BAB IV
HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Preparasi sampel

Sampel batu kapur yang terdapat pada plasteran didapatkan dari bangunan Benteng Pendem yang berada di Ngawi Jawa Timur. Tujuan dilakukan preparasi sampel agar mudah dalam pelarutannya. Sampel harus dihaluskan terlebih dahulu dengan menggunakan lumpang dan alu kemudian disaring dengan penyaring ukuran No.42 untuk menyisihkan sampel yang sudah halus dan yang masih kasar kemudian disimpan pada wadah plastik clip.

4.2 Penentuan $CaCO_3$ dengan Gravimetri

Analisis gravimetri merupakan salah satu cabang utama kimia analisis. Tahap pengukuran dalam metode gravimetri adalah penimbangan. Analitnya secara fisis dipisahkan dari semua komponen lain dari sampel itu maupun dari pelarutnya. Pengendapan merupakan tehnik yang paling luas penggunaannya untuk memisahkan analit dari pengotor (Daniel,1991). Prinsip analisis gravimetri ialah yang didasarkan pada pengukuran berat, yang melibatkan pembentukan isolasi dan pengukuran berat dari suatu endapan.

Langkah kerja yang dilakukan dalam penelitian ini yaitu pertama, mempersiapkan gelas beker. Gelas beker dibersihkan dan ditimbang sebagai berat beker kosong. Langkah kedua yaitu mempersiapkan sampel, ditimbang beker beserta larutan HCl 2 N sebanyak 20 mL lalu dimasukkan sampel plesteran sebanyak 1 g dalam beker yang sudah terisi HCl. Penambahan larutan HCl untuk membantu pelarutan kalsium karena kalsium tidak larut dalam air. Setelah itu diaduk hingga tidak terjadi reaksi lagi, Saat terjadinya reaksi terdapat gas yang dikeluarkan yaitu berupa CO_2, kemudian ditimbang sebagai massa beker, HCl dan sampel. Reaksi yang terjadi setelah penambahan pelarut yaitu :

$$CaCO_{3(s)} + 2HCl_{(aq)} \rightarrow CaCl_{2(aq)} + H_2CO_{3(aq)}$$

$$H_2CO_{3(aq)} \rightleftharpoons H_2O_{(\ell)} + CO_{2(g)}$$

Reaksi diatas berlangsung cepat jika dipermukaan namun lebih lambat jika dipedalaman, seperti yang telah diketahui bahwa kalsium karbonat sukar larut

dalam air tetapi dapat larut dalam asam klorida (HCl). Hasil dari reaksi tersebut terdapat kalsium karbonat, air dan gas karbondioksida dari reaksi diatas terjadi reaksi sampingan yaitu karbondioksida dengan air membentuk karbonat.

$$CO_{2(g)} + H_2O_{(\ell)} \rightarrow H_2CO_{3(aq)}$$

Reaksi tersebut bersifat *reversible* sehingga memungkinkan kembalinya produk menjadi reaktan. Asam karbonat dapat bereaksi dengan kalsium bikarbonat, larutan tersebut bersifat berbeda hal dengan hasil sebelumnya yang merupakan basa kalsium hidroksida.

Kalsium karbonat terjadi diawali dari kalsium karbonat yang terdapat pada kerak bumi, kalsium karbonat mengalami dekomposisi termal menjadi kapur (CaO) dengan hasil sampingan berupa gas karbondioksida (CO_2). Reaksi yang terjadi akan menghasilkan kalsium klorida dan asam karbonat, yang akan terurai menjadi H_2O dan CO_2. Untuk penentuan karbonat tidak dapat terurai karena dipanaskan, maka karbonat direaksikan dengan menambahkan HCl. Hasil penentuan $CaCO_3$ dengam metode gravimetri ditunjukkan pada Tabel 4.1

