

BAB V

PEMBAHASAN

Timah oksida adalah senyawa anorganik dengan rumus SnO_2 , secara alami berwarna putih dan merupakan bahan baku paling penting dalam industri timah. SnO_2 merupakan bahan semikonduktor tipe-n dengan celah energi (*band gap*) lebar, yaitu lebih besar dari 3,0 eV dan memiliki struktur kristal tetragonal dan bersifat nonpolar (Batzill, 2005). Sementara itu, nanopartikel akan mempunyai ukuran partikel sangat kecil sehingga permukaan yang dihasilkan relatif besar dari material sebelumnya, sehingga akan sangat efektif apabila diaplikasikan dalam berbagai bidang. Sintesis nanopartikel dengan penambahan ekstrak tanaman biasa disebut biosintesis nanopartikel. Dalam penelitian ini digunakan ekstrak bayam merah sebagai agen pereduksi.

5.1 Preparasi Ekstrak Bayam Merah

Preparasi sampel merupakan langkah awal dalam sebuah penelitian yang mempengaruhi kesuksesan hasil. Maka dari itu preparasi sampel sangat dibutuhkan dalam penelitian. Preparasi sampel dalam penelitian ini yaitu preprasi ekstrak daun bayam merah yang berfungsi sebagai agen pereduksi. Pembuatan ekstrak bayam merah diawali dengan memetik daun untuk memisahkan dengan rantingnya. Daun bayam merah yang sudah dipetik dicuci air untuk menghilangkan kotoran yang menempel pada daun. Selanjutnya, daun bayam merah tersebut dikeringkan selama setengah hari untuk menghilangkan kadar air pada daun bayam merah setelah dilakukan pencucian. Daun yang sudah kering kemudian ditimbang, lalu dihancurkan secara sederhana dengan lumpang dan alu hingga halus. Fungsi dari penghancuran dengan lumpang alu supaya ekstrak bayam merah dapat keluar dan dapat diambil ekstrak daun bayam merahnya. Ekstrak kasar daun bayam merah kemudian ditambahkan aquades. Senyawa-senyawa antioksidan dan metabolit sekunder dapat diambil menggunakan pelarut aquades. Hal ini karena metabolit sekunder seperti flavonoid sebagian besar bersifat polar, dan karenanya cukup larut dalam pelarut polar (Markham, 1988). Ekstrak kasar daun bayam merah lalu diperas dan disaring dengan kertas saring untuk memisahkan antara ekstrak dengan ampas

daun bayam merah tersebut, sehingga diperoleh ekstrak daun bayam merahberwarna merah gelap seperti pada Gambar 6.



Gambar 1. Ekstrak daun bayam merah

5.2 Sintesis Nanopartikel SnO₂ Menggunakan Ekstrak Daun Bayam Merah

Biosintesis nanopartikel SnO₂ dalam penelitian ini menggunakan pendekatan *bottom-up*, dimana reaksi utama yang terjadi adalah reduksi/oksidasi (Aftrid, 2018). Biosintesis nanopartikel SnO₂ dibagi menjadi dua tahap, yaitu tahap pembentukan nanopartikel Sn dan dilanjutkan dengan pembentukan nanopartikel SnO₂. Pada biosintesis nanopartikel SnO₂ ini, sumber timah (prekursor) yang digunakan adalah timah (II) klorida dihidrat (SnCl₂.2H₂O) yang dilarutkan dalam aquades kemudian direaksikan dengan larutan ekstrak bayam merah. Reaksi berlangsung pada temperature 80 °C dengan pengaduk konstan. Ion logam Sn²⁺ dari precursor SnCl₂ akan direduksi menjadi logam Sn⁰ yang tidak stabil oleh senyawa metabolit sekunder dalam ekstrak bayam merah. Reaksi reduksi ini dapat terjadi karena adanya elektron dari senyawa metabolit sekunder ekstrak bayam merah yang akan mendonorkan elektron untuk mengubah Sn²⁺ menjadi Sn⁰. Fungsi pengadukan dan pemanasan adalah untuk mempercepat reaksi pembentukan nanopartikel Sn (Sn⁰). Temperatur 80 °C dipilih karena senyawa-senyawa metabolit sekunder dan antioksidan dapat terekstrak secara optimum tanpa ada kerusakan gugus fungsinya pada temperatur tersebut (Haytham et al, 2015). Nanopartikel Sn yang diperoleh berwarna coklat seperti pada Gambar 7.

Pada proses sintesis nanopartikel SnO₂, larutan SnCl₂.2H₂O mempunyai warna larutan putih, ekstrak daun bayam merah memiliki warna larutan merah keunguan, ketika kedua larutan tersebut dicampur menjadi warna merah keunguan.

Pada saat dilakukan pengadukan selama 1 jam pada suhu 80-85 °C campuran berubah menjadi warna kecoklatan. Perubahan warna tersebut merupakan salah satu indikator terbentuknya nanopartikel SnO₂(Mano dkk, 2011). Selain perubahan warna, salah satu indikator terbentuknya nanopartikel SnO₂lainnya adalah terbentuknya endapan setelah dilakukan pengadukan selama peningkatan waktu dilakukan (Elango, 2015). Hasil sintesis tersebut kemudian dilakukan analisis dengan UV-Vis.



Gambar 2. Hasil biosintesis nanopartikel Sn

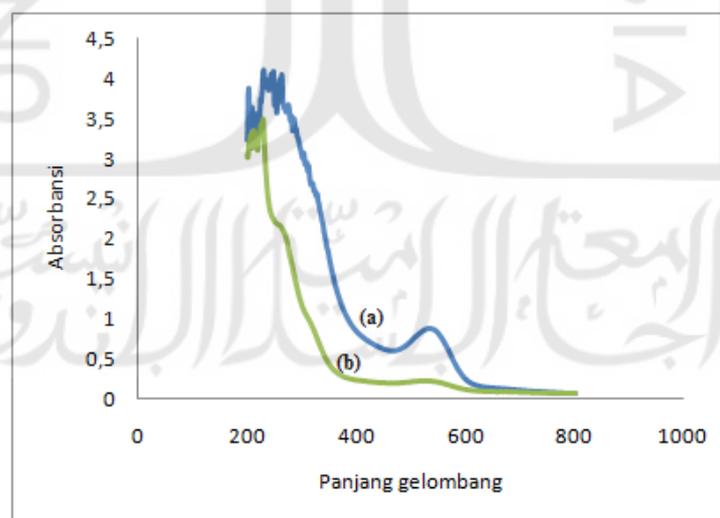
Tahap selanjutnya yaitu pembentukan nanopartikel SnO₂ melalui proses kalsinasi nanopartikel Sn yang telah sebelumnya dipreparasi pada temperatur 400 °C. Fungsi kalsinasi adalah untuk mengoksidasi nanopartikel Sn menjadi SnO₂. Penggunaan temperatur kalsinasi 400 °C merujuk pada penelitian sebelumnya yang telah dilakukan oleh Widodo (2014), yang menyatakan bahwa pada suhu kalsinasi tersebut akan terbentuk kristal nanopartikel SnO₂. Sn merupakan elemen yang sangat reaktif, keberadaan Sn dalam keadaan logam hanya dapat terjadi untuk waktu yang singkat. sehingga akan sangat mudah berubah menjadi SnO₂ selama proses kalsinasi. Proses kalsinasi untuk pembentukan nanopartikel SnO₂ ini merupakan proses pemanasan pada temperatur tertentu dalam kondisi terdapat gas oksigen sehingga spesi logam akan mudah teroksidasi menjadi bentuk oksida logamnya. Nanopartikel SnO₂ yang diperoleh dari proses kalsinasi berupa serbuk halus berwarna hitam seperti pada Gambar 8b.



Gambar 3. Kristal nanopartikel SnO₂

Maka dari itu, hasil sintesis yang telah dilakukan menunjukkan terjadi reaksi reduksi Sn²⁺ dari prekursor (Gambar 8a) menjadi Sn⁰. Hal ini dibuktikan dengan perubahan warna dari merah keunguan menjadi coklat serta terbentuknya endapan setelah dilakukan pengadukan selama 1 jam pada suhu 80 °C. Berdasarkan (Manodkk, 2011 dan Elango, 2015) hasil tersebut mengindikasikan bahwa telah terbentuk nanopartikel SnO₂. Untuk lebih meyakinkan bahwa hasil sintesis penelitian menghasilkan nanopartikel SnO₂, maka perlu dilakukan karakterisasi dengan instrumen-instrumen pendukung lainnya.

5.3 Karakterisasi Nanopartikel SnO₂ dengan Spektrofotometer UV-Vis



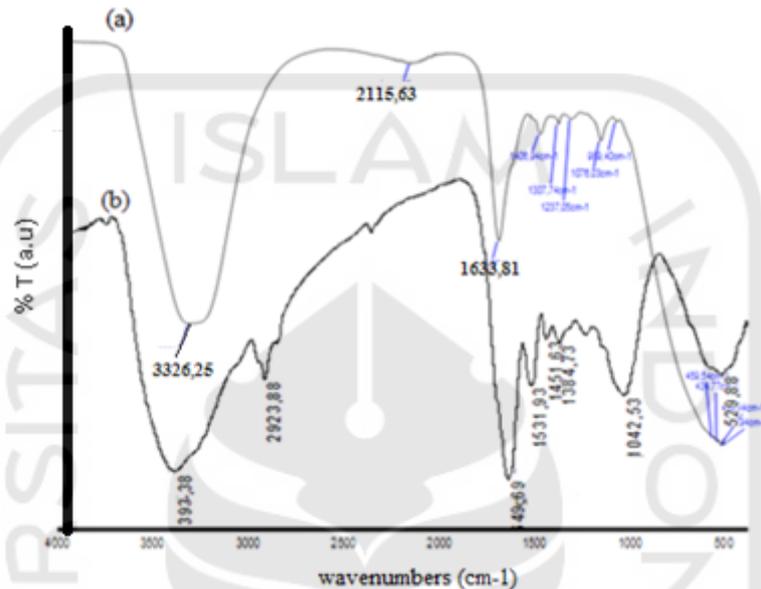
Gambar 4. Spektra UV-Vis dari ekstrak daun bayam merah (a) dan nanopartikel SnO₂ hasil sintesis selama 1 jam (b)

Pada Gambar 9a, merupakan hasil spektrum serapan spektrofotometer UV-Vis pada ekstrak daun bayam merah. Pengujian yang dilakukan pada ekstrak bayam merah berfungsi sebagai kontrol dalam mengetahui ada tidaknya senyawa metabolit sekunder pada ekstrak. Hasil pengukuran serapan panjang gelombang ekstrak daun bayam merah menunjukkan panjang gelombang maksimal pada 248 nm. Hal ini menunjukkan adanya senyawa metabolit sekunder seperti flavonoid. Hal tersebut didukung oleh penelitian Evans (1996) menunjukkan adanya flavonoid pada panjang gelombang 250 nm. Selain itu, pada spektrum serapan spektrofotometer UV-Vis pada ekstrak daun bayam merah terdapat serapan pada daerah visible yaitu pada panjang gelombang 532 nm. Hal tersebut terjadi karena ekstrak daun bayam merah memiliki warna merah keunguansehingga memberikan serapan di daerah visibel.

Gambar 9b menunjukkan spektrum serapan nanopartikel SnO₂ dari karakterisasi spektrofotometri UV-Vis. Spektrum tersebut menunjukkan terbentuknya sebuah puncak absorpsi pada panjang gelombang 263 nm untuk nanopartikel SnO₂ yang disintesis selama 1 jam. Serapan yang dihasilkan pada daerah UV adalah karakteristik absorpsi *surface plasmon resonance* (SPR) yang khas dari nanopartikel SnO₂. Hal tersebut didukung oleh penelitian Liu (2019), yang telah melakukan sintesis nanopartikel SnO₂ untuk meningkatkan sensitivitas deteksi formaldehid, menunjukkan terbentuknya puncak absorpsi SPR pada panjang gelombang 260 nm. Berdasarkan panjang gelombang literatur tersebut, sintesis nanopartikel SnO₂ selama 1 jam mendekati panjang gelombang dari literatur. Oleh karena itu, analisis selanjutnya menggunakan sampel sintesis nanopartikel SnO₂ selama 1 jam. Sedangkan pada spektra sintesis nanopartikel SnO₂ selama 1 jam tidak muncul puncak pada daerah *visible*, hal tersebut dikarenakan warna merah keunguan dari ekstrak bayam merah mulai pudar dan menunjukkan terjadi interaksi antara logam Sn dengan senyawa metabolit sekunder dari ekstrak bayam merah. *Surface plasmon* merupakan gelombang elektromagnetik *evenescent* yang dibangkitkan oleh adanya kopling antara medan elektromagnetik (dari laser) dengan elektron-elektron disekitar permukaan logam. SPR mempunyai peranan yang penting dalam menentukan penyerapan optik

spektrum nanopartikel logam, yang bergeser ke panjang gelombang yang lebih panjang seiring dengan peningkatan ukuran partikel (Elumalai et al., 2011).

