40

STUDI OPTIMASI PENENTUAN TIMBAL (II) SECARA VOLTAMMETRI STRIPPING ADSORPTIF

Makalah Seminar BKS – PTN Bidang MIPA Wilayah Barat Ke - 21

di Pekanbaru 10 – 11 Mei 2010

O l e h :

Dra. DESWATI, MS
Prof. Dr. HAMZAR SUYANI, M.Sc
DONALD CANDRA

JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS ANDALAS
PADANG

STUDY OF OPTIMATION LEAD (II) BY ADSORPTIVE STRIPPING VOLTAMMETRY*)

Deswati[1)], Hamzar Suyani[1)] dan Donald Candra[2)]

1) Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Science, Andalas University
2) Student of Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Science, Andalas University

E-mail : deswati_na.yahoo.co.id

ABSTRACT

A method, sensitive, and selective adsorptive stripping voltammetry procedure for determination of lead (II) is presented. The method is based on the adsorptive accumulation of calcon complexes of this element onto a hanging mercury drop electrode, followed by reduction of adsorbed species by voltammetric scan using differential pulse modulation. The aim of this method to get optimum conditions for determination of lead (II).Adsorptive stripping voltammetry (AdSV) has been used for the ultra trace determination of lead using calcon as complexes (ligand). Parameters were done, accumulation potential, like accumulation time, pH and concentration of ligand. In this case, the optimum conditions were reached in accumulation potential -0,6 Volt, accumulation time 60 second, pH 4.0 and concentration of calcon 0,03 mM. In the optimum conditions, a linear calibration graph was obtained with correlation coefficient of 0.9971, the relative standard deviation was 2.27 % for eight replicates (n = 8) measurements of 10 µg/L of Pb(II).

Key word : adsorptive, calcon, lead (II), stripping and voltammetry

*) Makalah disampaikan pada Seminar dan Rapat Tahunan BKS – PTN Bidang MIPA Wilayah Barat ke- 21 di Pekanbaru 10 – 11 Mei 2010

STUDI OPTIMASI PENENTUAN TIMBAL (II) SECARA VOLTAMMETRI STRIPPING ADSORPTIF

I. PENDAHULUAN

Latar Belakang

Timbal merupakan salah satu logam berat yang sangat berbahaya bagi kesehatan manusia. Batas maksimum jumlah timbal pada air yang boleh dipakai untuk kebutuhan konsumsi air minum adalah 0,05 mg/L, lebih dari itu air minum tidak layak untuk dikonsumsi (Menteri Kesehatan,1990).

Timbal (Pb) dan persenyawaannya dapat berada di dalam badan perairan secara alamiah dan sebagai dampak aktivitas manusia. Secara alamiah Pb dapat masuk ke badan perairan melalui pengkristalan Pb di udara dengan bantuan air hujan. Selain itu proses korofikasi dari bantuan mineral akibat hempasan gelombang dan angin. Badan perairan yang telah kemasukan senyawa atau ion-ion Pb akan menyebabkan jumlah Pb yang ada melebihi konsentrasi yang dapat menyebabkan kematian bagi biota perairan tersebut.

Penentuan Pb telah banyak dilakukan dalam berbagai metoda analisis seperti: spektrofotometri, flame AAS setelah pre-konsentrasi, ICP yang diikuti langkah pre-konsentrasi, potensiometri dengan menggunakan elektroda selektif tembaga, dan voltammetri stripping adsorptif (AdSV). Diantara semua metoda tersebut, analisa stripping merupakan salah satu metoda yang paling baik dalam analisa logam. Hampir semua metoda penentuan Pb dalam jumlah yang sangat kecil memerlukan waktu yang cukup lama pada tahap pre-konsentrasi sebelum pengukuran. Pada metoda AdSV tahap pre-konsentrasi (adsorpsi) lebih singkat, umumnya kurang dari 1 menit (Amini and Kabiri, 2005).

