asap rokok. Pada ginjal dan darah perokok aktif ditemukan lebih banyak kadar logam kadmium dibandingkan pada perokok pasif [15]. Selain itu, paparan logam kadmium juga dapat bersumber dari air, udara, makanan dan berbagai jenis kegiatan industri [16].

#### 2.2 *Caesalpinia pulcherrima* (Bunga Merak)

*Caesalpinia pulcherrima* atau biasa disebut bunga merak adalah tanaman hias yang dapat dijumpai di semua negara dengan iklim tropis seperti Indonesia, India, Thailand dan lain-lain. Bunga merak merupakan tumbuhan semak dengan cabang rendah yang dapat tumbuh hingga setinggi 4 m. Bunga merak memiliki warna merah, jingga dan kuning yang bergantung pada tempat dimana bunga ini tumbuh [17]. Tumbuhan bunga merak ditunjukkan pada gambar 2.1 [18]:



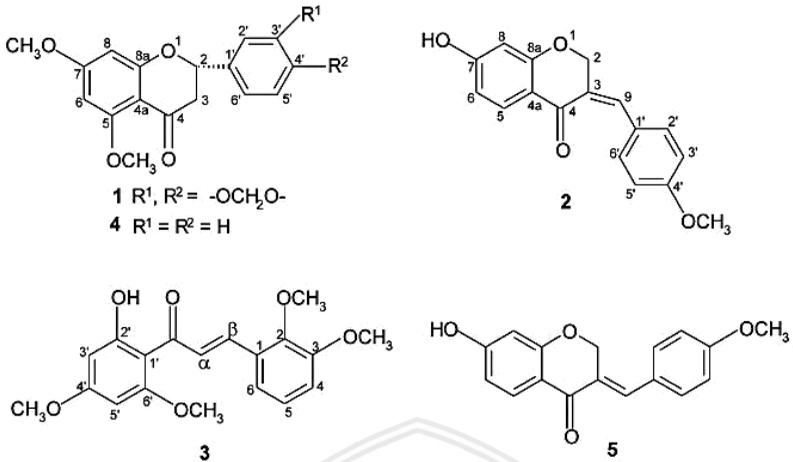
**Gambar 2.1** :Tumbuhan Bunga Merak

Klasifikasi bunga merak adalah sebagai berikut [18]:

Kingdom	: Plantae
Divisi	: Magnoliophyta
Kelas	: Magnoliopsida
Ordo	: Fabales
Famili	: Fabaceae
Genus	: <i>Caesalpinia</i>
Species	: <i>pulcherrima</i>

Di beberapa negara, tanaman bunga merak banyak dimanfaatkan tidak hanya sebagai tanaman hias, namun juga sebagai tanaman obat karena kandungan flavonoid yang tinggi. Bunga merak memiliki banyak manfaat antara lain sebagai obat penyakit bronchitis, asma, malaria, batu ginjal serta sebagai anti-piretik, anti-mikrobal, anti-bakterial, anti-virus dan antioksidan [19].

Senyawa kimia yang terkandung dalam tanaman bunga merak cukup banyak, salah satunya adalah flavonoid yang dominan terkandung pada semua bagian tanaman (bunga, daun, buah, dan batang) [20]. Pada bagian bunga tanaman bunga merak, senyawa flavonoid yang dominan adalah senyawa jenis flavanoid, antara lain (1) *5,7-dimethoxy-3',4'-methylenedioxyflavanone*, (3) *2'-hydroxy-2,3,4',6'-tetra-methoxychalcone*, (4) *5,7-dimethoxyflavanone*, (2) *isobonducellin* dan (5) *bonducellin* [21]. Senyawa-senyawa jenis flavanoid inilah yang diperkirakan dapat membentuk senyawa kompleks dengan logam kadmium.



Gambar 2.2 Senyawa Kimia Bunga Merak

## 2.3 Metode Analisa Logam Kadmium

### 2.3.1 Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS)

AAS merupakan instrument umum yang sering digunakan untuk menentukan kadar logam dalam suatu sampel. Metode AAS adalah metode yang sangat sesuai untuk memantau logam berat dalam perairan. Metode AAS untuk logam kadmium memiliki limit deteksi sebesar 0,010 µg/L [7]. Metode ini merupakan metode yang akurat dan cepat, namun untuk analisis sampel dengan konsentrasi yang rendah, membutuhkan pemisahan analit dari sampel terlebih dahulu.

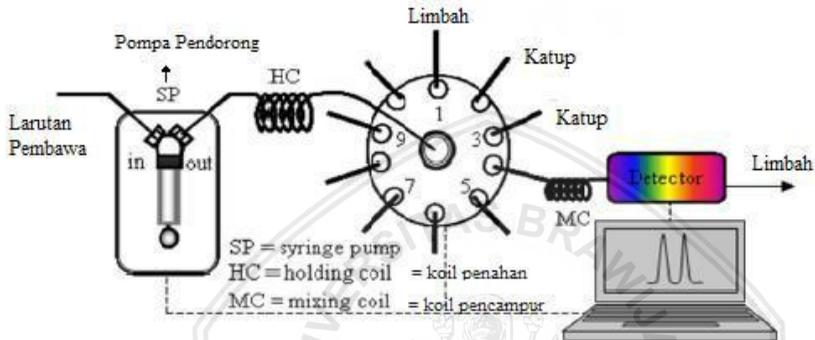
### 2.3.2 Spektrofotometri UV-Vis

Penentuan logam kadmium menggunakan spektrofotometri UV-Vis dilakukan dengan mereaksikan sampel yang mengandung logam kadmium dengan suatu pereaksi tertentu, sehingga dapat terbentuk kompleks berwarna yang dapat terukur pada panjang gelombang daerah visible. Pada penelitian Lee dan Choi [22], digunakan reagen APDC (ammonium pyrrolidinedithiocarbamate) yang membentuk kompleks dengan logam Cd dan pengukuran tersebut menghasilkan limit deteksi sebesar 0,0493 µg/mL [22].