5.4 Karakterisasi Nanopartikel SnO₂ dengan *Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)*



Gambar 5. Spektrum FTIR daun bayam merah (a) Spektrum FTIR nanopartikel SnO₂ dengan ekstrak daun bayam merah sebagai reduktor (b)

Karakterisasi dengan FTIR berfungsi untuk mengetahui keberadaan dan kemurnian nanopartikel SnO₂ serta mengetahui gugus fungsi yang berperan dalam proses reduksi Sn²⁺ menjadi Sn⁰. Pengujian FTIR dilakukan pada ekstrak daun bayam merah (Gambar 10a) dan nanopartikel SnO₂ dengan ekstrak daun bayam merah sebagai pereduksi (Gambar 10b). Gambar 10a menunjukkan terdapatnya serapan dari ekstrak daun bayam merah pada panjang gelombang 3326,25 cm⁻¹ yang menunjukkan gugus fungsi hidroksil (O-H). Puncak yang lebar pada 2115,68 cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus C-O. Selain itu, terdapat puncak yang kuat pada panjang gelombang 1633,81 cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus karbonil (C=O) dengan senyawa amida. Selanjutnya, puncak pada bilangan gelombang 1406,94 dan 1307,74 cm⁻¹ menunjukkan gugus C-O-H, 1237,05 cm⁻¹ menunjukkan gugus C-O aromatik, 1076,03 cm⁻¹ menunjukkan gugus C-O alkohol dan fenol, dan 989,4 cm⁻¹ menunjukkan gugus C-H alkana. Hasil uji FTIR ekstrak daun bayam (Gambar 10a) menunjukkan hasil yang hampir sama dengan penelitian Haytam dkk (2015) dan

Sari dkk (2017) mengindikasikan adanya gugus hidroksil dan karbonil yang menunjukkan adanya senyawa antioksidan seperti flavonoid, polifenol dan vitamin C pada ekstrak daun bayam merah. Senyawa-senyawa tersebut mendorong terjadinya bioreduksi ion Sn^{2+} menjadi nanopartikel Sn^0 .

Pada Gambar 10b, dilakukan analisis FTIR terhadap nanopartikel SnO_2 dengan ekstrak daun bayam merah sebagai pereduktor, hasil analisis menunjukkan terdapat pergeseran pada bilangan gelombang untuk gugus fungsi O-H menjadi $3393,38 \text{ cm}^{-1}$. Terjadi juga peningkatan serapan pada bilangan gelombang $1649,69 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan gugus karbonil C=O dengan senyawa amida. Selain itu, terdapat pergeseran pada bilangan gelombang $1531,93 \text{ cm}^{-1}$ dan $1042,53 \text{ cm}^{-1}$ yang mengindikasikan gugus C-O-H dan C-O. Pergeseran gelombang yang terjadi menunjukkan bahwa terjadi reaksi antara gugus-gugus fungsi dari ekstrak bayam merah dengan ion Sn^{2+} , yaitu terjadinya reduksi ion Sn^{2+} menjadi Sn^0 , sementara terjadi oksidasi pada gugus-gugus fungsi dari ekstrak bayam merah. Pergeseran tersebut juga mengindikasikan terbentuknya nanopartikel SnO_2 karena telah terjadi proses reduksi dari Sn^{2+} menjadi Sn^0 .

Tabel 1. Pergeseran bilangan gelombang antara ekstrak bayam merah dan nanopartikel SnO_2

Gugus Fungsi	Bilangan Gelombang (cm^{-1})		
	Ekstrak bayam merah	Nanopartikel SnO_2	Keterangan
O – H	$3326,25 \text{ cm}^{-1}$	$3393,38 \text{ cm}^{-1}$	Terjadi pergeseran
C = O	$1633,81 \text{ cm}^{-1}$	$1649,69 \text{ cm}^{-1}$	Terjadi Pergeseran

Penelitian yang telah dilakukan oleh Sari dkk (2017), menunjukkan bahwa vitamin C dan flavonoid yang terkandung dalam ekstrak buah *M. Calabury* dapat berfungsi sebagai bioreduktor karena senyawa tersebut memiliki gugus –OH yang

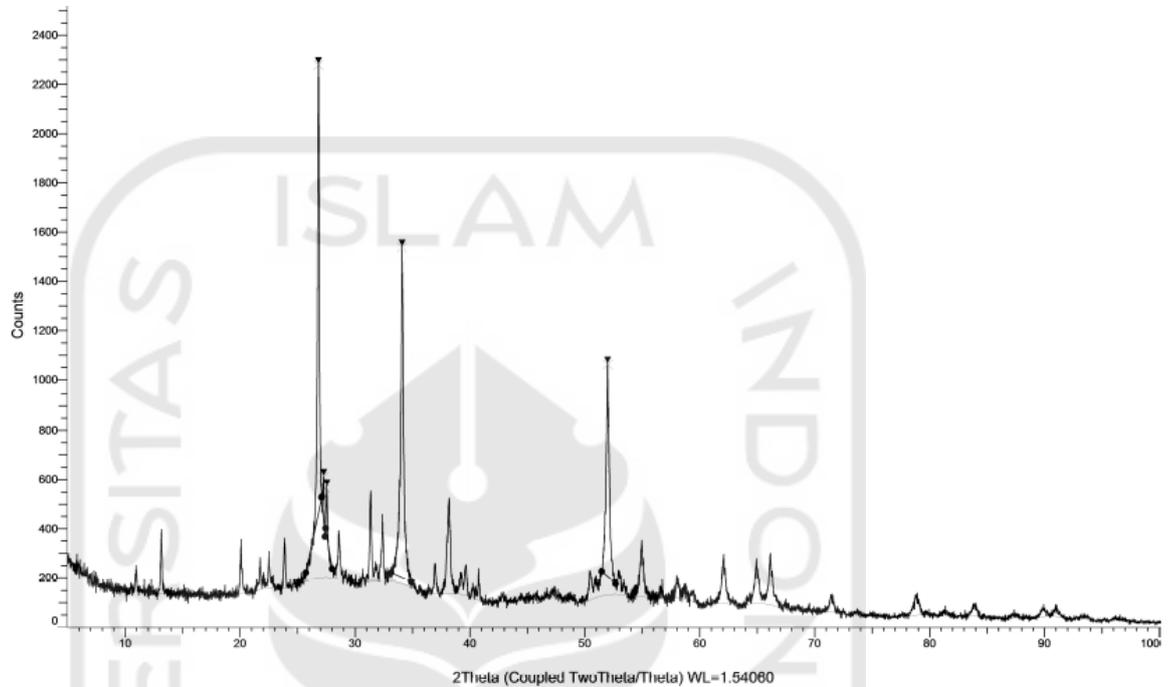
mampu mendonorkan proton. Hal tersebut didukung oleh penelitian Lopez (2014) yang menyatakan bahwa gugus -OH dari terpenoid dan flavonoid dalam ekstrak tanaman mampu mereduksi ion perak dan kelompok gugus -COO bertanggung jawab dalam stabilisasi nanopartikel.

Jika dibandingkan antara spectrum FTIR ekstrak daun bayam merah dan nanopartikel SnO₂ yang terbentuk, menunjukkan terjadinya pergeseran bilangan gelombang. Pergeseran ini disebabkan karena efek ukuran yang berubah menjadi nano. Terjadinya pergeseran panjang gelombang kearah yang lebih besar, hal tersebut disebabkan karena terbentuknya nanopartikel SnO₂ atau adanya ikatan antara logam Sn dengan gugus-gugus fungsi pada ekstrak daun bayam merah. Hal tersebut didukung oleh penelitian D'Souza (2008) yang menyatakan bahwa kehadiran logam Cd membuat gugus -OH terlibat dalam pengikatan antara logam-oksigen yang ditunjukkan dengan adanya pergeseran pita bilangan gelombang. Kehadiran gugus -OH pada ekstrak daun bayam merah memainkan peran penting interaksi dengan logam Sn. Ikatan dengan logam tersebut membuat energi untuk bervibrasi semakin besar, sehingga terjadi pergeseran bilangan gelombang. Pada Gambar 10a muncul puncak-puncak pada bilangan gelombang kisaran 400 cm⁻¹, sedangkan pada Gambar 10b tidak muncul, hal tersebut dikarenakan terjadinya dekomposisi senyawa organik akibat proses kalsinasi pada suhu 400 °C Semakin tingginya suhu kalsinasi menyebabkan banyaknya ikatan yang putus sehingga mendegradasi senyawa-senyawa organik yang terdapat pada nanopartikel SnO₂ (Tiwari dan Declan, 2015).

Pada Gambar 10b, spektrum FTIR nanopartikel SnO₂ dengan ekstrak daun bayam merah untuk menunjukkan apakah terjadi penambahan logam Sn setelah dilakukan biosintesis. Seperti yang sudah ditunjukkan pada Gambar 10b, terdapat serapan pada bilangan gelombang 3393,38 cm⁻¹ yang merupakan gugus hidroksil dan muncul puncak pada bilangan gelombang 1649,69 cm⁻¹, Serapan tersebut disebabkan oleh vibrasi terkoordinasi dari H₂O dan Sn-OH. Selain itu, terdapat puncak pada bilangan gelombang 1042,53 cm⁻¹ yang mengindikasikan gugus Sn-OH dan pada bilangan gelombang 529,88 cm⁻¹ yang mengindikasikan

gugus Sn-O. Dengan demikian, spektrum FTIR mengkonfirmasi keberadaan ikatan Sn-O dan kelompok OH pada nanopartikel SnO₂.

5.5 Karakterisasi Nanopartikel SnO₂ dengan X-ray Diffraction (XRD)



Gambar 6. Difraktogram nanopartikel SnO₂ hasil sintesis dengan reduktor ekstrak daun bayam merah

Tabel 2. Data puncak tertinggi sampel nanopartikel SnO₂ dan JCPDS standar dari SnO₂

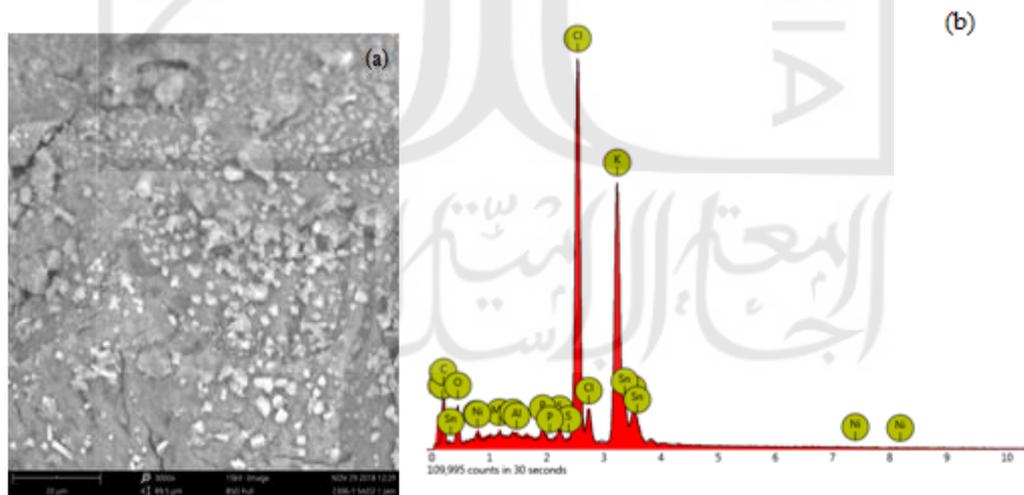
2-theta (derajat) Sampel Nanopartikel SnO ₂	2-theta (derajat) JCPDS SnO ₂ No. 41-1445
27,143	27,05
34,923	37,21
52,677	52,02

Penentuan struktur kristal dari nanopartikel SnO₂ dilakukan dengan menggunakan instrumen X-Ray Diffraction (XRD). Nanopartikel SnO₂ yang terbentuk dari proses biosintesis dengan ekstrak daun bayam merah, kemudian dilakukan proses kalsinasi selama 2 jam pada suhu 400 °C. Tujuan dari analisis dengan XRD adalah untuk mengetahui dan mempelajari fasa SnO₂ yang terdapat

pada nanopartikel SnO₂. Pola XRD nanopartikel SnO₂ dapat dilihat pada Gambar 11. Data 2θ nanopartikel SnO₂ (Tabel 4) yang diperoleh menunjukkan nanopartikel SnO₂ telah berhasil disintesis. Hal ini ditunjukkan dengan nilai 2-theta dari nanopartikel SnO₂ berturut-turut yaitu 27,143°; 34,923° dan 52,677° yang mendekati data difraktogram SnO₂ *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) fase kristal tetragonal No. 41-1445 yaitu 27,05°; 37,21°; dan 52,02°. Pada difraktogram terdapat puncak selain puncak khas SnO₂, hal ini menandakan bahwa terdapat sinyal-sinyal senyawa lain dalam partikel. Berdasarkan penelitian Hu (2015), ia menunjukkan bahwa terdapat pola XRD dari biosintesis SnO₂ pada puncak 27,92°, 32,55°, dan 46,32°, dimana puncak tersebut sesuai dengan sinyal karbon, kehadiran karbon berasal dari senyawa organik yang terenkapsulasi pada nanopartikel SnO₂.