Tabel 4.1 Penetapan $CaCO_3$ dengan gravimetri

pengulangan	m_1 (g)	(m_2)	(m_3)	Kadar CO_2 (%)	Kadar $CaCO_3$ (%)
1	84,8381	1,0003	85,7062	13,2160	30,0364
2	82,5267	1,0001	83,4112	11,5588	26,2701
3	82,1360	1,0005	83,0291	10,7346	24,3969
4	82,1159	1,0003	82,9963	11,9864	27,2418
5	81,6654	1,0004	82,5387	12,7049	28,8748
6	82,5308	1,0000	83,4105	12,0300	27,3409
7	83,1280	1,0002	84,0093	11,8876	27,0173

Keterangan m_1 : massa beker ditambah HCl (g)

m_2 : massa sampel (g)

m_3 : massa beker ditambah HCl dan sampel (g)

4.3 Penentuan Kadar $CaCO_3$ dengan Titrasi

Analisa titrimetri atau analisa volumetri ialah analisis kuantitatif dengan mereaksikan suatu zat yang dianalisis dengan larutan standar yang telah diketahui konsentrasinya secara teliti, dan reaksi antara zat yang dianalisis dengan larutan standar tersebut berlangsung secara kuantitatif. Penentuan kadar $CaCO_3$ dapat

dilakukan dengan metode titrasi. Titrasi asam basa melibatkan asam maupun basa sebagai titran, kadar larutan asam ditentukan dengan menggunakan larutan basa atupun sebaliknya. Untuk mengetahui kapan penambahan larutan standar itu harus dihentikan, digunakan suatu zat yang biasanya berupa larutan yang disebut dengan larutan indikator yang ditambahkan dalam larutan yang diuji sebelum penetesan larutan uji dilakukan. Larutan indikator ini menanggapi munculnya kelebihan larutan uji dengan perubahan warna.

Penentuan kalsium karbonat dalam plesteran yang pertama dilakukan yaitu sampel dihaluskan kemudian ditambahkan larutan HCl 0,50 N tujuan dilarutkan dengan HCl adalah untuk proses hidrolisis dan akan membentuk gelembung gas pada larutan, kemudian sampel dipanaskan diatas *hot plate* selama 10 menit. Tujuan dipanaskan yaitu agar sampel yang akan diteliti tidak terkontaminasi zat yang tidak diinginkan. Kemudian larutan disaring, hal ini bertujuan untuk memisahkan filtrat dari residunya. Filtrat diencerkan dalam labu ukur 100 mL dan dipipet 10 mL dan diencerkan kembali. Setelah itu dititrasi dengan larutan NaOH 0,25 N hingga terjadi perubahan warna menjadi merah muda. Penetapan $CaCO_3$ ditunjukkan dalam Tabel 4.2 dan reaksi yang dihasilkan sebagai berikut:

$$CaCO_3(s) + 2HCl(aq) \rightarrow CaCl_2\ (aq) + H_2O(I) + CO_2(g)$$

$$HCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(I)$$

Tabel 4.2 Penetapan $CaCO_3$ dengan volumetri

pengulangan	m_1 (g)	V_1 (mL)	V_b(mL)	warna TA	kadar $CaCO_3$ (%)
1	0,5100	0,38		merah muda	15,8804
2	0,5003	0,38		merah muda	16,1883
3	0,5076	0,38		merah muda	15,9555
4	0,5008	0,38	1,08	merah muda	16,1721
5	0,5003	0,32		merah muda	17,5759
6	0,5007	0,3		merah muda	18,0240
7	0,5003	0,36		merah muda	16,6508

Keterangan m_1 : massa sampel (g)

V_1 : volume titran (mL)

V_b : volume blanko (mL)

TA : titik akhir

Dari tabel diatas dapat diketahui kadar $CaCO_3$ dengan menggunakan meode titrasi. Hasil yang diperoleh dari rata-rata sebesar 16,6353%.

4.4 Presisi

Presisi diukur sebagai simpangan baku atau simpangan baku relatif. Pengukuran presisi pada penelitian ini diperoleh dari data yang dihasilkan oleh pengukuran kadar sampel. Presisi dinyatakan sebagai *repeatability* (keseksamaan metode yang dilakukan berulang kali) atau *reproducibility* (keseksamaan metode yang dilakukan dalam kondisi berbeda). Pengukuran kadar sampel dilakukan tujuh kali pengulangan dan termasuk dalam *repeatability* karena dilakukan berulang kali dalam kondisi yang sama dan dalam waktu yang sama. Presisi yang dihasilkan diperoleh dengan perhitungan standar deviasi sampel kemudian dimasukkan nilai standar deviasi ke dalam rumus perhitungan presisi.