## 2.4 Sequential Injection Analysis (SIA)

Sequential Injection Analysis (SIA) merupakan metode analisis menggunakan teknik injeksi alir yang dikembangkan oleh Ruzicka

dan Marshall pada awal tahun 1970. SIA sangat berguna dalam pengukuran sampel dengan volume yang kecil, dalam jumlah banyak sehingga dapat menghemat penggunaan reagen/sampel dan mempersingkat waktu pengukuran [23]. Sistem SIA terdiri dari *syringe pump*, *holding coil*, *selection valve*, dan detektor. Komponen-komponen pada sistem SIA tersebut dihubungkan satu sama lain dengan pipa kapiler PTFE [12]. Berikut adalah rangkaian dari SIA [12]:

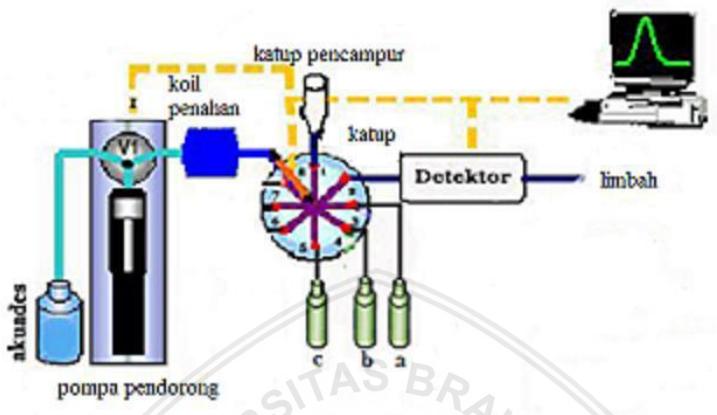


**Gambar 2.3** : Komponen SIA

Metode SIA memiliki keunggulan jika dibandingkan dengan teknik FIA (*Flow Injection Analysis*) yaitu antara lain [24]:

- SIA hanya menggunakan satu saluran alir meskipun sampel yang diuji memiliki jumlah yang banyak. Pada FIA penambahan saluran alir dibutuhkan jika sampel / reagen yang digunakan lebih dari satu.
- Dengan SIA, penggunaan sampel dan reagen relatif sedikit.
- Saluran tunggal SIA memungkinkan penggunaan pipa bercabang yang sama dalam penentuan sampel / reagen dengan jangkauan yang luas.
- Pada sistem SIA, suatu katup tertentu dapat terkalibrasi secara otomatis sehingga mudah untuk digunakan.
- Pada sistem SIA, pengukuran sampel dan reagen yang akurat memerlukan kontrol komputer, sehingga otomatisasi pengukuran komputer.

Saat ini, telah dikembangkan metode SIA dengan penambahan *valve mixing* (VM) atau katup dengan suatu *chamber* sebagai tempat reaksi antara reagen dan sampel, seperti pada penelitian Rinda [25]. Berikut rangkaian SIA dari SIA-VM [25]:



Gambar 2.4 Rangkaian SIA-VM

## 2.5 Spektrofotometri UV-Visible

Spektrofotometri UV-Visible merupakan salah satu teknik analisis kuantitatif pada sampel dengan mengukur radiasi sinar ultraviolet atau radiasi sinar *visible* yang diserap oleh zat-zat dalam suatu larutan dengan mengaplikasikan hukum Lambert-Beer [26].

Hukum Lambert-Beer menjelaskan bahwa absorbansi suatu larutan berbanding lurus dengan konsentrasi larutan. Hal ini menunjukkan semakin banyak molekul yang mampu menyerap sinar pada panjang gelombang tertentu, maka sinar yang diserap juga semakin besar [27]. Berikut persamaan hukum Lambert-Beer [27]:

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c \quad (2.1)$$

Dari persamaan tersebut dijelaskan bahwa **A** adalah absorbansi,  $\epsilon$  adalah adsorptivitas molar, **b** adalah tebal kuvet (cm) dan **c** adalah konsentrasi molar zat terlarut.

## BAB III

### METODE PENELITIAN

#### 3.1 Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian dan perancangan alat dilakukan di Laboratorium Kimia Analitik dan UPT Instrumentasi Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Brawijaya Malang selama empat bulan mulai Februari sampai Mei 2018.

#### 3.2 Alat dan Bahan Penelitian

##### 3.2.1 Alat-Alat Penelitian

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain peralatan gelas, pisau plastik, neraca analitis Mettler, *laboratory-made SIA system* yang terdiri dari *syringe pump* (SP; Hamilton, Reno, Nevada, USA) dengan volume 2,5 mL, delapan katup *selection valve* (SV; Hamilton, Reno, Nevada, USA), spektrofotometer UV-VIS dan kuvet detektor kolorimeter RGB-LED yang dikontrol komputer menggunakan *home-made software* berbasis *Visual Basic Program*, pipa kapiler (PTFE 0,75 mm i.d), pipa kapiler untuk *holding coil* (PTFE 1,8 mm i.d), dan pH meter (Horiba).

##### 3.2.2 Bahan-Bahan Penelitian

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah bahan-bahan kimia pro analisis (p.a) antara lain  $\text{CdCO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$  dan etanol 96 % kecuali akuades dan bunga merak.

#### 3.3 Tahapan Penelitian

Penelitian ini dilakukan dalam beberapa tahap meliputi:

1. Pembuatan ekstrak bunga merak (*Caesalpinia pulcherrima*)
2. Pembuatan larutan asam nitrat ( $\text{HNO}_3$ )
3. Pembuatan larutan  $\text{Cd}^{2+}$
4. Preparasi alat SIA
5. Penentuan pH optimum larutan kompleks  $\text{CdCO}_3$  dan reagen
6. Penentuan stabilitas reagen alami
7. Optimasi parameter
  - a. Penentuan pH optimum
  - b. Penentuan waktu reaksi optimum

- c. Penentuan laju alir optimum menuju detektor
8. Pembuatan kurva baku
9. Preparasi dan pengukuran kadar  $\text{Cd}^{2+}$  pada limbah industri
10. Pengukuran LOD dan Uji Validitas
11. Analisis data

### **3.4 Prosedur Kerja Penelitian**

#### **3.4.1 Pembuatan ekstrak bunga merak**

Bunga merak dipotong kecil-kecil menggunakan pisau plastik dan ditimbang sebanyak 40 g. Selanjutnya dimasukkan dalam gelas kimia 250 mL dan ditambahkan etanol 96% sebanyak 100 mL. Campuran bunga merak dan etanol 96% didiamkan selama 24 jam pada suhu ruang. Kemudian hasil maserasi disaring menggunakan kertas saring dan dimasukkan dalam labu ukur 100 mL serta ditandabatkan menggunakan etanol 96%. Larutan dikocok hingga homogen sehingga diperoleh reagen dari ekstrak bunga merak.

#### **3.4.2 Pembuatan Larutan $\text{HNO}_3$ 1 M dari $\text{HNO}_3$ pekat**

Larutan  $\text{HNO}_3$  pekat diambil sebanyak 7 mL menggunakan gelas ukur 10 mL dan dimasukkan ke dalam gelas kimia 100 mL yang telah berisi akuades. Larutan tersebut dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL dan ditandabatkan dengan akuades. Larutan dikocok hingga homogen sehingga didapatkan larutan  $\text{HNO}_3$  1 M.

#### **3.4.3 Pembuatan Larutan $\text{CdCO}_3$ 100 ppm**

Padatan  $\text{CdCO}_3$  ditimbang sebanyak 0,0153 g dan dilarutkan dengan sedikit  $\text{HNO}_3$  dalam gelas kimia 100 mL kemudian diaduk dengan spatula. Selanjutnya larutan tersebut dimasukkan dalam labu ukur 100 mL dan ditandabatkan dengan akuades serta dikocok hingga homogen sehingga diperoleh larutan  $\text{CdCO}_3$  100 ppm.