5.6 Karakterisasi Nanopartikel SnO₂ dengan *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX)

Tujuan dari analisis nanopartikel SnO₂ dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) adalah untuk mengetahui bentuk struktur morfologi dari nanopartikel SnO₂ tersebut, sedangkan penggunaan *Energy Dispersive X-Ray* (EDX) untuk mengetahui komposisi kandungan unsur penyusun SnO₂.



Gambar 7. Hasil SEM dengan perbesaran 3000x (a) dan hasil analisis EDX (b) pada nanopartikel SnO₂

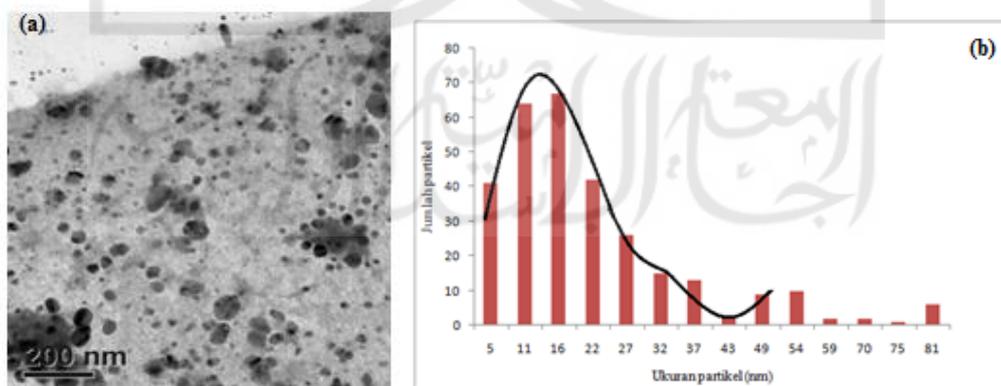
Tabel 3. Tabel hasil uji EDX nanopartikel SnO₂

Elemen	Cl	K	C	Sn	O	S	P	Mg	Al	Ni
At (%)	18,36	16,57	42,03	3,18	18,46	0,51	0,49	0,23	0,18	0,00
Wt (%)	25,84	25,73	20,05	14,99	11,73	0,65	0,60	0,22	0,19	0,00

Hasil karakterisasi nanopartikel SnO₂ menggunakan SEM ditunjukkan pada Gambar 11a. Hasil gambar SEM dengan perbesaran 3000x yang diperoleh menunjukkan adanya bentuk partikel yang tidak beraturan serta morfologi serpihan-serpihan halus dengan gumpalan-gumpalan kecil, sedangkan pada karakterisasi dengan EDX diperoleh informasi tambahan tentang unsur-unsur penyusun didalam nanopartikel SnO₂. Berdasarkan hasil EDX Gambar 12b, dapat diketahui terdapat unsur Sn dan O pada nanopartikel, dan dapat diketahui juga masih terdapat unsur lain seperti K, C, dan Cl. Terdapatnya unsur-unsur selain Sn dan O tersebut dimungkinkan berasal dari ekstrak daun bayam merah.

5.7 Karakterisasi Nanopartikel SnO₂ dengan *Transmission Electron Microscopy* (TEM)

Analisis dengan menggunakan instrumen TEM digunakan untuk mengetahui morfologi, bentuk, dan ukuran dari nanopartikel SnO₂. Berdasarkan hasil TEM yang diperoleh, nanopartikel SnO₂ hasil biosintesis diperoleh memiliki ukuran diameter kurang dari 100 nm, seperti dapat dilihat pada Gambar 13.



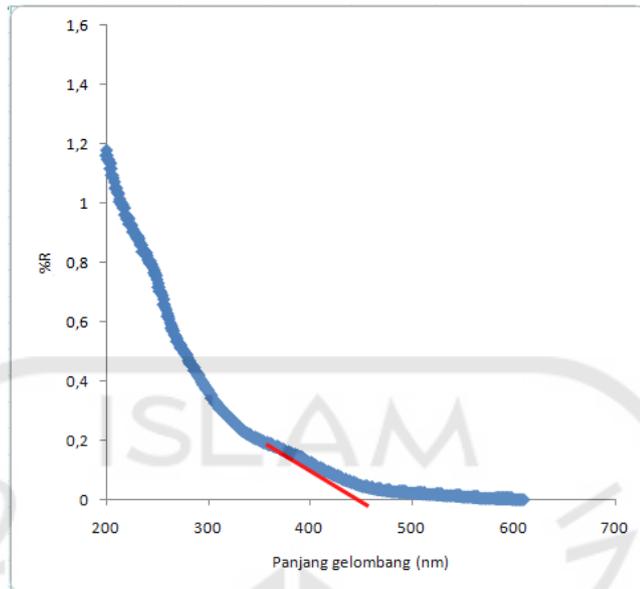
Gambar 8. Hasil TEM nanopartikel SnO₂ hasil biosintesis dengan ekstrak daun bayam merah sebagai reduktor (a) dan distribusi ukuran nanopartikel SnO₂ (b)

Berdasarkan Gambar 13a, hasil TEM menunjukkan morfologi dari partikel tersebut yaitu memiliki bentuk bulat(sferis) dan menunjukkan bahwa partikel SnO₂ yang dihasilkan membentuk agregat, sehingga memiliki ukuran diameter nanopartikel yang cukup besar untuk skala nano. Terbentuknya agregat dimungkinkan dapat terjadi karena prekursor yang digunakan masih tergolong besar konsentrasinya yaitu 0,1 M SnCl₂.2H₂O. Semakin besar konsentrasi SnCl₂.2H₂O yang digunakan menyebabkan semakin banyak Sn²⁺ yang harus direduksi. Karena Sn²⁺ yang harus direduksi banyak, menimbulkan fungsi dari ekstrak daun bayam merah sebagai agen pereduksi dan stabilisator berkurang dan menyebabkan terjadi agregasi (Khosi'atun, 2016).

Berdasarkan Gambar 13b diperoleh informasi distribusi ukuran nanopartikel SnO₂, Ukuran partikel rata-rata yang dihasilkan memiliki diameter yaitu 41,5 nm, sedangkan partikel terbanyak memiliki diameter sekitar 16 nm. Sementara itu, diperoleh distribusi ukuran partikel yaitu dengan ukuran partikel terbesar 81 nm dan ukuran partikel terkecil 5 nm. Ukuran rata-rata partikel dan distribusinya masih tergolong besar, namun ukuran nanopartikel SnO₂ yang terbentuk masih tergolong ukuran partikel nano.

5.8 Karakterisasi Nanopartikel SnO₂ dengan *Diffuse Reflectant (DR) UV-Visible*

Karakterisasi nanopartikel SnO₂ dengan menggunakan DR UV-Vis berfungsi untuk mengetahui besarnya *band gap* atau nilai energi celah pada suatu material. Pengukuran dengan DR UV-Vis didasarkan pada pengukuran intensitas sinar UV-Vis yang direfleksikan oleh material. Hasil karakterisasi nanopartikel SnO₂ dengan instrumen DR UV-Vis dapat dilihat pada Gambar 14.



Gambar 9. Spektra DR UV-Vis nanopartikel SnO₂

Nanopartikel SnO₂ dalam penelitian ini berfungsi sebagai elektrokatalis, karena nantinya akan digunakan dalam deteksi Hg²⁺ dengan metode elektrokimia. Oleh karena itu, pengukuran DR UV-Vis dalam penelitian ini penting untuk dilakukan. Panjang gelombang yang ditunjukkan dari spektra DR UV-Vis adalah 472 nm. Untuk menentukan energi band gap, menggunakan rumus :

$$E = hc/\lambda$$

E_r = Energi foton bahan semikonduktor (eV)

h = Konstanta Planck ($6,62 \times 10^{-34}$ J.S)

c = Kecepatan cahaya dalam ruang hampa (3×10^8 m.s⁻²)

λ = Panjang gelombang (nm)

Energi *band gap* yang diperoleh setelah dilakukan perhitungan yaitu 2,6271 eV. Sementara itu, SnO₂ secara teoritik merupakan bahan semikonduktor tipe-ndengan lebar*band gap* lebar, yaitu lebih besar dari 3,0 eV (Batzill, 2005). Perbedaan nilai band gap ini dapat terjadi karena perbedaan kemurnian dari nanopartikel SnO₂ yang disintesis dengan nanopartikel SnO₂, selain itu penurunan nilai band gap terjadi karena semakin tingginya ukuran nanopartikel SnO₂ serta hasil sintesis nanopartikel yang lebih lama dapat memberikan penurunan energi band gap, yang diakibatkan oleh quantum size confinement (Ramahdita, 2011).

5.9 Aplikasi Nanopartikel SnO₂ untuk Deteksi Hg²⁺ dengan Metode Elektrokimia

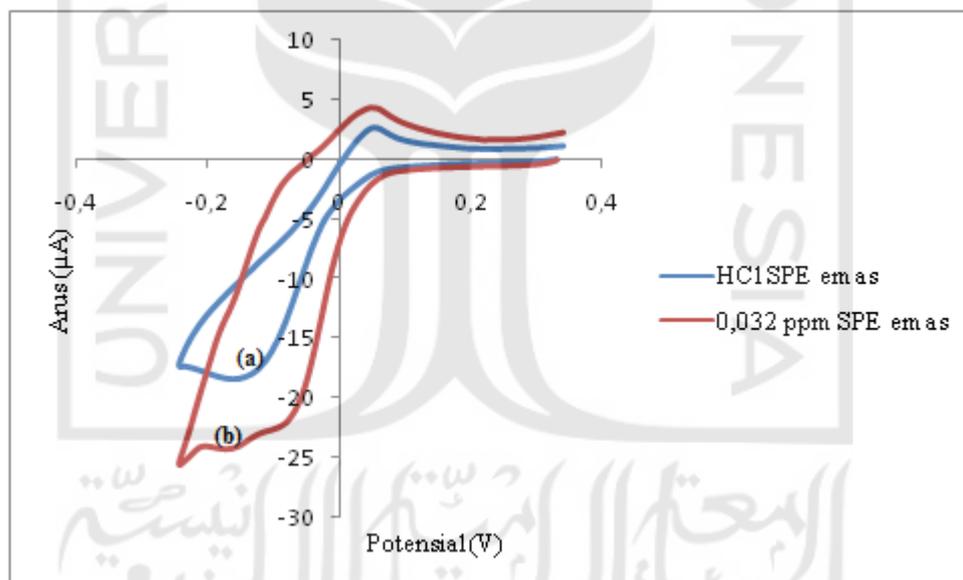
Nanopartikel SnO₂ yang telah berhasil disintesis kemudian digunakan sebagai material untuk deteksi ion logam berat Hg²⁺ secara elektrokimia, dimana metode elektrokimia yang digunakan yaitu voltametri siklik. Penelitian ini menggunakan elektroda emas *screen printed* (SPE emas) sebagai elektroda kerja. Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh dari penambahan nanopartikel SnO₂ pada elektroda kerja emas terhadap sensitivitas deteksi Hg²⁺ menggunakan metode voltametri siklik. Selanjutnya, dilakukan perlakuan untuk mengetahui berbagai pengaruh dari parameter yang ada dalam voltametri seperti pengaruh kecepatan scan dan pengaruh konsentrasi terhadap hasil analisis atau voltammogram. Parameter pengujian metode voltametri siklik ini akan dilihat dari hasil perhitungan akurasi atau perolehan kembali (*recovery*), presisi (% RSD), linieritas, limit deteksi (LOD) dan limit kuantifikasi (LOQ). Tahap terakhir dalam penelitian ini adalah deteksi langsung pada sampel air keran dengan elektroda emas *screen printed* yang telah dimodifikasi dengan nanopartikel SnO₂. Elektrolit yang digunakan dalam penelitian ini adalah HCl 0,1 M dengan rentang potensial kerja dari -0,25 sampai 0,35 volt.