Hasil penentuan presisi pada metode gravimetri sebesar 7,8118% dengan CV Horwitz diperoleh 2,4314. Presisi pada metode volumetri sebesar 5,0651% dengan CV Horwitz diperoleh 2,6199. Syarat keberterimaan penentuan presisi (*repeatability*) adalah apabila nilai yang diperoleh dari %RSD lebih rendah atau sama dengan CV Horwitz, sehingga dapat disimpulkan bahwa metode uji ini tidak termasuk dalam kategori presisi untuk penentuan kadar kalsium karbonat pada sampel plesteran. Penentuan presisi ditunjukkan dalam Tabel 4.3 dan 4.4 sebagai berikut:

Tabel 4.3 Hasil penentuan presisi metode gravimetri

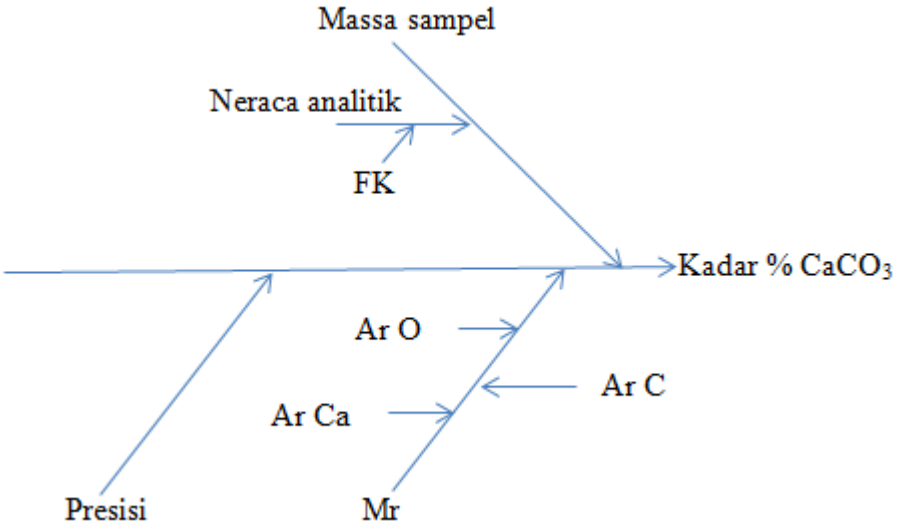
Pengulangan	Kadar $CaCO_3$ (%)	$(Xi - \bar{X})^2$
1	30,0364	7,4269
2	26,2701	1,0838
3	24,3969	8,4930
4	27,2418	0,0048
5	28,8748	2,4449
6	27,3409	0,0009
7	27,0173	0,0864
SD	2,1335	
%RSD	7,8118	
CV Horwitz	2,4314	