#### **3.4.4 Pembuatan Larutan $\text{CdCO}_3$ 0; 0,2; 0,4; dan 0,8 ppm dari 1 ppm**

Larutan  $\text{CdCO}_3$  1 ppm diambil sebanyak 0; 2; 4; 6; dan 8 mL menggunakan pipet ukur 10 mL dan dipindahkan ke dalam labu ukur 10 mL kemudian ditandabatkan dengan akuades. Larutan dikocok hingga homogen sehingga diperoleh larutan  $\text{CdCO}_3$  dengan konsentrasi 0; 0,2; 0,4; dan 0,8 ppm.

### 3.4.5 Pengukuran Sampel dengan Alat SIA

Pengukuran sampel dengan alat SIA dibagi menjadi 3 tahapan antara lain :

a. Pencucian pipa kapiler (*line*)

Semua pipa kapiler dan detektor dicuci menggunakan akuades dengan cara *syringe valve* diatur pada posisi *in* dan *syringe pump* mengambil sebanyak 2500  $\mu\text{L}$  akuades dengan kecepatan 100  $\mu\text{L}/\text{detik}$ . Selanjutnya *syringe valve* diubah pada posisi *out* dan *syringe valve* akan mengalirkan akuades pada *holding coil* yang selanjutnya dialirkan menuju *selection valve* pada masing-masing pos. akuades yang dialirkan menuju *reaction chamber* di pos 1 dan line 2,4,5,6, 7 dan 8 sebanyak 300  $\mu\text{L}$  dengan laju alir 100 $\mu\text{L}/\text{detik}$ . Sisa akuades dialirkan menuju pos 3 yaitu detektor dengan laju alir 100  $\mu\text{L}/\text{detik}$ .

b. Pengisian *line* yang akan digunakan

Setiap *line* pada masing-masing pos dialiri dengan larutan  $\text{Cd}^{2+}$  (sampel atau standar), reagen, dan  $\text{HNO}_3$ . *Syringe valve* diatur pada posisi *out* dan *syringe pump* mengambil 200  $\mu\text{L}$  reagen pada pos 4 dengan laju alir 50  $\mu\text{L}/\text{detik}$ . Kemudian *syringe pump* mengambil 200  $\mu\text{L}$  larutan  $\text{Cd}^{2+}$  untuk mengisi *line* pada pos 5 dengan laju alir 50  $\mu\text{L}/\text{detik}$ . Selanjutnya *syringe pump* mengambil 100  $\mu\text{L}$   $\text{HNO}_3$  untuk mengisi *line* pada pos 6 dengan laju alir 50  $\mu\text{L}/\text{detik}$ . Kelebihan dari larutan reagen,  $\text{Cd}^{2+}$  dan  $\text{HNO}_3$  yang berada pada *holding coil* dialirkan menuju pos 2 dengan laju alir 50  $\mu\text{L}/\text{detik}$ .

c. Pendeteksian Larutan  $\text{Cd}^{2+}$

*Syringe valve* diatur pada posisi *out* dan *syringe pump* mengambil larutan reagen dengan laju alir 50  $\mu\text{L}/\text{detik}$  dari pos 4 menuju *holding coil*. Selanjutnya *syringe pump* mengambil larutan  $\text{Cd}^{2+}$  dari pos 5 dengan laju alir 50  $\mu\text{L}/\text{detik}$  menuju *holding coil*. Kemudian *syringe pump* mengambil larutan  $\text{HNO}_3$  dengan laju alir 50  $\mu\text{L}/\text{detik}$  dari pos 6. Volume dan pH larutan disesuaikan dengan hasil optimasi. Pada *holding coil* akan terbentuk segmen  $\text{Cd}^{2+}$ -reagen yang selanjutnya dialirkan ke *reaction chamber* pada pos 1 untuk direaksikan dengan waktu reaksi optimum. Selanjutnya produk yang dihasilkan dari *reaction chamber* dialirkan menuju detektor melalui *line* pada pos 3 dengan laju alir optimum dan diukur absorbansinya.

### **3.4.6 Penentuan Stabilitas Reagen Alami**

Penentuan tingkat stabilitas reagen alami dilakukan dengan cara mengukur absorbansi reagen alami menggunakan spektrofotometer UV-Vis selama 14 hari pada panjang gelombang maksimum reagen ( $\lambda$  maks) yaitu 663 nm.

### **3.4.7 Optimasi Parameter**

#### **3.4.7.1 Penentuan pH Optimum**

Optimasi pH menggunakan prosedur 3.4.5. Pada tahap ini digunakan volume larutan reagen ekstrak bunga merak sebanyak 200  $\mu\text{L}$  dan larutan  $\text{Cd}^{2+}$  sebanyak 100  $\mu\text{L}$  dengan konsentrasi 1 ppm, waktu reaksi 10 detik dan laju alir produk ke detektor 100  $\mu\text{L}/\text{detik}$ . pH yang digunakan yaitu 2; 2,5; 3; 3,5; 4; dan 4,5.

#### **3.4.7.2 Penentuan Waktu Reaksi Optimum**

Optimasi waktu reaksi menggunakan prosedur 3.4.5. pada tahap ini digunakan volume larutan reagen ekstrak bunga merak sebanyak 200  $\mu\text{L}$ , volume larutan  $\text{Cd}^{2+}$  sebanyak 100  $\mu\text{L}$  dengan konsentrasi 1 ppm, laju alir produk ke detektor 100  $\mu\text{L}/\text{detik}$  dan pH larutan kompleks optimum. Waktu reaksi yang digunakan yaitu 5, 10, 15, dan 20 detik.

#### **3.4.7.3 Penentuan Laju Alir Menuju Detektor Optimum**

Optimasi laju alir produk menuju detektor menggunakan prosedur 3.4.5. pada tahap ini digunakan volume larutan reagen ekstrak bunga merak sebanyak 200  $\mu\text{L}$ , volume larutan  $\text{Cd}^{2+}$  sebanyak 100  $\mu\text{L}$  dengan konsentrasi 1 ppm, waktu reaksi 10 detik dan pH larutan kompleks optimum. Laju alir menuju detektor yang digunakan yaitu 100, 125, 150, 175, dan 200  $\mu\text{L}/\text{detik}$ .

### **3.4.8 Pembuatan Kurva Baku Kadmium ( $\text{Cd}^{2+}$ )**

Pembuatan kurva baku logam kadmium dilakukan dengan menggunakan alat SIA sesuai prosedur yang telah dijelaskan sebelumnya pada semua kondisi optimum. Konsentrasi kadmium yang digunakan adalah 0;0,2;0,4;0,6;0,8 dan 1 ppm. Hasil absorbansi yang kadmium yang diperoleh dari pengukuran dengan SIA di plotkan pada kurva dengan sumbu x adalah konsentrasi kadmium dan sumbu y adalah absorbansi.