5.9.1 Karakterisasi Puncak Reduksi-Oksidasi (Redoks)

Dalam penelitian ini, tahap pertama yang dilakukan adalah menentukan puncak reduksi dan oksidasi dari voltamogram yang terbentuk dari hasil analisis sampel Hg²⁺ dan elektrolit dengan metode voltametri siklik. Penentuan puncak ini untuk memastikan bahwa puncak yang terbaca dalam voltamogram adalah puncak dari sampel yang diinginkan yaitu ion logam Hg(II).

Puncak-puncak reduksi dan oksidasi yang muncul pada voltamogram idealnya berada di daerah potensial redoks sampel, tidak berada pada daerah potensial elektrolitnya. Hal ini dimaksudkan agar arus puncak yang dihasilkan hanya berasal dari sampel. Penggunaan elektrolit dimaksudkan untuk menurunkan efek migrasi sehingga meningkatkan arus difusi (Faraday) yang sebanding dengan konsentrasi analit (Wang 2000). (Giacomino, 2008) telah melakukan deteksi Hg(II)

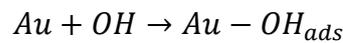
dalam beberapa elektrolit HCl, HNO₃, HClO₄, dan HClO₄/NaCl/EDTA, serta HNO₃/NaCl. Hasilnya menunjukkan bahwa HCl menghasilkan potensial redoks yang lebih negatif dari pada elektrolit lainnya. Hal tersebut sejalan dengan hasil penelitian dari Okçu et al (2005), dengan elektroda film emas dan HClO₄ sebagai elektrolit, mereka menemukan bahwa penggunaan HCl dapat menggeser puncak *stripping* dari merkuri, sehingga potensialnya lebih mendekati negatif. Potensial yang mendekati negatif dapat mengurangi arus *background* dan meningkatkan sensitifitas. Selain itu, dengan menggunakan larutan HCl yang merupakan elektrolit asam kuat, maka kelarutan ion Hg²⁺ juga jauh lebih tinggi jika dibandingkan dengan elektrolit netral atau basa. Laschi (2006) telah melakukan deteksi Hg(II) dalam HCl dengan metode voltametri siklik, dengan elektroda emas *screen printed* menggunakan teknik *Square-Wave Anodic Stripping Voltammetry* (SWASV). Hasilnya menunjukkan bahwa sensitifitas, repeatabilitas dan reproduisibilitas dari HCl 0,1 M adalah yang terbaik.



Gambar 10. Voltamogram siklik HCl 0,1 M diukur dengan SPE emas (a) dan Hg²⁺ 0,032 ppm dalam HCl 0,1 M dengan SPE emas (b)

Berdasarkan Gambar 15(a), dilakukan pengukuran arus HCl 0,1 M pada daerah potensial -0,25 V sampai 0,35 V dengan elektroda SPE emas dengan menghasilkan arus puncak reduksi dan oksidasi, yaitu berturut-turut pada potensial -0,15 V dan pada potensial 0,05 V. Puncak reduksi dan oksidasi tersebut muncul karena pembentukan adsorpsi hidroksi radikal pada permukaan elektroda emas

yang biasa terjadi pada permukaan logam mulia (Conway, 1995). Reaksi adsorpsinya diilustrasikan sebagai berikut :



Menurut literatur sebelumnya, HCl dipilih sebagai elektrolit pendukung tidak hanya berfungsi sebagai larutan elektrolit pendukung untuk mendeteksi elektrokimia merkuri, tetapi terdapat konsentrasi konstan ion klorida dalam medium yang sangat penting untuk menjamin stabilitas dari elektroda perak *printed screen* (Laschi et al, 2006). Dalam penentuan Hg(II), kehadiran ion klorida dalam larutan akan meningkatkan pergeseran puncak *stripping* merkuri menuju potensial yang lebih negatif, sehingga terjadi pembentukan kompleks merkuri kloro, yang dapat menurunkan arus latar (*background*) dan meningkatkan sensitifitas (Bonfil, 2000). Sesuai dengan literatur sebelumnya, voltammogram siklik HCl 0,1 M yang diukur dengan SPE emas pada Gambar 15(a) menunjukkan terbentuknya puncak reduksi dan oksidasi pada potensial yang semakin mendekati negatif.

Sementara itu, pengukuran Hg²⁺ 0,032 ppm dalam HCl 0,1 M dengan SPE emas pada Gambar 15(b) menghasilkan arus puncak yang diprediksi merupakan reduksi Hg²⁺ menjadi Hg⁰ pada potensial -0,17 V dan puncak oksidasi Hg⁰ menjadi Hg²⁺ pada potensial 0,04 V. Berdasarkan penelitian Watson dkk (1999), telah dilakukan penelitian voltametri siklik penentuan Hg²⁺ 0,5 mM dalam KCl 2,5 mM dengan elektroda emas pada rentang potensial kerja antara -1 V sampai 2 V untuk mengetahui potensial oksidasi dari sampel merkuri dan elektroda emas. Hasil menunjukkan terbentuk 4 puncak oksidasi yaitu pada 0,3; 0,55; 1,1; dan 1,5 V. Pada dua potensial awal 0,3 dan 0,55 V merupakan potensial merkuri. Potensial oksidasi 0,3 V menunjukkan reaksi oksidasi dari Hg⁰ menjadi Hg⁺ + e⁻ dan potensial oksidasi 0,55 V menunjukkan reaksi oksidasi lanjut Hg⁺ menjadi Hg²⁺, sedangkan dua potensial akhir yaitu 1,1 dan 1,5 V merupakan potensial oksidasi emas.

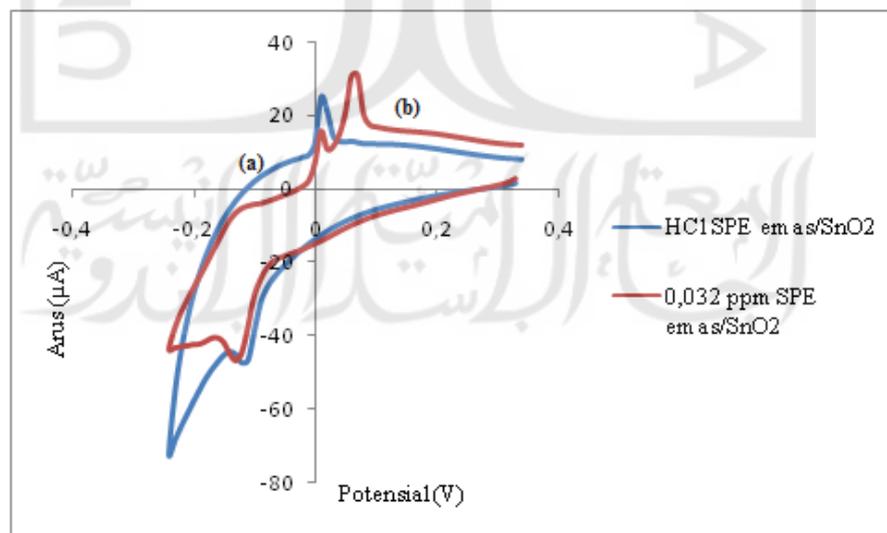
Hasil pada penelitian ini didukung oleh Latimer (1952) dan Burke (1997) yang menyatakan bahwa oksidasi merkuri, baik Hg²⁺ atau Hg₂²⁺ (Hg⁺) terjadi pada potensial dibawah 0,8 V (dibandingkan terhadap elektroda standar Ag/AgCl), sedangkan oksidasi emas umumnya membutuhkan potensial yang lebih tinggi (>1V).

Setelah dibandingkan pengukuran HCl 0,1 M dengan SPE emas (Gambar 15a) dan 0,032 ppm Hg²⁺ dalam HCl 0,1 M dengan SPE emas pada (Gambar 15b) dapat diketahui bahwa terjadi pergeseran puncak reduksi dari -0,15 V menjadi -0,17 V dan terjadi kenaikan arus dari -18,3 μA menjadi -24,3 μA setelah penambahan 0,032 ppm Hg²⁺. Hal tersebut menunjukkan terjadinya reaksi reduksi dari Hg²⁺ menjadi Hg⁰. Sementara itu, terjadi pergeseran puncak oksidasi dari 0,05 V menjadi 0,04 V dan kenaikan arus dari 2,67 μA menjadi 4,33 μA setelah penambahan 0,032 ppm Hg²⁺. Kenaikan arus pada voltammogram Gambar 15b menunjukkan terjadinya reaksi oksidasi dari Hg⁰ menjadi Hg²⁺. Puncak reduksi dan oksidasi tersebut merupakan reaksi dari merkuri karena terjadi pada potensial dibawah 0,8 V, bukan puncak reduksi oksidasi emas karena potensial emas terletak pada kisaran potensial 1 V (latimer, 1952 dan Burke, 1997)

Reaksi redoks merkuri yang terjadi di permukaan elektroda emas adalah sebagai berikut:



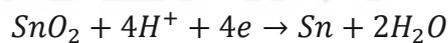
Selanjutnya, dilakukan pengukuran voltametri siklik menggunakan elektroda SPE emas yang sudah dimodifikasi menggunakan nanopartikel SnO₂. Karakter voltammogramnya seperti disajikan pada Gambar 16.



Gambar 11. Voltammogram siklik HCl 0,1 M (a) dan Hg²⁺ 0,032 ppm dalam HCl 0,1 M (b) diukur dengan SPE emas termodifikasi SnO₂ (SPE emas/SnO₂)

Pada Gambar 16(a), pengukuran arus HCl 0,1 M pada daerah potensial kerja -0,25 V sampai 0,35 V dengan elektroda kerja SPE emas termodifikasi SnO₂ (SPE emas/SnO₂) menghasilkan arus puncak reduksi dan oksidasi, yaitu masing-masing pada potensial -0,12 V dan pada potensial 0,007 V. Hasil voltammogram pada elektrolit HCl dengan elektroda kerja SPE emas/SnO₂ menghasilkan puncak reduksi dan oksidasi karena terjadinya reaksi reduksi dan oksidasi dari SnO₂ seperti diilustrasikan sebagai berikut :

Reaksi reduksi dari SnO₂ menjadi Sn:



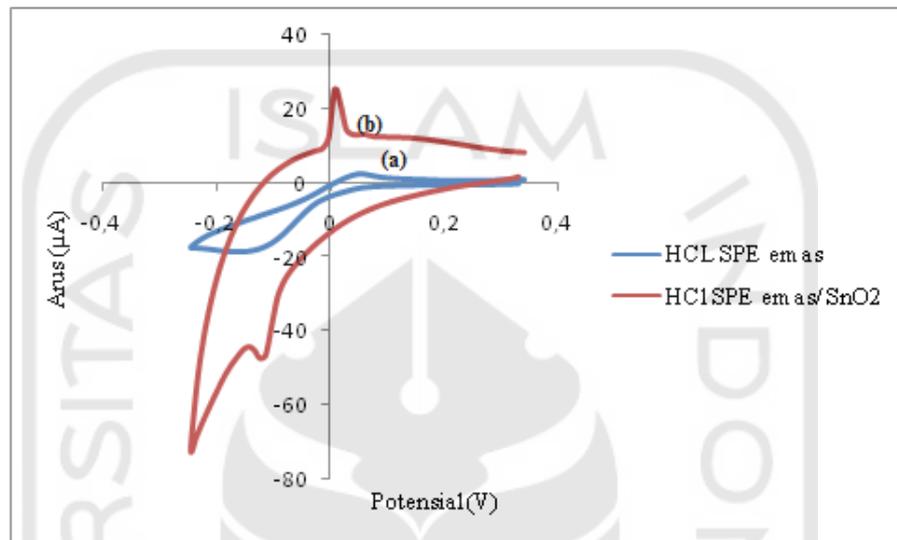
Reaksi oksidasi Sn menjadi SnO₂:



Hal tersebut didukung oleh penelitian Vasanth (2014) yang melakukan pengukuran voltametri siklik terhadap SnO₂ nanopiramid dan nanoplate dengan rentang potensial kerja dari -1 V sampai 1 V dalam larutan LiOH.H₂O. Hasil penelitiannya menunjukkan bahwa terdapat puncak reduksi pada 0,57 V untuk nanopiramid dan pada 0,45 V untuk nanoplate, puncak reduksi tersebut cocok dengan reaksi reduksi dari SnO₂ menjadi Sn. Ketika penelitian serupa (Vasanth, 2014) dilakukan dengan mengganti rentang potensial menjadi -0,8 V sampai 0,6 V terjadi pergeseran puncak reduksi menjadi 0,37 V pada nanopiramid dan 0,04 V pada nanoplate. Puncak reduksi tersebut juga merupakan reaksi reduksi dari SnO₂. Kemudian Bano et al (2019) menyebutkan bahwa puncak potensial anodik atau oksidasi dan puncak arus oksidasi dari katalis SnO₂ ditemukan pada rentang 0,5 V sampai 0,6 V. Kedua penelitian tersebut menguatkan bahwa pada voltammogram Gambar 16a menunjukkan kehadiran reaksi reduksi dan oksidasi dari SnO₂.