Pada voltammetri stripping adsorptif dimana tahap deposisinya bersifat non redoks dan terjadi melalui proses adsorpsi molekul pada permukaan elektroda kerja, biasanya elektroda yang digunakan yaitu elektroda merkuri tetes gantung (Wang, 2000; Henze, 2000). Penggunaan teknik voltammetri stripping adsorptif telah

digunakan untuk penentuan Ni (II) dengan menggunakan ligan asam calconkarboksilat (Deswati, 2008), dimetilglioksim (Korolezuk *et all*, 2005). Dari hasil penelitian tersebut didapatkan kondisi optimum Ni(II) pada pH 11 dan konsentrasi pengomplek asam calconkarboksilat 15 uM.

Pada metoda AdSV dibutuhkan ligan untuk membentuk kompleks dengan analit yang akan dianalisa. Dalam penentuan Pb(II) dengan metoda AdSV, ligan-ligan seperti catechol, 8-hidroksikuinolin, Thiourea, dan CSN^- telah dipelajari (Strobel, and Heinemann,1989). Pada metoda AdSV, selain pH dan konsentrasi pengompleks, waktu akumulasi dan potensial akumulasi merupakan faktor penting dalam pengukuran dengan metoda ini.

Voltammetri stripping adsorptif adalah metoda yang sangat sensitif dan selektif sehingga dapat digunakan untuk menganalisa spesies dalam larutan dalam konsentrasi yang sangat kecil, (Jugade and Arun, 2006) dimana Cr(VI) dikomplekkan dengan 2,2 – bipiridin pada konsentrasi 10 µM, limit deteksinya 0,1692 µg/l. pada pH 5 (Deswati *dkk*, 2009). Metoda ini mempunyai banyak kelebihan dibandingkan dengan teknik analisa lainnya selain memiliki batas deteksi yang sangat rendah (sub ppb) juga dapat digunakan untuk menentukan langsung beberapa logam seperti yang dilaporkan oleh (Babaei, *et all*, 2006) tentang penentuan serentak Cu, Bi dan Pb secara voltammetri stripping adsorptif dengan pengomplek Thymolphthalexone. Dari hasil penelitian tersebut didapatkan kondisi optimum konsentrasi thymolphthalexone 4,0 µM pada pH 9,0, potensial akumulasi -800mV, waktu akumulasi 80 detik dan limit deteksi untuk logam Cu, Bi dan Pb masing-masing berturut-turut : 0,4 ; 0,8 ; dan 0,7 ng/mL.

Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk memperoleh kondisi optimum dalam penentuan Pb(II) secara voltammetri stripping adsorptif. Dalam penelitian ini digunakan beberapa parameter dalam penentuan kondisi optimumnya, yaitu : pengaruh potensial akumulasi, waktu akumulasi, pH larutan dan konsentrasi pengomplek (calcon) terhadap kondisi optimum pengukuran.

2. METODE DAN BAHAN

Alat dan Bahan

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah Metrohm 797 Computerace dengan elektroda kerja HMDE, elektroda pembanding berupa Ag/ AgCl/ KCl 3 M, dan elektroda Pt sebagai elektroda pendukung; pH meter Griffin model 80, Griffin & George Loughborough, Inggris; dan neraca analitis Mettler AE 200, Toledo OH-USA; serta peralatan gelas yang biasa digunakan laboratorium. Bahan-bahan yang digunakan untuk penelitian ini antara lain : $(Pb(NO_3)_2$, KCl, buffer asetat, kalkon, NH_4OH dan akuabides.

Prosedur Kerja

Variasi potensial akumulasi

Sebanyak 20 mL larutan standar Pb(II) 10 µg/L dan 0,5 mL KCl 3 M dimasukkan ke dalam voltammeter vessel. Lalu ditambahkan 0,3 mL larutan pengompleks yang optimum (arus puncak tertinggi). Setelah itu baru dilakukan pengukuran larutan dengan variasi potensial akumulasi -0,3 s/d -0,8 V. Selanjutnya dialurkan kurva antara potensial akumulasi Vs *Peak current* (Ip). Kemudian ditentukan potensial akumulasi optimum.