### 3.4.9 Preparasi dan Pengukuran Sampel Air Sungai dan Air Limbah Industri

Sampel air sungai dan air limbah industri yang digunakan pada penelitian ini antara lain :

1. Sungai Tambak Oso Surabaya, koordinat : 7°19'48.5"S 112°45'27.8"E
2. Air Limbah PT. Intan Ustrix Gresik, koordinat : 7°08'19.8"S 112°37'14.8"E
3. DASBrantasMalang, koordinat:7°58'43.2"S 112°37'52.4"E

Preparasi sampel air sungai dan air limbah industri dilakukan dengan cara pengambilan sampel pada tiga titik di daerah sungai dan pembuangan limbah industri. Kemudian sampel air limbah disaring menggunakan saringan filter 0,45  $\mu\text{m}$ . Selanjutnya sampel yang didapatkan diukur menggunakan SIA dengan kondisi pH, volume reagen, waktu reaksi, dan laju alir optimum sesuai prosedur 3.4.5.

### 3.4.10 Pengukuran LOD dan Uji Validitas

Pengukuran LOD (*Limit of Detection*) dilakukan dengan cara mengukur absorbansi blanko menggunakan perangkat alat SIA dan detektor spektrofotometer UV-Vis dengan 10 kali ulangan, kemudian absorbansi yang dihasilkan di *plot* pada kurva baku yang didapat.

Uji Validitas dilakukan dengan cara mengukur absorbansi sampel yang telah ditambahkan larutan standar dengan konsentrasi dan volume tertentu, selanjutnya hasil yang didapat dihitung menggunakan perhitungan % *recovery*.

## 3.5 Analisa Data

### 3.5.1 Perhitungan Persamaan Korelasi Linier dan Koefisien Korelasi

Persamaan regresi linear yang digunakan untuk pembuatan kurva baku kadmium adalah sebagai berikut [28]:

$$y = ax + b \quad (3.1)$$

y adalah absorbansi dan x adalah konsentrasi larutan kadmium yang terukur. Nilai koefisien a dan b dihitung dengan persamaan 3.2 dan 3.3 [28]

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n x_i \cdot y_i}{\sum_{i=1}^n x_i^2} \quad (3.2)$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n} - a \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (3.3)$$

Sedangkan koefisien korelasi menggunakan persamaan 3.4 [28]

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n x_i \cdot y_i}{\sqrt{(\sum_{i=1}^n x_i^2)(\sum_{i=1}^n y_i^2)}} \quad (3.4)$$

### 3.5.2 Perhitungan Nilai Rata-rata

Setelah dilakukan beberapa kali pengulangan pengukuran absorbansi dan didapatkan konsentrasi pada kondisi optimum, nilai rata-rata konsentrasi dapat ditentukan dengan persamaan 3.5

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n} \quad (3.5)$$

Keterangan :

$\bar{x}$  = nilai rata-rata

$x_n$  = data pengulangan ke-n

$n$  = banyaknya pengulangan

### 3.5.3 Perhitungan Standar Deviasi

Standar deviasi ditentukan dengan persamaan 3.6

$$SD = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2$$

$$= \sqrt{\frac{((x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + \dots + (x_i - \bar{x})^2)}{N-1}} \quad (3.6)$$

$$RSD = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100\% \quad (3.7)$$

Keterangan :

SD = standar deviasi

$\bar{x}$  = nilai rata-rata

$x_i$  = data pengulangan ke-n

$N$  = banyaknya pengulangan

RSD = standar deviasi relatif

### 3.5.4 Perhitungan Limit Deteksi

Limit deteksi dapat ditentukan dengan persamaan 3.8

$$\begin{aligned} A_{\text{LOD}} - A_{\text{B}} &= 3.S_{\text{B}} \\ A_{\text{LOD}} &= A_{\text{B}} + S_{\text{B}} \end{aligned} \quad (3.8)$$

$A_{\text{LOD}}$  yang diperoleh selanjutnya di plot ke dalam persamaan regresi linear kurva kalibrasi, sehingga didapatkan nilai LOD kadmium dengan menggunakan persamaan 3.9

$$y = ax + b$$

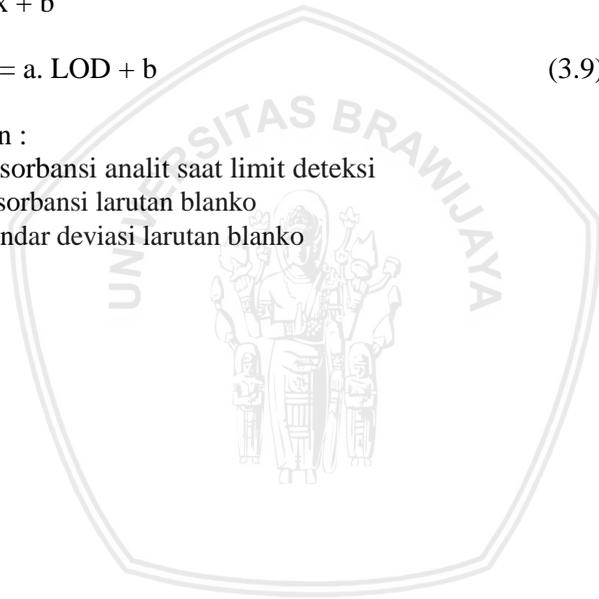
$$A_{\text{LOD}} = a \cdot \text{LOD} + b \quad (3.9)$$

Keterangan :

$A_{\text{LOD}}$  = absorbansi analit saat limit deteksi

$A_{\text{B}}$  = absorbansi larutan blanko

$S_{\text{B}}$  = standar deviasi larutan blanko

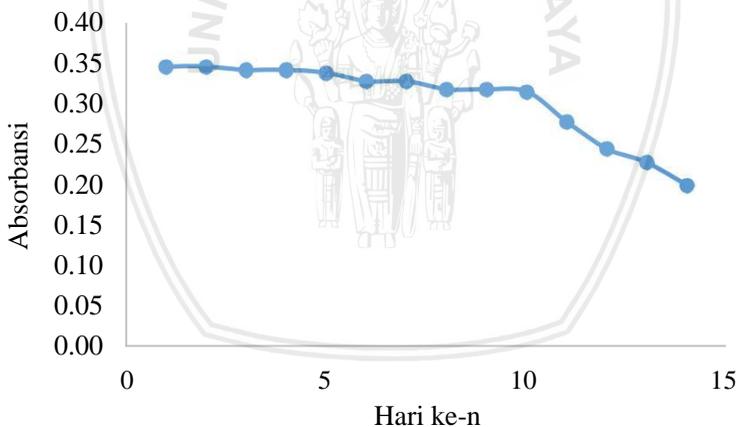


## BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini dilakukan untuk mendeteksi kandungan logam kadmium pada air sungai dan air limbah dengan metode *Sequential Injection Analysis* (SIA). Pendeteksian logam kadmium didasarkan pada pembentukan kompleks logam Cd-reagen yang berwarna coklat kemerahan pada panjang gelombang 672,6 nm. Sebelum pendeteksian logam kadmium, dilakukan optimasi pH, waktu reaksi dan laju alir produk menuju detektor.