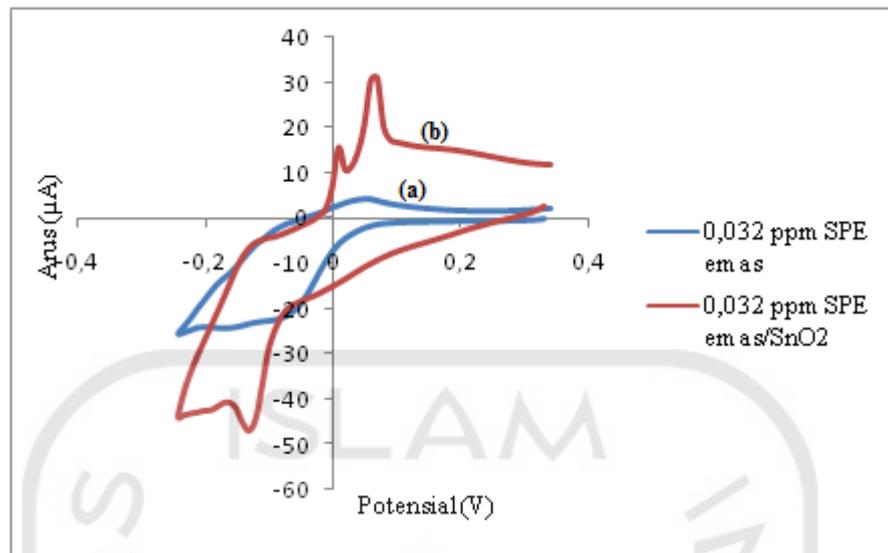
Pada Gambar 16(b), pengukuran arus Hg²⁺ 0,032 ppm dalam HCl 0,1 M pada daerah potensial -0,25 V sampai 0,35 V dengan SPE emas termodifikasi SnO₂ (SPE emas/SnO₂) menghasilkan arus puncak reduksi dan dua puncak oksidasi, yaitu dengan potensial reduksi -0,13 V dan potensial oksidasi pertama pada 0,007 V, serta puncak oksidasi kedua pada 0,06 V. Potensial reduksi pada -0,13 V merupakan puncak arus untuk reaksi reduksi dari SnO₂ menjadi Sn. Sementara itu, puncak oksidasi pertama pada potensial 0,007 V merupakan oksidasi dari Sn menjadi

SnO₂ sedangkan puncak oksidasi pada potensial 0,06 V merujuk pada reaksi oksidasi dari Hg⁰ menjadi Hg²⁺. Hal tersebut dapat disimpulkan demikian karena ketika voltammogram Gambar 16 dioverlay (antara gambar a dan b), puncak oksidasi pada potensial 0,06 V memiliki puncak yang tinggi, sempit, lancip serta diprediksi selektif hanya karena dari reaksi oksidasi merkuri.



Gambar 12. Voltammogram siklik HCl 0,1 M diukur dengan SPE emas (a) dan SPE emas/SnO₂ (b)

Pada Gambar 17, saat pengujian HCl 0,1 M dengan SPE emas tanpa dimodifikasi nanopartikel SnO₂ (Gambar 17a) mempunyai potensial puncak reduksi pada -0,15 V dan potensial oksidasi pada 0,05 V. Adanya puncak pada reduksi dan oksidasi pada voltammogram HCl 0,1 M SPE emas terjadi karena pengaruh dari ion klorida yang dapat meningkatkan sensitifitas dari SPE emas (Laschi et al, 2006). Selain itu, potensial redoks tersebut juga karena pengaruh fenomena adsorpsi hidrosildi permukaan elektroda emas seperti yang sudah dijelaskan sebelumnya. Sementara itu, puncak reduksi oksidasi dari HCl 0,1 M pada elektroda kerja SPE emas yang dimodifikasi dengan nanopartikel SnO₂ (Gambar 17b) mempunyai potensial reduksi -0,12 V dan potensial oksidasi pada 0,007 V. Puncak tersebut menunjukkan kehadiran dari reaksi reduksi dan oksidasi dari nanopartikel SnO₂. Kehadiran nanopartikel pada SPE emas dapat meningkatkan luas permukaan elektroda sehingga juga akan meningkatkan sensitifitas dari elektroda terbukti dengan nilai arus reduksi dan oksidasi mengalami kenaikan.

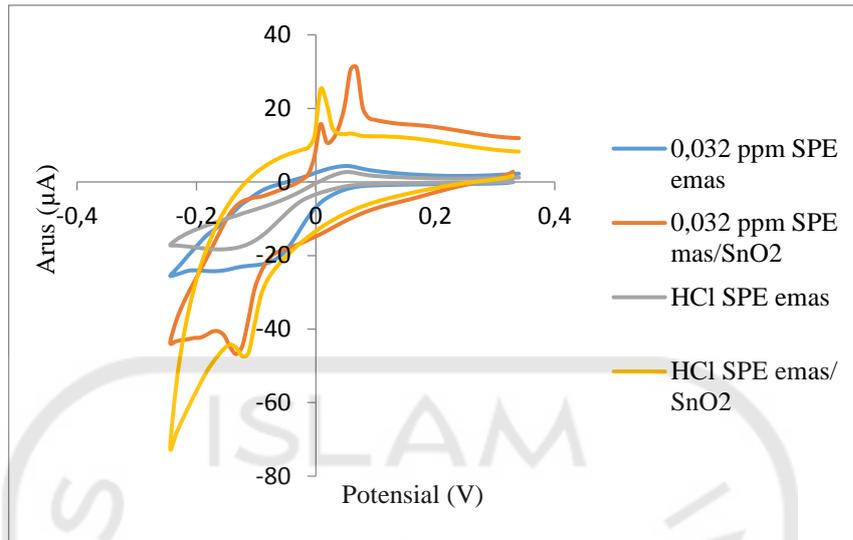


Gambar 13. Voltamogram siklik Hg^{2+} 0,032 ppm dalam HCl 0,1 M diukur dengan SPE emas (a) dan SPE emas/ SnO_2 (b)

Gambar 18 menunjukkan voltamogram untuk pengukuran Hg^{2+} 0,032 ppm dengan elektroda SPE emas dimodifikasi dan tidak dimodifikasi. Voltamogram tersebut menunjukkan potensial puncak oksidasi yang berbeda untuk oksidasi merkuri. Potensial puncak oksidasi 0,032 ppm Hg^{2+} bergeser dari 0,04 V (sebelum SPE emas dimodifikasi dengan nanopartikel SnO_2) menjadi 0,06 V (setelah SPE emas dimodifikasi dengan nanopartikel SnO_2). Arus yang dihasilkan dari puncak oksidasi Hg^{2+} 0,032 ppm pada elektroda SPE emas adalah 4,33 μA dengan bentuk puncak yang lebar, sedangkan puncak oksidasi dari Hg^{2+} 0,032 ppm pada elektroda SPE emas/ SnO_2 mempunyai arus yang lebih tinggi dari SPE emas yang tidak dimodifikasi SnO_2 yaitu sebesar 31,1 μA . Hal tersebut dapat disebabkan oleh peningkatan arus kapasitif yang ditimbulkan oleh lapisan listrik ganda pada permukaan logam (Scholz, 2010). Nilai kapasitif elektrokimia dipengaruhi oleh beberapa hal, yaitu struktur dan ukuran kristal, ukuran partikel, morfologi permukaan, konduktivitas elektron, air pada kristal dan kristalinitas (Novianto et al, 2012). Selain itu, adanya nanopartikel SnO_2 di permukaan elektroda emas juga mengakibatkan terjadinya proses elektrokatalisis. Proses elektrokatalisis oleh SnO_2 tersebut mampu meningkatkan respons arus redoks merkuri ketika dideteksi menggunakan elektroda SPE emas/ SnO_2 .

SnO₂ memberikan performa sebagai elektrokatalis ketika digunakan untuk mendeteksi Hg²⁺ secara elektrokimia. SnO₂ merupakan bahan semikonduktor tipe-n, dimana ketika SnO₂ yang merupakan semikonduktor dikenai potensial listrik (energi), maka akan terjadi lompatan elektron pada SnO₂ dari pita valensi ke pita konduksi. Elektron dari pita konduksi tersebut akan bereaksi dengan gas oksigen dipermukaan SnO₂, sehingga terbentuk spesies O⁻ atau O²⁻ pada permukaan (Das, 2014). Spesi O⁻ atau O²⁻ tersebut akan berinteraksi menahan Hg²⁺ lebih lama di permukaan elektroda, sehingga sinyal reduksi atau oksidasi yang dihasilkan lebih tinggi. Hal tersebut didukung dengan penelitian yang telah dilakukan oleh Jin et al (2017), yang menyatakan bahwa ion logam berat akan teradsorpsi oleh SnO₂ terlebih dahulu, kemudian terdifusi ke permukaan elektroda. Karena efek inilah, konsentrasi Hg²⁺ di permukaan elektroda kerja semakin banyak, sehingga arus reduksi dan oksidasinya pun akan semakin tinggi, dimana arus redoks akan sebanding dengan konsentrasi analitnya. Selain itu, SnO₂ merupakan senyawa yang stabil, mempunyai kemampuan mengantarkan muatan yang tinggi, yang berhubungan dengan sifat konduktivitas elektriknya. Oleh karena itu, nanopartikel SnO₂ dapat berperan sebagai elektrokatalis dan sensor karena mempunyai karakter mobilitas elektron yang tinggi di pita konduksinya, sehingga konduktivitas listriknya SnO₂ tinggi. Keberadaan nanopartikel SnO₂ membuat konduktivitas elektrik dipermukaan elektroda semakin baik, sehingga transfer elektron semakin cepat. Cepatnya transfer elektron membuat puncak voltamogram oksidasi dan reduksi semakin tinggi (Lim, 2012).

Jadi, meningkatnya sensitifitas deteksi Hg²⁺ diprediksi karena pengaruh kehadiran nanopartikel SnO₂ pada permukaan elektroda kerja SPE emas yang akan meningkatkan konduktivitas elektrik dan menyebabkan terjadinya peristiwa adsorpsi Hg²⁺ yang secara simultan akan menaikkan besarnya arus redoks merkuri yang terdeteksi.