Variasi waktu akumulasi

Sebanyak 20 mL larutan standar Pb(II) 10 µg/L dan 0,5 mL KCl 3 M dimasukkan ke dalam voltammeter vessel, kemudian ditambahkan 0,3 mL pengompleks yang optimum. Diatur potensial akumulasi sesuai dengan potensial akumulasi optimum yang didapatkan. Dilakukan pengukuran untuk mendapatkan nilai arus puncak (Ip). Dialurkan kurva antara variasi waktu akumulasi dengan arus puncak (Ip) untuk menentukan waktu akumulasi optimum pengukuran.

Variasi pH

Sebanyak 20 mL larutan standar Pb(II) 10 µg/L dan 0,5 mL KCl 3 M dimasukkan ke dalam voltammeter vessel. Diatur pH dengan range 2 – 8 dengan penambahan buffer asetat, kemudian ditambahkan 0,3 mL pengompleks yang

didapatkan. Diatur potensial akumulasi dan waktu akumulasi optimum yang telah diperoleh. Dilakukan pengukuran untuk mendapatkan nilai arus puncak (Ip). Dialurkan kurva antara variasi pH dengan arus puncak (Ip) untuk menentukan pH larutan optimum pengukuran.

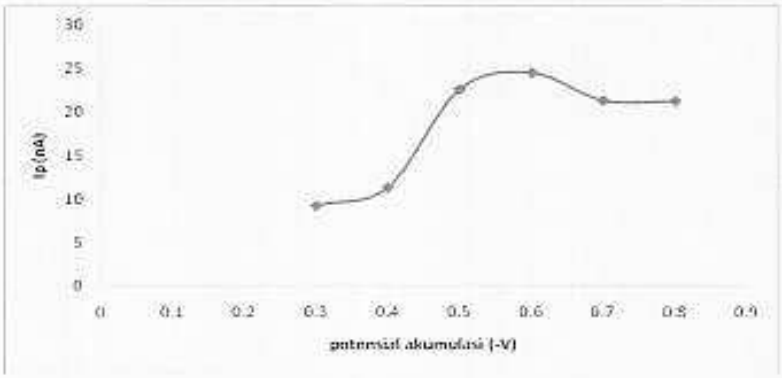
Variasi konsentrasi pengompleks

Sebanyak 20 mL larutan standar Pb(II) 10 µg/L dan 0,5 mL KCl 3 M dimasukkan ke dalam voltammeter vessel. Diatur potensial akumulasi, waktu akumulasi dan pH dengan penambahan NH_2OH sesuai dengan nilai optimum yang telah didapatkan. Ditambahkan pengompleks yang optimum didapatkan dengan variasi konsentrasi 0,01 g/L, 0,03 g/L, 0,05 g/L, 0,07 g/L dan 0,09 g/L. Dilakukan pengukuran untuk mendapatkan nilai arus puncak (Ip). Dialurkan kurva antara variasi konsentrasi calcon dengan arus puncak (Ip) untuk menentukan konsentrasi calcon optimum pengukuran.

3. HASIL DAN DISKUSI

Variasi Potensial Akumulasi

Dalam penelitian ini dilakukan penentuan hubungan antara potensial akumulasi dan arus puncak yang diuji pada rentang -0.3 sampai dengan -0.8 V. Hasilnya dapat dilihat pada Gambar 1.

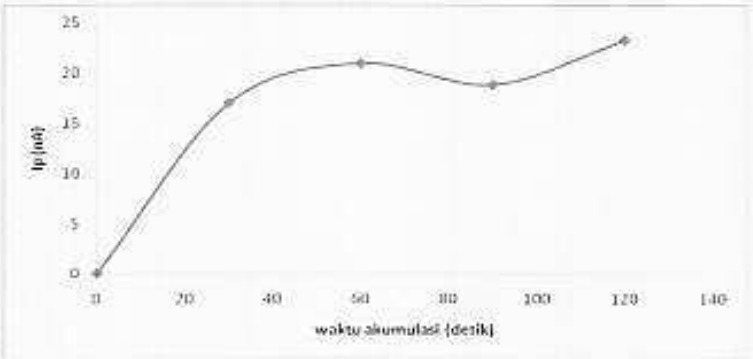


Gambar 1. Kurva potensial akumulasi (V) terhadap arus puncak (nA) dengan pengompleks calcon 0,05 mM, waktu akumulasi 60 s, pH 4