### 4.1 Penentuan Stabilitas Reagen

Penentuan stabilitas reagen dilakukan agar diketahui seberapa stabil reagen bunga merak yang merupakan *natural reagent* dapat berfungsi sebagai pengompleks logam Cd. Kestabilan reagen diketahui dari hasil pengukuran absorbansi reagen bunga merak selama 14 hari. Hasil penentuan kestabilan reagen ditunjukkan pada gambar 4.1.



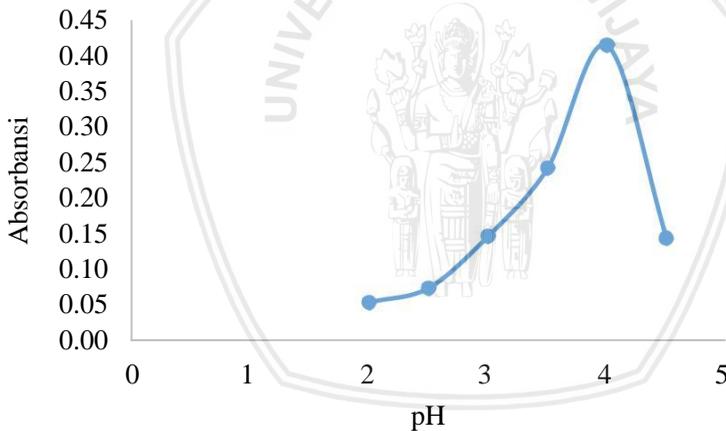
**Gambar 4.1** Grafik hubungan antara hari pengukuran dengan absorbansi reagen bunga merak. Kondisi :  $\lambda$  maksimum saat pengukuran 663 nm, diukur selama 14 hari

Dari gambar 4.1 dapat diketahui pengukuran absorbansi reagen selama 10 hari masih cukup stabil, yang menunjukkan bahwa kestabilan reagen bunga merak hanya bertahan selama 10 hari. Sedangkan pada hari ke-11 hingga hari ke-14 absorbansi reagen mulai menurun, hal ini dapat disebabkan karena terjadi dekomposisi pada senyawa penyusun reagen tersebut sehingga menyebabkan penurunan nilai absorbansi.

## 4.2 Optimasi Parameter

### 4.2.1 Penentuan pH

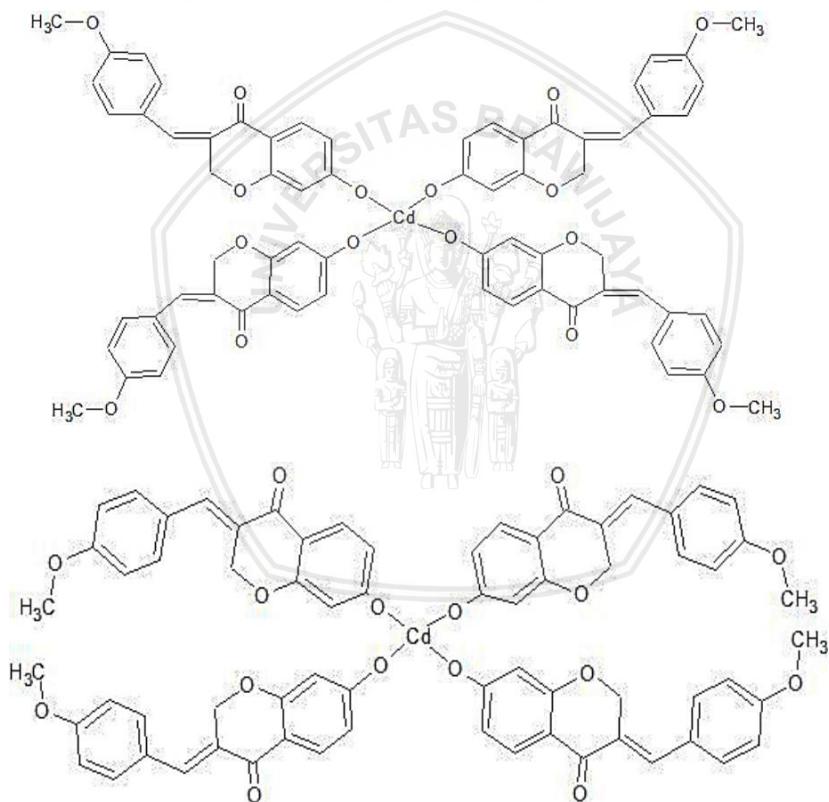
Kondisi optimum pH pembentukan kompleks logam Cd-reagen dapat diketahui dari nilai absorbansi yang terukur pada spektrofotometer UV-Vis. Optimasi pH perlu dilakukan agar diketahui pada pH berapa kompleks logam Cd-reagen dapat terbentuk seluruhnya secara optimum. Optimasi pH dilakukan dengan menggunakan pH 2-4,5. Hasil optimasi pH ditunjukkan pada gambar 4.2.

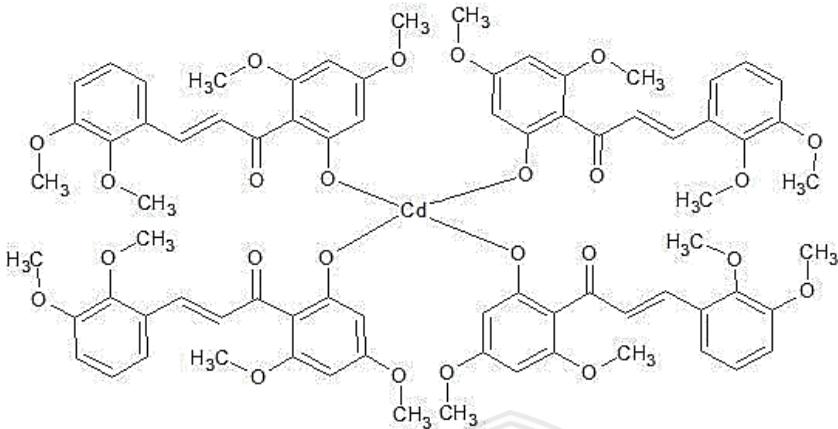


**Gambar 4.2** Grafik hubungan antara pH dengan absorbansi kompleks logam Cd-reagen. Kondisi : 60  $\mu\text{L}$   $\text{Cd}^{2+}$  1 ppm, 60  $\mu\text{L}$  reagen bunga merak, waktu reaksi 10 detik dan laju alir produk ke detektor 200  $\mu\text{L}/\text{detik}$