Gambar 14. Voltamogram hasil analisis HCl 0,1 M diukur dengan SPE emas dan SPE emas/SnO₂ serta Hg²⁺ 0,032 ppm dalam HCl 0,1 M diukur dengan SPE emas dan SPE emas/SnO₂

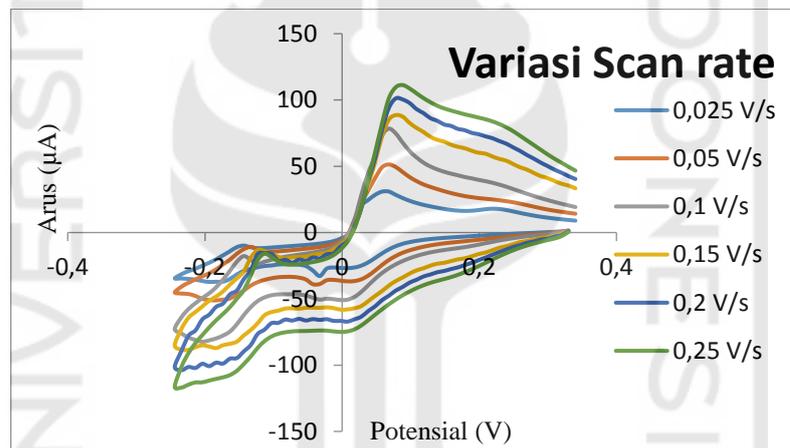
Tabel 4. Potensial puncak redoks Hg²⁺

Potensial	SPE emas	SPE emas/SnO ₂
Epa	0,04 V	0,06 V
Epc	-0,17 V	-0,13 V
ΔE	0,21 V	0,19 V
ΔE	210 mV	190 mV

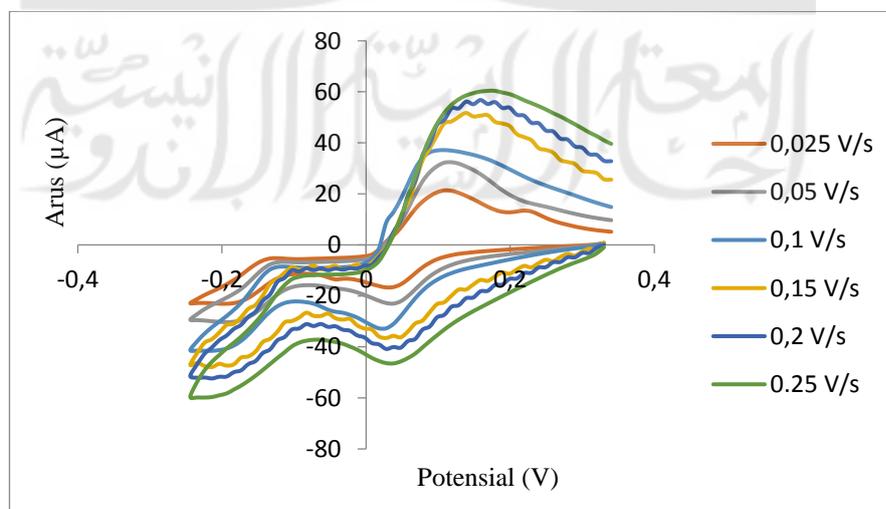
Gambar 19 menunjukkan hasil analisis puncak dari elektrolit SPE emas/SnO₂ dan SPE emas serta 0,032 ppm Hg²⁺ SPE emas/SnO₂ dan SPE emas dalam elektrolit HCl. Reversibilitas reaksi redoks yang terjadi pada analit diketahui dari selisih antara potensial puncak redoks (Tabel 4). Berdasarkan persamaan energi bebas Gibbs, jika beda potensial antara puncak anodik dan katodik lebih kecil atau sama dengan 59 mV, maka reaksi redoks tersebut terjadi secara reversibel (Scholz, 2010). Dari data Tabel 6 ditunjukkan bahwa reaksi transfer elektron pada elektroda SPE emas dan SPE emas termodifikasi nanopartikel SnO₂ tidak terjadi secara reversibel, melainkan terjadi secara kuasireversibel karena beda potensialnya lebih besar dari 59 mV.

5.9.2 Pengaruh Scan Rate

Dalam analisis voltametri, *scan rate* dapat mempengaruhi tinggi arus puncak dan lebar puncak. Studi pengaruh *scan rate* bertujuan untuk mempelajari mekanisme transfer massa dari larutan ruah ke permukaan elektroda yang terjadi pada sistem sensor ion Hg^{2+} , kemudian dapat diketahui koefien difusinya. Pada penelitian ini dilakukan pengukuran sampel Hg^{2+} 100 ppm dalam HCl 0,1 M dan *scan rate* yang digunakan yaitu 0,025; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; dan 0,25 V/s dengan rentang potensial kerja dari 0,35 sampai -0,25 Volt. Selanjutnya, pengaruh *scan rate* hasil penelitian ini dipelajari dengan membandingkan voltamogram hasil pengukuran menggunakan elektroda SPE emas dan SPE emas termodifikasi nanopartikel SnO_2 .



Gambar 15. Voltamogram SPE emas/ SnO_2 untuk deteksi Hg^{2+} 100 ppm dalam HCl 0,1 M dengan *scan rate* 0,025; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25 V/s



Gambar 16. Voltamogram SPE emas untuk deteksi Hg^{2+} 100 ppm dalam HCl 0,1 M dengan *scan rate* 0,025; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25 V/s

Berdasarkan Gambar 20 dan 21, arus puncak yang dihasilkan dipengaruhi oleh kecepatan scan. Semakin tinggi kecepatan scan, semakin tinggi intensitas arus puncak yang dihasilkan. Hal ini diakibatkan oleh gradien konsentrasi dan fluks pada elektroda yang meningkat seiring meningkatnya kecepatan scan (Bard *et al.* 2010).

Tabel 5. Hubungan antara scan rate dengan arus (*Ipa*) pada voltamogram analisis sampel Hg^{2+} 100 ppm dalam HCl 0,1 M dengan elektroda SPE emas/SnO₂

<i>Scan rate</i> (V/detik)	<i>Scan rate</i> (mV/detik)	<i>Ipa</i> (μ A)	<i>Ipa</i> (A)	akar <i>Scan rate</i>	<i>Epa</i> (V)
0,025	25	30,9	0,0000309	0,158113883	0,088348
0,05	50	51,4	0,0000514	0,223606798	0,088348
0,1	100	78,4	0,0000684	0,316227766	0,078278
0,15	150	88,6	0,0000886	0,387298335	0,068207
0,2	200	101	0,000101	0,447213595	0,068207
0,25	250	111	0,000111	0,5	0,068207

Plot antara arus puncak anodik (*Ipa*) terhadap akar pangkat dua dari *scan rate* ($v^{1/2}$) memberikan hubungan yang linier seperti pada Gambar 22. Kelinearan tersebut menunjukkan bahwa transfer massa yang terjadi pada larutan Hg^{2+} di permukaan elektroda dikontrol oleh difusi (Wang, 2000).

Scan rate yang tinggi akan menyebabkan tipisnya lapisan difusi yang dihasilkan sehingga transfer elektron pada permukaan elektroda menjadi lebih mudah dan arus puncak yang dihasilkan juga semakin besar. Sebaliknya, *scan rate* yang kecil mengakibatkan tebalnya lapisan difusi yang dihasilkan sehingga menghambat proses transfer elektron di permukaan elektroda dan arus puncak yang dihasilkan kecil (Elgrishi, 2018).

Proses elektrokatalisis yang terjadi pada elektroda dapat diketahui dari hubungan antara arus puncak (*Ipa*) dan akar kuadrat *scan rate* ($V^{1/2}$) (Gambar 22). Hubungan *Ipa* dengan $V^{1/2}$ untuk pengukuran menggunakan elektroda SPE/SnO₂ linear mengikuti persamaan :

$$Y = 0,0002X - 1E-6 \quad R^2 = 0,983$$

Saat kontak dengan elektroda, Hg^{2+} dalam larutan berdifusi ke permukaan elektroda dan bertumbukan dengan nanopartikel SnO₂ sehingga terjadi reaksi

elektrokatalisis. Semakin banyak Hg^{2+} yang berdifusi, semakin tinggi arus puncak yang dihasilkan. Hal ini konsisten dengan gagasan bahwa Hg(II) tidak hanya terikat pada permukaan luar, tetapi juga berpenetrasi pada meso- dan mikropori kristal dan teradsorpsi pada permukaan dalam (Strauss *et al.* 2005; Mohapatra dan Anand 2010).

Dari voltamogram siklik Gambar 20, koefisien difusi dapat ditentukan menggunakan persamaan Randles-Sevcik (suhu 25°C) seperti berikut :

$$i_p = 2,686 \times 10^5 n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2}$$

i_p = arus puncak (A)

A = luas permukaan elektroda (cm^2)

D = koefisien difusi (cm^2/s)

C = konsentrasi (mol/cm^3)

V = laju pindai (V/s) (Skoog dan West, 2004)

Dihitung dari persamaan garisnya (Gambar 22), $Y = 0,0002x - 1\text{E}-6$, persamaan tersebut berasal dari $Y = mX + a$, persamaan tersebut berasal dari hubungan I_{pa} dengan $V^{1/2}$, maka nilai gradien (kemiringan) m merupakan 0,0002. Dilihat dari persamaan tersebut Y merupakan I_{pa} dan x merupakan $v^{1/2}$. Maka nilai gradien (kemiringan) m tersebut jika dilihat dari persamaan Randles-Sevcik (suhu 25°C) adalah sebagai berikut :

$$m = 2,686 \times 10^5 n^{3/2} A C D^{1/2}$$

A = 3,14.0,2.0,2 (cm^2)

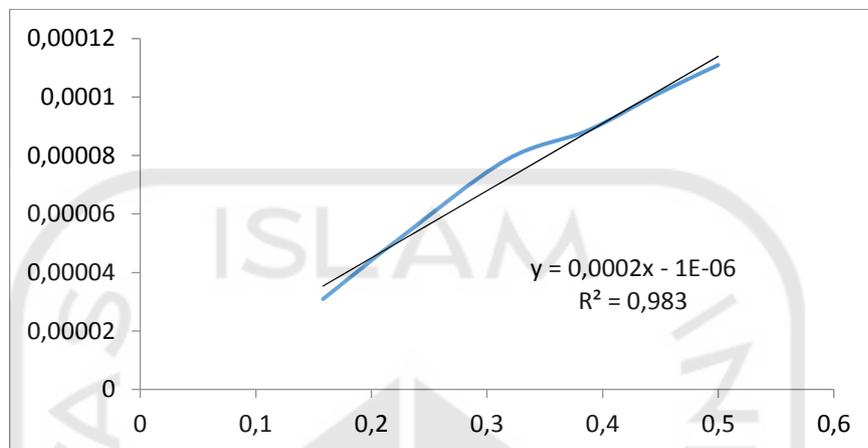
D = koefisien difusi (cm^2/s)

C = 100 ppm = $5\text{e}-7$ (mol/cm^3)

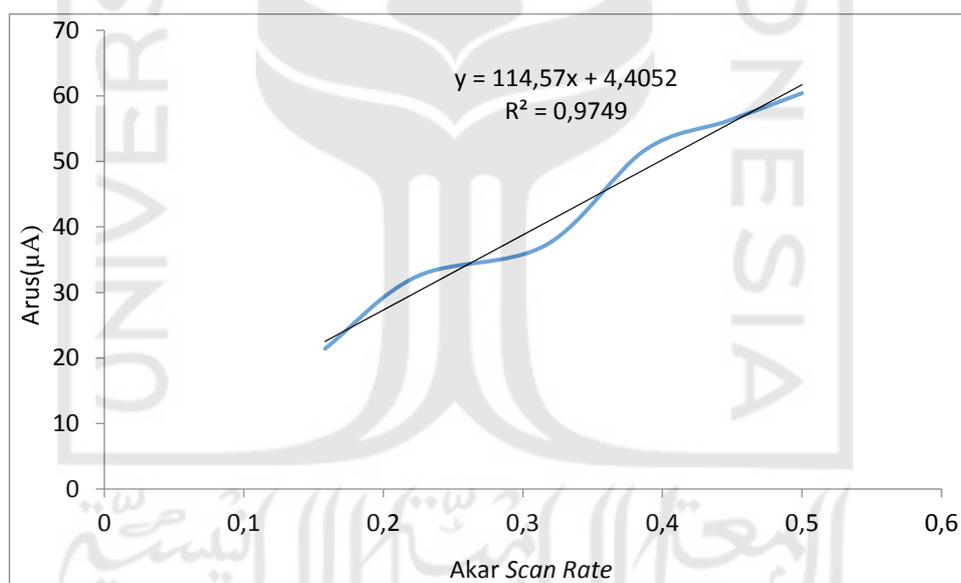
n = 2

Dengan demikian koefisien difusi Hg^{2+} dalam larutan ke permukaan elektrodaitu sebesar $1,764\text{E}-5$. Berdasarkan (Bard and Faulkner, 2000) nilai

koefien difusi (D) yang dapat diterima adalah antara 10^{-5} dan 10^{-6} cm^2/s . Berdasarkan literatur tersebut hasil koefisien difusi penelitian masuk dalam nilai yang dapat diterima.