Potensial akumulasi adalah potensial pada saat analit terdeposisi pada elektroda kerja. Pada kurva dapat dilihat bahwa pada potensial akumulasi -0.3 V sampai -0.4 V kurva tetap naik dengan kenaikan relatif kecil, pada potensial -0,4V sampai -0,5V terjadi kenaikan yang cukup besar. Pada potensial -0.6 V merupakan potensial akumulasi optimum karena arus puncak meningkat. Hal ini menunjukkan terjadi deposisi kompleks analit pada permukaan elektroda kerja. Pada potensial lebih kecil dari -0.6 V kurva mulai menurun. Hal ini disebabkan terjadinya proses reduksi kompleks analit selama proses deposisi berlangsung, sehingga arus puncak yang didapatkan pada saat pengukuran menjadi menurun. Potensial akumulasi -0.6 V digunakan pada penentuan selanjutnya.

Variasi Waktu Akumulasi

Pada penelitian ini juga dilakukan penentuan hubungan waktu akumulasi dengan arus puncak yang diuji dengan memvariasikan waktu 0, 30, 60, 90, 120 detik. Hasilnya dapat dilihat pada Gambar 2:



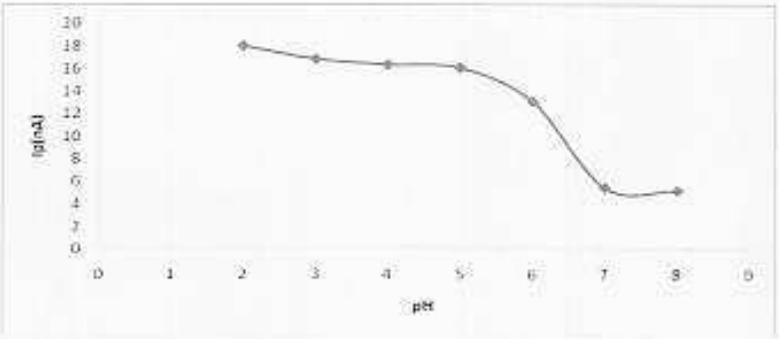
Gambar 2. Kurva waktu akumulasi terhadap arus puncak pada potensial -0,6 V pH larutan 4 dan konsentrasi calcon 0,05 mM.

Waktu akumulasi adalah waktu pada saat analit terdeposisi pada elektroda kerja. Pada kurva di atas dapat dilihat bahwa pada waktu 0 sampai 60 detik arus puncak meningkat linier. Waktu 60 detik digunakan sebagai waktu akumulasi

optimum pada penentuan selanjutnya. . Deposisi yang lebih lama akan menyebabkan terbentuknya senyawa intermetalik dan membuat jenuh film mercury.

Variasi pH

Pada penelitian ini ditentukan kondisi optimum pH larutan Pb(II) yang konsentrasinya 10 µg/L. pH berperan dalam meningkatkan jumlah senyawa kompleks atau ion asosiasi yang terbentuk pada proses adsorpsi pada elektroda HMDE dan mempengaruhi kestabilannya.



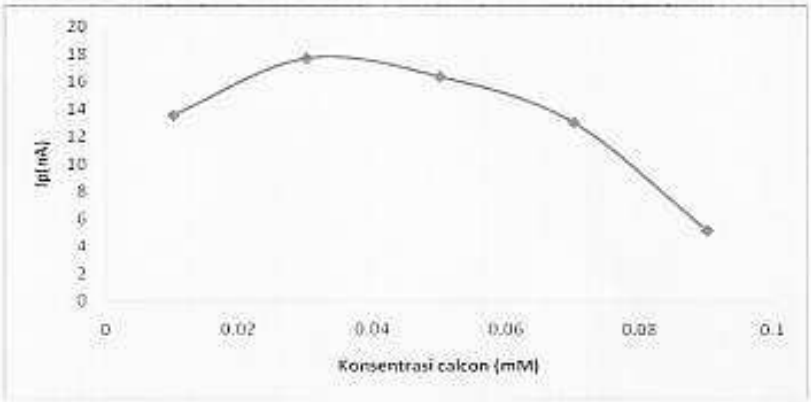
Gambar 3. Kurva pH terhadap arus puncak (Ip) pada potensial -0,6 V, waktu akumulasi 60s dan konsentrasi pengompleks 0,05 mM.