Dari gambar 4.2 dapat dilihat bahwa pada pH 2 - 4 absorbansi kompleks logam Cd-reagen mengalami kenaikan, sedangkan pada

pH 4,5 absorbansi menurun. Pada rentang absorbansi 2 – 3,5 terjadi hidrolisis yang mengganggu pembentukan kompleks sehingga absorbansi yang dihasilkan belum maksimum. Absorbansi tertinggi terbentuk saat larutan kompleks logam Cd-reagen berada pada pH 4. Pada pH tersebut, reagen yang mengandung senyawa dengan gugus -OH akan terdeprotonasi secara sempurna sehingga senyawa tersebut dapat mengikat logam Cd dengan berikatan secara kovalen koordinasi, seperti pada penelitian Enamul dan Ullah [8]. Senyawa-senyawa yang terkandung dalam reagen bunga merak yang diperkirakan dapat mengikat logam Cd ditunjukkan pada gambar 2.2 [21]. Berdasarkan struktur senyawa tersebut, bentuk senyawa kompleks yang diusulkan ditunjukkan pada gambar 4.3.





**Gambar 4.3** Senyawa kompleks yang terbentuk antara logam Cd-reagen

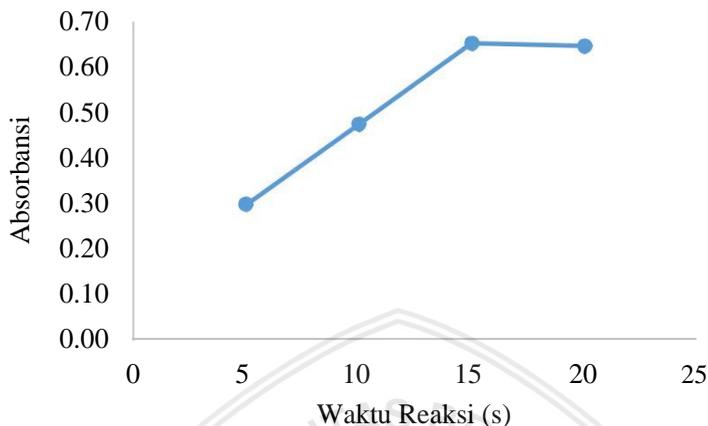
Pada pH 4,5 terjadi penurunan absorbansi, dimungkinkan karena terdapat senyawa lain dalam reagen bunga merak yang bereaksi dengan senyawa/ion pengganggu yang ada dalam larutan standar  $\text{CdCO}_3$ . Selain itu dapat juga disebabkan karena mulai terbentuk ion  $\text{OH}^-$  yang akan bereaksi dengan logam Cd membentuk hidroksida logam yang akan mengendap pada pH 9,56 sehingga absorbansi yang dihasilkan mulai menurun.

#### 4.2.2 Penentuan Waktu Reaksi

Penentuan waktu reaksi optimum dilakukan untuk mengetahui berapa lama waktu yang dibutuhkan untuk pembentukan kompleks Cd-reagen secara sempurna. Waktu reaksi yang digunakan yaitu 5-20 detik. Hasil optimasi waktu reaksi ditunjukkan pada gambar 4.4.

Dari gambar 4.4 ditunjukkan bahwa waktu reaksi yang meningkat sebanding dengan absorbansi yang juga meningkat, namun pada waktu 15-20 detik, absorbansi cenderung konstan. Pada penentuan waktu reaksi optimum, waktu yang digunakan adalah 15 detik dikarenakan saat waktu reaksi diatas 15 detik, tidak ada peningkatan absorbansi secara signifikan, serta untuk mengefisienkan waktu analisis. Digunakan waktu reaksi optimum 15 detik karena pada waktu reaksi tersebut pembentukan kompleks logam Cd-reagen

terjadi secara optimum dan stabil, sehingga pada waktu reaksi di atas 15 detik sudah tidak terjadi pembentukan kompleks logam Cd-reagen.



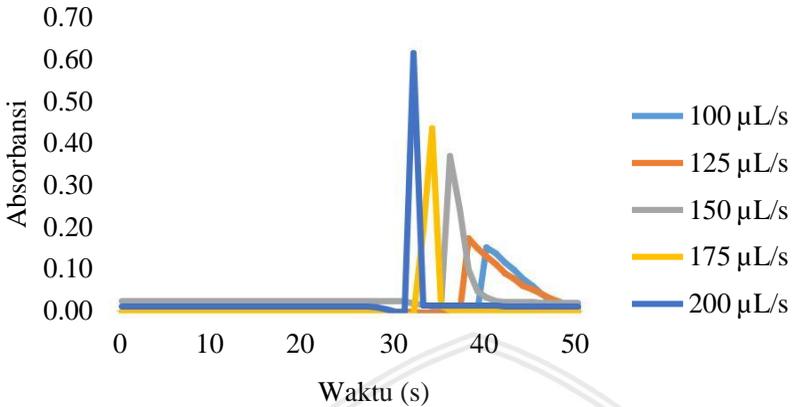
**Gambar 4.4** Grafik hubungan antara waktu reaksi dengan absorbansi kompleks logam Cd-reagen. Kondisi : 60  $\mu\text{L}$   $\text{Cd}^{2+}$  1 ppm, 60  $\mu\text{L}$  reagen bunga merak, pH larutan 4 dan laju alir produk ke detektor 200  $\mu\text{L}/\text{detik}$

#### 4.2.3 Penentuan Laju Alir Menuju Detektor

Penentuan laju alir optimum dilakukan untuk mengetahui pengaruh cepat lambat aliran produk menuju detektor terhadap hasil analisis dan bentuk pita serapan yang dihasilkan. Digunakan beberapa laju alir agar diketahui kondisi optimum pengukuran kadmium. Laju alir yang digunakan yaitu pada 100-200  $\mu\text{L}/\text{detik}$ . Hasil optimasi laju alir produk menuju detektor ditunjukkan pada gambar 4.5.