Tabel 4.4 Hasil penentuan presisi metode volumetri

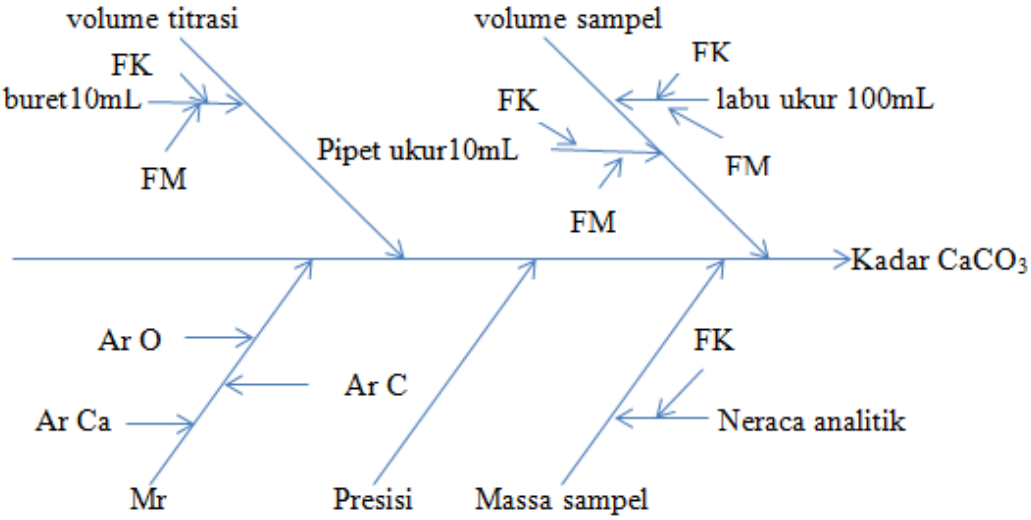
Pengulangan	Kadar $CaCO_3$ (%)	$(Xi - \bar{X})^2$
1	15,8804	0,5699
2	16,1883	0,1998
3	15,9555	0,4621
4	16,1721	0,2145
5	17,5759	0,8848
6	18,0240	1,9285
7	16,6508	0,0002
SD	0,8426	
%RSD	5,0651	
CV Horwitz	2,6199	

4.5 Estimasi Ketidakpastian

Ketidakpastian adalah parameter yang terkait dengan hasil pengukuran, yang mencirikan penyebaran nilai-nilai yang cukup dan dapat dikaitkan dengan pengukuran. Estimasi ketidakpastian dalam pengujian ini digunakan untuk memastikan dan mengetahui bahwa hasil penentuan kadar $CaCO_3$ pada plesteran menggunakan gravimetri dan volumetri merupakan metode yang valid. Penentuan ketidakpastian pengukuran dilakukan tiga tahapan, yaitu menentukan ketidakpastian baku, ketidakpastian gabungan, dan ketidakpastian diperluas. Tahap awal menentukan ketidakpastian baku yaitu membuat langkah kerja yang dilakukan untuk dianalisis, kemudian menentukan kadar $CaCO_3$ menggunakan metode gravimetri dengan menggunakan persamaan 4 sedangkan menentukan kadar $CaCO_3$ menggunakan metode volumetri menggunakan persamaan 6. Rumus yang telah ditentukan kemudian dapat ditentukan sumber –sumber ketidak pastian dengan membuat diagram tulang ikan. Diagram tulang ikan ditunjukkan dalam Gambar 4.1 dan 4.2 sebagai berikut:



Gambar 4.1 Diagram tulang ikan metode gravimetri



Gambar 4.2 Diagram tulang ikan metode volumetri

Berdasarkan pembuatan diagram tulang ikan yang telah ditentukan, dari metode gravimetri terdapat 3 sumber ketidakpastian yang berasal dari massa sampel dan Mr $CaCO_3$ sedangkan dari metode volumetri terdapat 5 sumber ketidakpastian yang berasal dari volume titrasi, volume sampel, massa sampel dan Mr $CaCO_3$. Sumber ketidakpastian dapat dilihat pada Tabel 4.5 dan 4.6 sebagai berikut:

Tabel 4.5 Sumber ketidakpastian metode gravimetri

Sumber ketidakpastian	nilai	Ketidakpastian asal	Ketidakpastian baku
Neraca	1	$5,7735\times10^{-5}$	$5,7735\times10^{-5}$
Mr $CaCO_3$	-	0,0024	0,0024
Presisi	-	0,8063	0,8063
Ketidakpastian gabungan			0,8089
Ketidakpastian diperluas			1,6178

Ketidakpastian baku digunakan untuk menentukan nilai ketidakpastian gabungan dan diperoleh nilainya sebesar 0,8089%. Berdasarkan ketidakpastian gabungan tersebut dengan menggunakan selang kepercayaan 95%, maka ketidakpastian diperluas dari penentuan $CaCO_3$ diperoleh sebesar 1,6178%.