Gambar 17. Kurva arus puncak anodik (Ipa) dengan akar *scan rate* Hg^{2+} 100 ppm dalam HCl 0,1 M pada SPE emas/ SnO_2



Gambar 18. Kurva arus puncak anodik (Ipa) dengan akar *scan rate* Hg^{2+} 100 ppm dalam HCl 0,1 M pada SPE emas

Pada variasi scan rate dengan elektroda *screen printed* yang tidak dimodifikasi dengan nanopartikel SnO_2 (Gambar 23) dihasilkan nilai linieritas dengan koefisien determinansi (R^2) sebesar 0,974, sedangkan variasi scan rate dengan elektroda *screen printed* dimodifikasi nanopartikel SnO_2 memiliki linieritas dengan nilai R^2 sebesar 0,983 (Gambar 22). Linieritas pada kurva variasi scan rate

pada SPE emas/SnO₂ mendekati 1 sehingga dapat dikatakan reaksi transfer massa Hg²⁺ ke permukaan elektroda SPE emas/SnO₂ dikontrol oleh proses difusi.

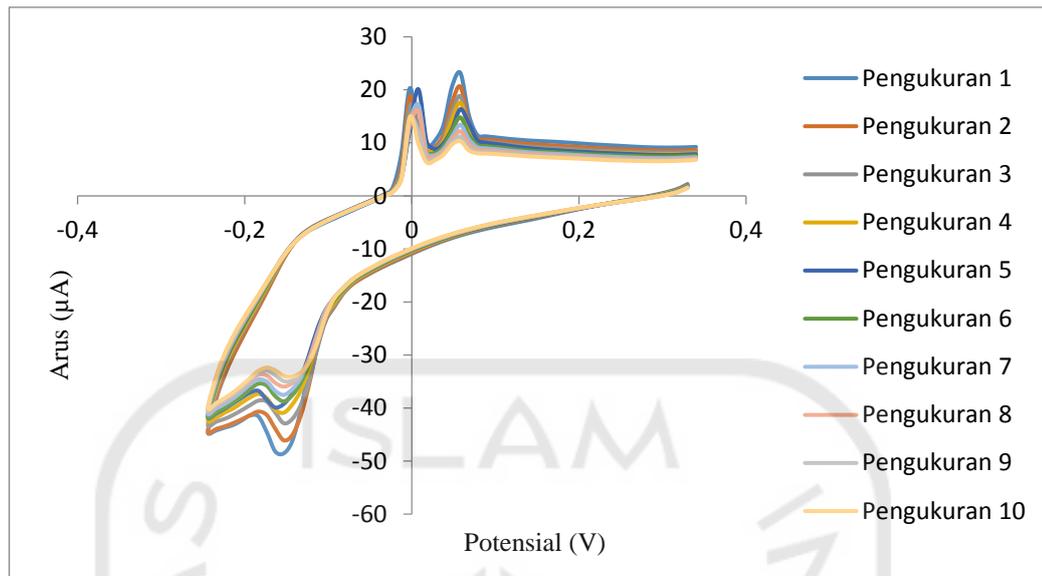
5.9.3 Presisi (Keseksamaan)

Precision atau presisi adalah ukuran yang menunjukkan derajat kesesuaian antara hasil uji individual, diukur melalui penyebaran hasil individu dari rata-rata jika prosedur diterapkan secara berulang pada sampel-sampel yang diambil dari campuran yang homogen. Presisi diukur sebagai simpang baku atau simpang baku relatif (koefisien variasi/Relative Standar Deviation, RSD). Presisi dapat dinyatakan sebagai *repeatability* (keterulangan) atau *reproducibility* (ketertiruan). (Harmita, 2004). Hasil presisi merupakan syarat yang harus dipenuhi dalam mengetahui apakah suatu metode tersebut baik atau tidak.

Repeatability adalah keseksamaan metode jika dilakukan berulang kali oleh analis yang sama pada kondisi sama dan dalam interval waktu yang pendek. *Repeatability* dinilai melalui pelaksanaan penetapan terpisah lengkap terhadap sampel-sampel identik yang terpisah dan *batch* yang sama. Jadi, *repeatability* memberikan ukuran keseksamaan pada kondisi yang normal (Riyanto, 2014).

Reproducibility adalah keseksamaan metode jika dikerjakan pada kondisi yang berbeda. Biasanya analisis dilakukan dalam laboratorium-laboratorium yang berbeda menggunakan peralatan, pereaksi, pelarut, dan analis yang berbeda pula. Analisis dilakukan terhadap sampel-sampel yang diduga identik yang dicuplik dari *batch* yang sama. *Reproducibility* dapat juga dilakukan dalam laboratorium yang sama dengan menggunakan peralatan, pereaksi dan analis yang berbeda (Riyanto, 2014).

Dalam penelitian ini digunakan metode *repeatability*, uji presisi/keterulangan elektroda dilakukan dengan mengukur arus dari larutan standar Hg(II) 100 ppm dalam larutan HCl 0,1 M sebanyak 10 kali. Pengukuran arus dilakukan dengan menggunakan metode voltametri siklik dengan rentang potensial dari 0,35V sampai -0,25 V dan kecepatan scan 0,1 V/detik. Voltamogram hasil pengukuran dapat dilihat pada Gambar 24.



Gambar 19. Voltamogram uji keterulangan pengukuran 0,032 ppm Hg (II) dalam HCl 0,1 M

Dari Gambar 24, dapat diketahui keterulangan pengukuran menggunakan elektroda SPE emas/SnO₂ dengan menghitung simpangan baku (SD) dan simpangan baku relatif (RSD) arus puncak oksidasi merkuri pada potensial -0,25 V sampai 0,35 V dengan mengukur larutan standar 0,032 ppm Hg(II) dalam HCl 0,1 M. Nilai % RSD diperoleh dari hasil bagi nilai SD dengan rata-rata arus puncak oksidasi pengukuran larutan standar 0,032 ppm Hg(II) dalam HCl 0,1 M dikalikan 100 %. Nilai SD dari hasil perhitungan sebesar 4,2361 dan nilai arus puncak oksidasi rata-rata 15,85 µA sehingga diperoleh nilai % RSD sebesar 26,7265%. Semakin kecil nilai RSD yang diperoleh maka akan semakin baik presisinya. %RSD yang diperoleh tergolong besar. Hal tersebut dimungkinkan dapat terjadi karena modifikasi nanopartikel SnO₂ dilakukan secara fisika (*drop casting*), sehingga berpotensi terjadi pengelupasan lapisan SnO₂ pada saat penggantian larutan uji selama proses elektrokimia.

Untuk mengevaluasi lebih lanjut keterulangan pengukuran menggunakan elektroda SPE emas/SnO₂, maka %RSD_R yang diperoleh dibandingkan dengan nilai %PRSD_R atau %RSD Horwitz

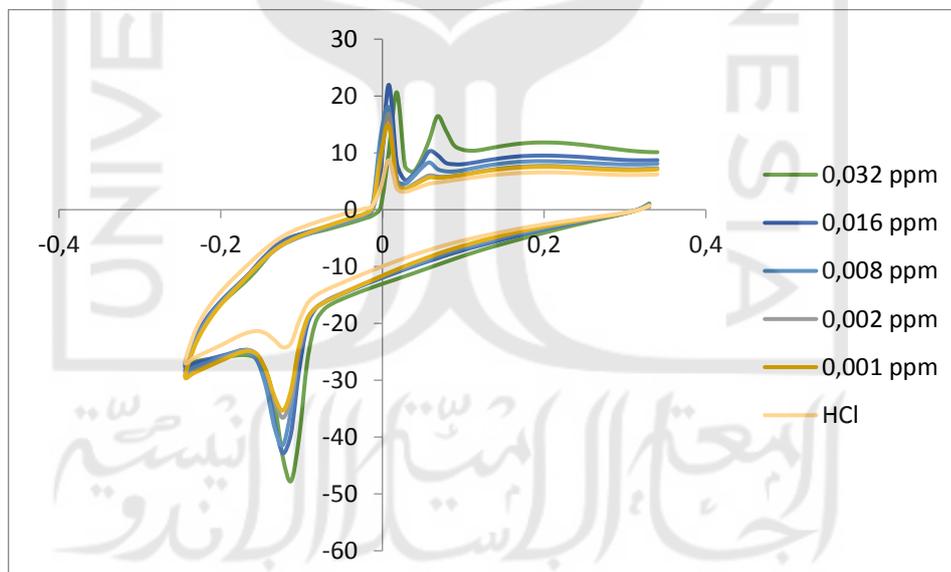
$$\% \text{ PRSD}_R = 2^{1-(0,5 \log C)}$$

Nilai C adalah konsentrasi larutan standar 0,032 ppm Hg(II) dalam HCl (M). %PRSD_R Horwitz yang diperoleh dari hasil perhitungan sebesar 21,1121 %. Nilai

HorRat(Horwitz Ratio) yaitu perbandingan %RSD dengan %RSD Horwitz sebesar 1,2659. Metode pengujian dikatakan baik jika nilai HorRat kurang dari 2 (Rivera and Rodriguez, 2011) Dengan demikian metode ini dapat dikatakan memiliki keterulangan yang baik dalam pengujian Hg(II) menggunakan elektroda SPE/SnO₂.

5.9.4 Penentuan Pengaruh Variasi Konsentrasi Hg²⁺ menggunakan elektroda SPE/SnO₂

Konsentrasi suatu larutan sangat berpengaruh terhadap tinggi dan lebar puncak redoks atau arus yang ditimbulkan dalam pengukuran dengan menggunakan voltametri siklik. Untuk mempelajari pengaruh tersebut, dilakukan analisis variasi standar Hg(II) dengan konsentrasi 0; 0,001; 0,002; 0,008; 0,016 dan 0,032 ppm dalam elektrolit HCl 0,1 M pada kecepatan scan 0,1 V/s. Voltammogram siklik hasil analisis dapat dilihat pada Gambar 25.



Gambar 20. Voltammogram siklik variasi konsentrasi Hg(II) 0; 0,001; 0,002; 0,008; 0,016; dan 0,032 ppm dalam elektrolit HCl 0,1 M

Tabel 6. Hasil variasi konsentrasi Hg^{2+} dalam elektrolit HCl 0,1 M

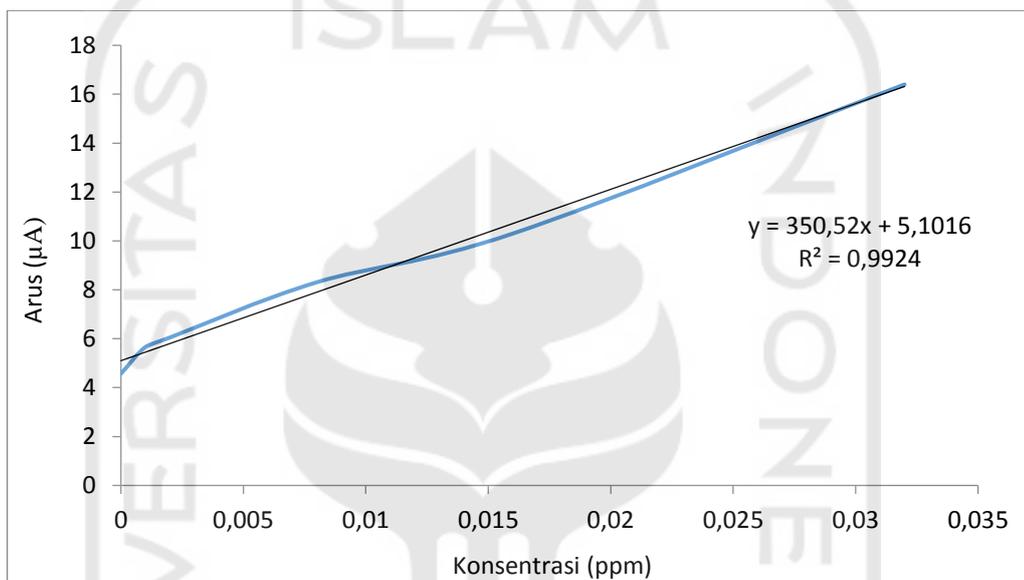
No	Standar Hg(II) (ppm)	Arus (μA)
1	0	4,57
2	0,001	5,66
3	0,002	6,05
4	0,008	8,31
5	0,016	10,3
6	0,032	16,4

Gambar 25 menunjukkan bahwa konsentrasi suatu larutan berpengaruh terhadap tinggi puncak redoks suatu voltammogram. Pada Tabel 8 dapat dilihat bahwa besar arus oksidasi yang ditimbulkan oleh Hg(II) dalam HCl 0,1 M dengan konsentrasi 0; 0,001; 0,002; 0,008; 0,016 dan 0,032 ppm. Pada konsentrasi 0 ppm diperoleh arus oksidasi sebesar 4,57 μA yang merupakan arus terendah, sedangkan arus oksidasi tertinggi yaitu pada konsentrasi 0,032 ppm yaitu sebesar 16,4 μA . Dilihat dari tabel 8 dan Gambar 25, semakin tinggi konsentrasi Hg(II) dalam larutan elektrolit HCl 0,1 M maka semakin tinggi pula arus oksidasi yang diperoleh. Hal tersebut dapat terjadi karena semakin tinggi konsentrasi ion Hg^{2+} yang terdapat dalam larutan maka semakin banyak yang akan tereduksi di permukaan elektroda untuk kemudian dioksidasi kembali dengan metode voltametri siklik. Hal ini sejalan dengan teori yang mengatakan bahwa konsentrasi suatu analit berbanding lurus dengan arus redoks yang akan ditimbulkan saat analisis.