Dari gambar 4.5 diketahui bahwa laju alir optimum yang digunakan yaitu 200  $\mu\text{L}/\text{detik}$  dikarenakan pada laju alir tersebut dihasilkan absorbansi yang tinggi, bentuk *peak* tajam, tidak terbentuk *tailing* dan waktu deteksi yang cepat. Jika laju alir produk menuju detektor terlalu lambat maka akan terjadi dispersi pada produk ke dalam *carrier* sehingga terjadi penurunan absorbansi pada produk serta akan dihasilkan *tailing* pada *peak* yang muncul. Sedangkan apabila laju alir produk menuju detektor terlalu cepat, menyebabkan produk tidak dapat terdeteksi secara tepat oleh detektor serta

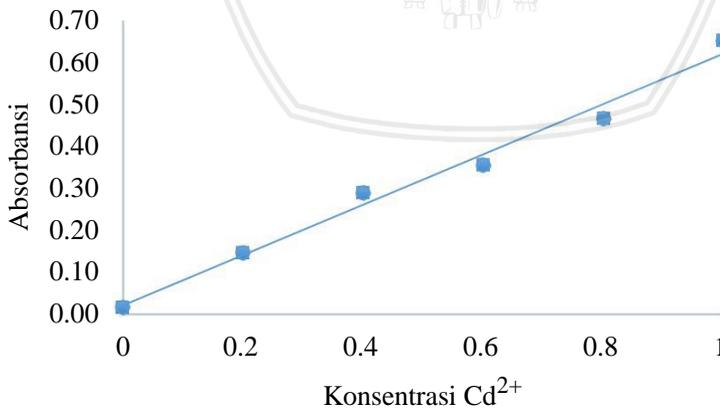
menyebabkan tekanan balik yang besar dan dapat memutuskan pipa kapiler sehingga produk tidak dapat masuk ke dalam detektor.



**Gambar 4.5** Grafik hubungan antara waktu dengan absorbansi kompleks logam Cd-reagen. Kondisi : 60 µL  $Cd^{2+}$  1 ppm, 60 µL reagen bunga merak, pH larutan 4 dan waktu reaksi 15 detik.

### 4.3 Pembuatan Kurva Baku

Pembuatan kurva baku dilakukan dengan mengukur absorbansi dari kompleks logam Cd-reagen dengan konsentrasi logam Cd sebesar 0-1 ppm. Pengukuran kurva baku menggunakan semua kondisi optimum parameter yang telah ditentukan. Hasil dari pengukuran kurva baku dapat dilihat pada gambar 4.6.



**Gambar 4.6** Kurva baku kompleks logam Cd-reagen

Dari kurva baku yang ditunjukkan pada gambar 4.6, diperoleh persamaan  $A = 0,6007C + 0,0212$  dengan koefisien korelasi (R) sebesar 0,9855 dan C adalah konsentrasi logam kadmium yang diperoleh. Limit deteksi ( $S/N = 3$ ) dari larutan blanko ( $n=15$ ) yang diperoleh berdasarkan kurva baku yaitu sebesar 1,3 ppb.

#### 4.4 Pengukuran Logam Kadmium pada Sampel

Pada penelitian ini, pengukuran kadmium pada sampel dilakukan menggunakan metode SIA. Sampel yang digunakan berasal dari sungai Tambak Oso Surabaya (sampel A), Limbah PT. Intan Ustrix Gresik (Sampel B) dan Daerah Aliran Sungai (DAS) Brantas Malang (Sampel C). Hasil dari pengukuran logam kadmium pada sampel ditunjukkan pada tabel 4.1.

Absorbansi sampel yang telah diukur menggunakan detektor spektrofotometer UV-Vis dimasukkan dalam persamaan kurva baku  $A = 0,6007C + 0,0212$  dengan koefisien korelasi (R) sebesar 0,9855. Dari tabel 4.1 dapat diketahui bahwa air sungai Tambak Oso, Surabaya dan air DAS Brantas, Malang memiliki kadar logam kadmium di atas ambang batas untuk semua klasifikasi baku mutu air yang telah ditentukan dalam Peraturan Pemerintah No. 82 Tahun 2001 tentang pengelolaan kualitas air dan pengendalian pencemaran air yaitu sebesar 0,01 ppm [6].

**Tabel 4.1** Hasil pengukuran kadmium pada sampel

Sampel	Konsentrasi Cd <sup>2+</sup> ditambahkan (ppm)	Konsentrasi Cd <sup>2+</sup> diperoleh (ppm)	SD	% Recovery
A	0,000	0,024	0,001	-
	0,050	0,072	0,001	94 %
B	0,000	0,111	0,004	-
	0,050	0,158	0,003	97%
C	0,000	0,324	0,010	-
	0,050	0,351	0,010	93%

Sedangkan air limbah PT. Intan Ustrix, Gresik memiliki kadar logam kadmium masih di bawah ambang batas yang diperbolehkan

berdasarkan *Guideline for The Utilization and Disposal of Wastewater Sludge* yaitu sebesar 70,9 ppm [29].

Hasil pengukuran logam kadmium pada sampel diuji keakuratan menggunakan uji validitas. Dari tabel 4.1 ditunjukkan bahwa dari hasil uji validitas, pengukuran logam kadmium menggunakan SIA memiliki akurasi yang tinggi, dengan % *recovery* masing-masing sampel yaitu 94%, 97% dan 93 %.

Berdasarkan hasil uji pengukuran logam kadmium pada sampel air sungai dan air limbah, metode SIA dapat direkomendasikan sebagai metode pengukuran logam kadmium. Hal ini dikarenakan metode ini dilakukan dengan waktu analisis yang cepat, sensitivitas yang tinggi meskipun menggunakan volume larutan yang kecil serta hasil pengukuran yang akurat, dibuktikan dengan hasil % *recovery* yang mencapai > 90%.



## BAB V PENUTUP

### 5.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa :

1. Tingkat stabilitas reagen bunga merak sebagai *natural reagent* adalah selama 10 hari, ditandai dengan nilai absorbansi yang stabil.
2. Kondisi optimum pengukuran logam kadmium (Cd) dengan reagen alami menggunakan SIA dalam air sungai dan air limbah yaitu pada pH 4, waktu reaksi 15 detik dan laju alir produk menuju detektor 200  $\mu\text{L}/\text{detik}$ . Pengukuran logam kadmium dalam air sungai dan air limbah pada penelitian ini memiliki batas deteksi sebesar 1,3 ppb.
3. Pengukuran kadar logam kadmium menggunakan metode SIA dapat diaplikasikan pada air sungai dan air limbah industri. Didapatkan kadar logam kadmium pada air sungai Tambak Oso Surabaya sebesar 0,02 ppm; pada air DAS Brantas Malang sebesar 0,32 ppm dan pada air limbah PT. Intan Ustrix Gresik sebesar 0,11 ppm. Hasil tersebut berada di atas ambang batas pengelolaan kualitas air yang ditetapkan bagi sampel air sungai, dan masih berada di bawah ambang batas pengelolaan limbah bagi sampel air limbah. Metode SIA direkomendasikan sebagai metode pengukuran logam kadmium dikarenakan waktu analisis yang cepat, sensitivitas yang tinggi, serta hasil yang akurat.

### 5.2 Saran

Diharapkan untuk penelitian selanjutnya :

1. Mengkaji struktur senyawa dominan dan sifat yang terkandung dalam reagen bunga merak.
2. Dilakukan pengukuran pH pembentukan kompleks sebelum menggunakan alat SIA.
3. Meningkatkan selektivitas reagen alami bunga merak terhadap logam Cd.
4. Menghilangkan ion-ion pengganggu sehingga pengukuran lebih akurat.