Tabel 4.6 Sumber ketidakpastian metode volumetri

Sumber ketidakpastian	**Nilai**	**Ketidakpastian asal**	**Ketidakpastian baku**
Buret 10mL	10	Fk = 0,0115 Fm = 0,0084	0,0142
Pipet ukur 10mL	10	Fk = 0,0375 Fm = 0,0084	0,0378
Labu ukur 100mL	100	Fk = 0,0704 Fm = 0,147	0,1629
Neraca analitik	0,5	$5,7735\times10^{-5}$	$5,7735\times10^{-5}$
Presisi	-	0,3184	0,3184
Mr $CaCO_3$	-	0,0024	0,0024
Ketidakpastian gabugan			0,3265
Ketidakpastian diperluas			0,653

Keterangan Fk : faktor kalibrasi

Fm : faktor muai

Ketidakpastian baku digunakan untuk menentukan nilai ketidakpastian gabungan dan diperoleh nilainya sebesar 0,3265%. Berdasarkan ketidakpastian gabungan tersebut dengan menggunakan selang kepercayaan 95%, maka ketidakpastian diperluas dari penentuan $CaCO_3$ diperoleh sebesar 0,653%.

Estimasi ketidakpastian harus wajar (*reasoneble*) dan didasarkan pada pengetahuan atas unjuk kerja metode, dan harus menggunakan data-data yang diperoleh dari pengalaman sebelumnya serta data validasi metode. Kontribusi ketidakpastian dapat dilihat pada Tabel 4.7 dan 4.8 sebagai beerikut:

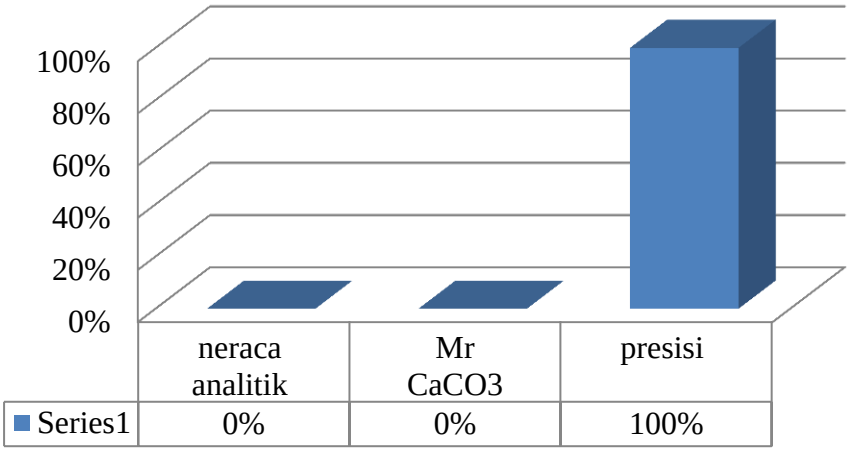
Tabel 4.7 Kontribusi ketidakpastian metode gravimetri

sumber	komponen	satuan	nilai	μ baku	μ relatif	kontribusi
Massa sampel	neraca analitik	gram	1	$5,77\times10^{-5}$	$3,33\times10^{-9}$	0%
	Mr CaCO3		-	0,0024	0,0000	0%
	Presisi		-	0,8063	0,6501	100%
			jumlah ∑		0,6501	100%

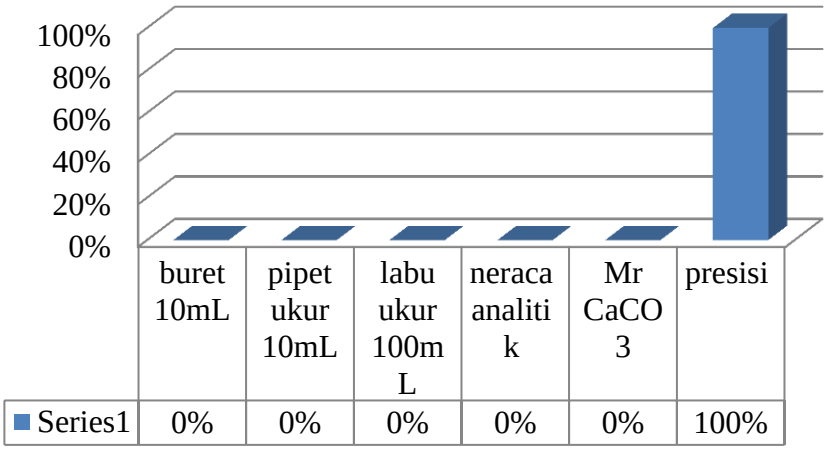
Tabel 4.8 Kontribusi ketidakpastian metode volumetri