5.9.5 Penentuan Linieritas, Batas Deteksi dan Batas Kuantifikasi deteksi Hg^{2+} menggunakan elektroda SPE/ SnO_2

Linearitas respon elektroda terhadap konsentrasi analit sangat menentukan keakuratan analisis. Uji linearitas ini dilakukan dengan suatu larutan baku yang terdiri atas minimal 5 konsentrasi yang naik dengan rentang 50-100% dari rentang komponen uji. Selanjutnya, data diproses menggunakan regresi linier, sehingga dapat diperoleh respon linier terhadap konsentrasi larutan baku dengan nilai koefisien korelasi (r) yang diharapkan mendekati 1 atau 0,995 untuk suatu metode analisis yang baik. Selain itu, hubungan linearitas keterkaitan antara dua variabel juga dapat dilihat dari nilai koefisien determinasi (R^2), yang merupakan hasil

kuadrat koefisien korelasinya. Rentang metode adalah pernyataan konsentrasi terendah dan tertinggi analit yang mana metode analisis memberikan kecermatan, keseksamaan, dan linearitas yang dapat diterima. Sebagai parameter adanya hubungan linear, digunakan koefisien korelasi pada analisis regresi linier $y = bx + a$. Hubungan linear yang dicapai jika nilai $b = 0$ dan $r = +1$ atau -1 tergantung pada arah garis. Nilai a pada regresi linear menunjukkan kepekaan analisis terutama instrumen yang digunakan (Harmita, 20014).



Gambar 21. Kurva hubungan antara konsentrasi Hg(II) dalam HCl 0,1 M dengan arus puncak anodik/oksidasi

Voltammogram siklik hasil analisis dibuat kurva kalibrasi antara konsentrasi Hg(II) dalam HCl 0,1 M dengan arus puncak anodik pada potensial -0,25 V sampai 0,35 V. Kurva kalibrasi yang dihasilkan mempunyai nilai R^2 sebesar 0,992. Secara teori linieritas kurva kalibrasi semakin baik jika nilai R^2 mendekati 1. Berdasarkan teori tersebut, linieritas kurva kalibrasi pada penelitian ini dapat dikatakan baik.

Selanjutnya, salah satu syarat utama yang harus dipenuhi untuk mengetahui suatu metode baik atau buruk adalah dengan menentukan nilai dari *limit of detection*/batas deteksi (LOD) dan *limit of quantification*/batas kuantifikasi (LOQ), karena dengan mengetahui nilai LOD dan LOQ dapat diketahui seberapa sensitif suatu metode yang digunakan, terutama berhubungan dengan seberapa sensitif performa elektroda SPE emas/SnO₂ yang telah dipreparasi.

Batas deteksi merupakan jumlah terkecil analit dalam sampel yang dapat dideteksi dan masih memberikan respon yang signifikan dibandingkan blanko. Batas deteksi dapat ditentukan melalui persamaan : (Yulianto, 2014)

$$\text{LOD} = \frac{3 \cdot Sa}{b}$$

Dengan Sa merupakan standar error intersep dan b merupakan slope

Sementara itu, batas kuantisasi merupakan jumlah terkecil analit dalam sampel yang masih memenuhi kriteria cermat dan seksama dan dapat dikuantifikasi dengan akurasi dan presisi yang baik. Batas kuantisasi (LOQ) diperoleh dengan rumus:(Yulianto, 2014)

$$\text{LOQ} = \frac{10 \cdot Sa}{b}$$

Untuk menghitung nilai LOD dan LOQ pada pengukuran menggunakan elektroda SPE emas/SnO₂ dalam penelitian ini digunakan data hasil pengukuran puncak arus anodik Hg(II) dengan konsentrasi 0; 0,001; 0,002; 0,008; 0,016 dan 0,032 ppm menggunakan elektrolit HCl 0,1 M dengan kecepatan scan 0,1 V/s. Hasil pengukuran dapat dilihat pada Tabel 6 dan hasil kalibrasi dari puncak Hg(II) dapat dilihat pada Gambar 25.

Berdasarkan perhitungan didapatkan nilai LOD sebesar 0,001970 ppm dengan nilai LOQ sebesar 0,006569 ppm. Dari nilai LOD yang dihasilkan, dapat diketahui bahwa modifikasi nanopartikel SnO₂ pada SPE emas dapat digunakan untuk mendeteksi merkuri dalam sampel air minum, karena nilai LOD yang dihasilkan lebih kecil dari batas maksimal merkuri dalam air minum dimana kadar merkuri maksimal dalam air minum sebesar 0,002 ppm (EPA US). Selain itu, modifikasi nanopartikel SnO₂ pada SPE emas dapat meningkatkan sensitifitas dari elektroda sehingga arus oksidasi yang dihasilkan lebih besar.

Nilai LOD yang dihasilkan pada penelitian ini hampir sama dengan penelitian Bernalte et al (2011) dan Mandil et al (2010), yaitu masing-masing sebesar 0,0011 ppm dan 0,0015 ppm. Namun, masih tergolong tinggi apabila dibandingkan dengan penelitian Giacomino et al (2008), Wang Tain (1993) dan Laschi et al (2006) yaitu masing-masing 0,0004 ppm, 0,0005 ppm dan 0,0009 ppm. Tabel 9 menyajikan perbandingan nilai LOD dari beberapa hasil penelitian sebelumnya.

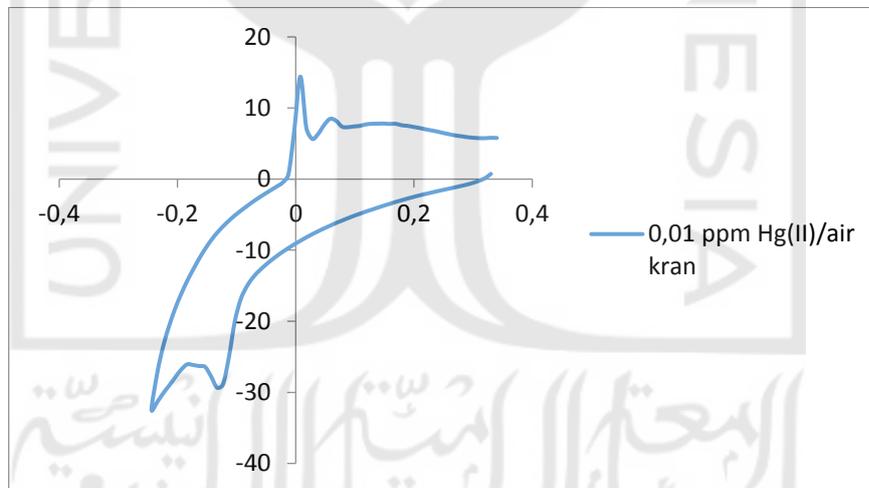
Tabel 7. perbandingan LOD terhadap penelitian sebelumnya

Tipe Elektroda	Metode Deteksi	Nilai LOD	Referensi
Elektroda emas	ASV (anodic stripping voltammetry)	0,40 $\mu\text{g/l}$ = 0,0004 ppm	Giacomino et al (2008)
Elektroda emas Printed screen emas (SPE emas)	SWASV (square wave anodic stripping voltammtery)	1,1 ng/mL = 0,0011 ppm	Bernalte et al (2011)
Elektroda emas Printed screen emas (SPE emas)	Metode voltammetry dengan waktu deposisi 4 menit	0,5 ng/mL = 0,0005 ppm	Wang Tian (1993)
Elektroda emas Printed screen emas (SPE emas)	Metode voltammetry dengan waktu deposisi 120 detik	1,5 ng/mL = 0,0015 ppm	Mandil et al (2010)
Elektroda emas Printed screen emas (SPE emas)	Metode voltammetry dengan waktu deposisi 120 detik	0,9 ng/mL = 0,0009 ppm	Laschi et al (2006)
Elektroda emas screen printed termodifikasi nanopartikel SnO ₂ (SPE emas/SnO ₂)	Voltametri siklik	0,001970 ppm	Penelitian sekarang

5.9.6 Penentuan Akurasi melalui penentuan Persen Perolehan Kembali dari sampel Air Kran (*Recovery*)

Akurasi adalah ukuran yang menunjukkan derajat kedekatan hasil analisis dengan kadar analit yang sebenarnya. *Accuracy* dinyatakan sebagai persen perolehan kembali (*recovery*) analit yang ditambahkan. Penentuan persen perolehan kembali dilakukan untuk menguji keakuratan analisis Hg(II) dengan elektroda yang dibuat. Penentuan persen perolehan kembali dilakukan dengan mengukur larutan sampel Hg²⁺ yang telah diketahui konsentrasinya, kemudian arus yang terukur dimasukkan ke persamaan regresi linier dari kurva kalibrasi yang telah diperoleh pada sub bab sebelumnya untuk menentukan konsentrasinya. Konsentrasi yang didapat dari perhitungan dibandingkan dengan konsentrasi sebenarnya yang ditambahkan.

Kemudian dilakukan pengukuran terhadap larutan sampel yang telah diketahui konsentrasinya yaitu Hg(II) sebesar 0,01 ppm seperti ditunjukkan pada Gambar 27 sehingga arus oksidasi yang dihasilkan dimasukkan ke persamaan linier untuk mengetahui konsentrasi yang terukur.



Gambar 22. Voltamogram siklik Hg²⁺ 0,01 ppm dalam HCl menggunakan elektrolit HCl dengan pelarut air kran

Tabel 8. Hasil perhitungan penentuan persen perolehan kembali (*Recovery Data*)

Konsentrasi Hg(II) (ppm) yang ditambahkan pada air kran	Ipa (μA)	Konsentrasi Hg(II) terukur (ppm)	% Perolehan Kembali
0,01 ppm	8,48	0,00964051 ppm	96,4051355 %

Dari Tabel 10 menunjukkan bahwa hasil persen perolehan kembali untuk pengukuran Hg(II) dengan elektroda screen printed emas termodifikasi nanopartikel SnO₂ adalah 96,4051355%. Menurut Harmita (2004) nilai persen *recovery* memiliki rentang penerimaan masing-masing sesuai nilai konsentrasi sampel. Pada penelitian ini sampel yang digunakan memiliki konsentrasi 0,01 ppm, sehingga menurut Harmita (2004) masuk dalam rentang $100 \text{ ppb} < A \leq 1 \text{ ppm}$ dan memiliki penerimaan rentang *recovery* sebesar 80 % - 110 %. Berdasarkan literatur tersebut, nilai *recovery* yang dihasilkan pada penelitian sebesar 96,4051355 % termasuk nilai yang baik, sehingga metode uji tersebut memiliki akurasi yang baik.