## DAFTAR PUSTAKA

1. Supraptini. (2002). **Pengaruh Limbah Industri Terhadap Lingkungan Indonesia**. *Media Litbang Kesehatan*, 12, 10–19.
2. Hasni, M. J. (n.d.). **Department of Community Health, UKM Medical Centre**, Kuala Lumpur.
3. Yoshida, F., Hata, A., & Tonegawa, H. (1999). **Itai-Itai disease and the countermeasures against cadmium pollution by the Kamioka mine**. *Environmental economics and policy studies*, 2(3), 215–229.
4. Sharma, H., Rawal, N., & Mathew, B. B. (n.d.). **The Characteristics, Toxicity And Effects Of Cadmium**.
5. Fo, T., & Monoxide, R. (2012). **Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry**. *Departement of Health and Human Services*.
6. Air, P. P. T. P. K., & Air, D. P. P. (2002). **Peraturan Pemerintah Republik Indonesia Nomor 82 Tahun 2001 Tentang Pengelolaan Kualitas Air Dan Pengendalian Pencemaran Air**, *Presiden Republik Indonesia*.
7. Kojuncu, Ý., Bundalevska, J. M., Ay, Ü., Čundeva, K., Stafilov, T., & Akçin, G. (2004). **Atomic Absorption Spectrometry Determination of Cd, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn, and Tl Traces in Seawater Following Flotation Separation**. *Separation Science and Technology*, 39(11), 2751–2765.
8. Ullah, M. R., & Haque, M. E. (2011). **Spectrophotometric determination of toxic elements (cadmium) in aqueous media**. *Journal of Chemical Engineering*, 25, 1–12.
9. Injang, U., Noyrod, P., Siangproh, W., Dungchai, W., Motomizu, S., & Chailapakul, O. (2010). **Determination of trace heavy metals in herbs by sequential injection analysis-**

**anodic stripping voltammetry using screen-printed carbon nanotubes electrodes.** *Analytica Chimica Acta*, 668(1), 54–60.

10. Grudpan, K., Hartwell, S. K., Lapanantnoppakhun, S., & McKelvie, I. (2010). **The case for the use of unrefined natural reagents in analytical chemistry - A green chemical perspective.** *Analytical Methods*, 2(11), 1651.
11. Grudpan, K., Hartwell, S. K., Wongwilai, W., Grudpan, S., & Lapanantnoppakhun, S. (2011). **Exploiting green analytical procedures for acidity and iron assays employing flow analysis with simple natural reagent extracts.** *Talanta*, 84(5), 1396–1400.
12. Siringkhawut, W., Khanhuathon, Y., Chantiratikul, P., Ponghong, K., & Grudpan, K. (2016). **A green sequential injection spectrophotometric approach using natural reagent extracts from heartwood of caesalpinia sappan linn. for determination of aluminium.** *Analytical Sciences*, 32, 329–336.
13. Fergusson, J. (Ed.). (1989). **The Heavy Elements : Chemistry, Environmental Impact and Health Effects.** New York: Wiley.
14. Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J. (2012). **Heavy Metal Toxicity and the Environment.** In A. Luch (Ed.), *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology* (Vol. 101, pp. 133–164). Basel: Springer Basel.
15. Friberg, L. (1983). **Cadmium.** *Annual Review of Public Health*, 4, 367–373.
16. Kayaalti, Z., Akyüzlü, D. K., & Söylemezoğlu, T. (2015). **Evaluation of the effect of divalent metal transporter 1 gene polymorphism on blood iron, lead and cadmium levels.** *Environmental Research*, 137, 8–13.

17. Yamuna, S. T., & Padma, P. R. (2013). **Antioxidant potential of the flowers of *Caesalpinia pulcherrima*, Swartz in an in vitro system subjected to oxidative stress.** *Journal of Pharmacy Research*, 7(7), 661–665.
18. Pawar, C. R., Kadtan, R. B., Gaikwad, A. A., & Kadtan, D. B. (2011). **Pharmacognostical and physico-chemical standardization of leaves of *Caesalpinia pulcherrima*.** *Int J Res Pharm Chem*, 1, 998–1002.
19. Chiang, L. C. (2003). **In vitro antiviral activities of *Caesalpinia pulcherrima* and its related flavonoids.** *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 52(2), 194–198.
20. Yodsaoue, O. (2012). **Chemical Constituent from *Caesalpinia mimosoides* and *Caesalpinia pulcherrima* and their Anti-inflammatory activity.** *Prince Songkla University*.
21. Srinivas, K. V. N. ., Koteswara Rao, Y., Mahender, I., Das, B., Rama Krishna, K. V. ., Hara Kishore, K., & Murty, U. S. . (2003). **Flavanoids from *Caesalpinia pulcherrima*.** *Phytochemistry*, 63(7), 789–793.
22. Lee, S. G., & Choe, H. S. (2001). **Spectrophotometric Determination of Cadmium and Copper with Ammonium Pyrrolodinedithiocarbamate in Nonionic Tween 80 Micellar Media.** *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 22(5), 463–466.
23. Kradtap Hartwell, S. (2012). **Flow Injection/Sequential Injection Analysis Systems: Potential Use as Tools for Rapid Liver Diseases Biomarker Study.** *International Journal of Hepatology*, 2012, 1–8.
24. Economou, A., Tzanavaras, P. D., & Themelis, D. G. (2005). **Sequential-Injection Analysis: Principles, Instrument Construction, And Demonstration By A Simple Experiment.** *J. Chem. Educ*, 82(12), 1820.

- repository.ub.ac.id
25. Rinda, A. S. (2015). **Pengaruh Konsentrasi Asam Pikrat pada Penentuan Kreatinin Menggunakan Sequential Injection Analysis.** *Jurnal Ilmu Kimia Universitas Brawijaya*, 1(1), pp-587.
  26. Fereja, T. H., Seifu, M. F. S., & Mola, T. Y. M. (2015). **UV-Visible Spectrophotometric Method Development and Quantification of Ciprofloxacin in Tablets Dosage Form.** *American Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 2, 1-8.
  27. Behera, S. (2012). **UV-Visible Spectrophotometric Method Development and Validation of Assay of Paracetamol Tablet Formulation.** *Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques*, 03(06).
  28. Harvey, D. (1980). **Guidelines for Data Acquisition and Data Quality Evaluation in Environmental Chemistry: Standardizing Analytical Methods.** *ACS Committee on Environmental Improvement*, 52, 2242-2249.
  29. Snyman, H., & Herselman, J. (2006). **Guidelines For The Utilisation and Disposal of Wastewater Sludge edition 2.** *Golder Associates Africa*, 1, 1-72.
- 