sumber	komponen	satuan	nilai	μ baku	μ relatif	kontribusi
Volume titrasi	buret	mL	10	0,0142	$2,02\times10^{-6}$	0%
Volume sampel	pipet ukur	mL	10	$3,78\times10^{-2}$	0,0000	0%
	labu ukur	mL	100	0,1629	$2,65\times10^{-6}$	0%
Massa sampel	neraca analitik	gram	1	$5,77\times10^{-5}$	$3,33\times10^{-9}$	0%
	Mr CaCO3		-	0,0024	0,0000	0%
	Presisi		-	0,3184	$1,01\times10^{1}$	100%
			jumlah ∑		0,1014	100%

Berdasarkan sumber penyumbang ketidakpastian penentuan kadar kalsium karbonat pada sampel plesteran kontribusi penyumbang ketidakpastian dengan dua metode yaitu metode gravimetri dan medote volumetri %kontribusi terbesar terdapat pada presisi dengan 100% ketidakpastian tersebut dimungkinkan berasal dari proses preparasi sampel sampai proses analisis menggunakan gravimetri dan titrasi. Penentuan kontribusi ketidakpastian bertujuan untuk mengetahui faktor koreksi atau faktor kesalahan yang terjadi yang diperoleh selama pengujian berlangsung. Kontribusi ketidakpastian tersebut dapat dilihat pada diagram batang metode gravimetri pada Gambar 4.3 metode volumetri pada Gambar 4.4



Gambar 4.3 Diagram Kontribusi Metode Gravimetri



Gambar 4.4 Diagram Kontribusi metode volumetri

4.5 Uji t

Uji T dilakukan pada dua kelompok data yang tidak saling berkaitan satu sama lain. Uji T digunakan untuk membandingkan suatu metode baru dengan hasil pengujian dengan metode standar/baku. Dilakukan perbandingan hasil pengukuran $CaCO_3$ menggunakan metode gravimetri dan volumetri sehingga diperoleh dua rata-rata hasil yang berbeda. Uji T dilakukan bertujuan untuk mengetahui bahwa kedua data tidak saling berkaitan satu sama lain. H_o uji ini adalah dua metode memiliki hasil yang sama atau Ho = $\bar{x}1 = \bar{x}2$ dan Hi : $\bar{x}1 \neq \bar{x}2$. Nilai t hitung yang didapatkan sebesar 10,0702. Hasil dari uji-t dapat dilihat pada Tabel 4.9 dan kadar $CaCO_3$ pada Tabel 4.10 sebagai berikut:

Tabel 4.9 Uji-t

Parameter	Nilai/Hasil
H_0	ditolak
H_i	diterima
SD^2 gravimetri	3,2568
SD^2 volumetri	0,7099
db	12
t-hitung	10,0702
t-tabel	1,78229

Tabel 4.10 Kadar $CaCO_3$

No	Gravimetri (%)	Volumetri (%)
1	30,0364	15,8804
2	26,2701	16,1883
3	24,3969	15,9555
4	27,2418	16,1721
5	28,8748	17,5759
6	27,3409	18,0240
7	27,0173	16,6508

Pada pengujian dua rata-rata data yang berbeda dengan Ho rata-rata populasi satu sama dengan rata-rata pupolasi dua merupakan uji dua arah yaitu kemungkinan $\bar{x}_1$ lebih kecil dari $\bar{x}_2$ atau $\bar{x}_1$ lebih besar dari $\bar{x}_2$. Untuk mencari t-tabel pada db = 12 dan $\alpha/2$ = 0,05 yaitu 1,78229. Jadi, nilai t-hitung yang didapat lebih besar dari nilai t tabel sehingga kedua rata-rata berbeda secara signifikan.