Dari Gambar 3 dapat dilihat pengaruh pH terhadap arus puncak (Ip) pada analisa Pb(II) 10 µg/L dengan potensial akumulasi -0,6 V dan waktu akumulasi 60 s, penurunan arus terjadi seiiring dengan berkurangnya keasaman atau berkurangnya pH. pH 2 memberikan arus tertinggi, tetapi untuk pengaturan pH mencapai 2 sangat sulit dan tidak praktis. Tingkat keasaman dengan pH 4 dipilih untuk analisa sebagai kondisi optimum, karena dalam pengkondisiannya tidak sesulit pada pH 2 dan perbedaan Ip tidak terlalu besar.

Variasi Konsentrasi Pengompleks

Selanjutnya dilakukan penentuan kondisi optimum konsentrasi pengompleks dari larutan standar Pb(II) 10 µg/L dengan kondisi optimum potensial akumulasi, waktu akumulasi dan pH optimum yang telah didapatkan sebelumnya. Adapun

variasi konsentrasi pengompleks dalam 20 mL larutan uji antara lain 0,01 mM, 0,03 mM, 0,05 mM, 0,07 mM dan 0,09 mM.



Gambar 4. Kurva konsentrasi pengompleks terhadap arus puncak (Ip) pada potensial akumulasi -0,6 V, waktu akumulasi 60 s dan pH 4.

Dari Gambar 4 dapat dilihat bahwa terjadi peningkatan arus dari konsentrasi calcon 0,01 mM – 0,03 mM ini menunjukkan terjadi pembentukan komplek Pb dengan calcon semakin meningkat. Namun, peningkatan konsentrasi calcon setelah 0,03 mM terjadi penurunan arus. Hal ini disebabkan terjadinya kompetisi antar ligan untuk teradsorpsi pada permukaan elektroda dan membentuk kompleks dengan ion Pb^{2+}. Untuk itu konsentrasi calcon 0,03 mM dipilih sebagai kondisi optimum.

4. KESIMPULAN

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa kondisi optimum pengukuran Pb(II) adalah menggunakan pengompleks calcon (*Eriochrome Blue Black R*) dengan potensial akumulasi -0,6 V, waktu akumulasi 60 detik, pH larutan 4 dan konsentrasi calcon 0,03 mM. Standar deviasi relatif larutan standar Pb(II) 10 µg/L untuk delapan kali ulangan (n=8) adalah 2,27% dengan koefesien korelasi nya adalah : 0,9971.

DAFTAR PUSTAKA

Amini, M.K and Kabiri. M. (2005). Determination of trace amounts of nickel by differential pulse adsorptive cathodic stripping voltammetry using calconcarboxylic acid as a chelating agent, *Journal of the Iranian Chemical Society*, vol 2 : page 32-39.

Babaci, A; Shams, E. and Samadzadeh, A. (2006). Simultaneous determination of copper, bismuth and lead by adsorptive stripping voltammetry in the presence of thymolphtalexone. *Anal. Sci.* 22: 955-959

Deswati, (2008) Studi optimasi dalam penentuan nikel (II) secara voltammetri stripping adsorptive. Laporan penelitian dana DIPA mandiri Universitas Andalas, Padang.

Deswati, Suyani, H; Imelda dan Yulia (2009). Studi optimasi Cr(VI) dalam air laut secara voltammetri stripping adsorptif, *Jurnal Riset Kimia*, vol 3. No. 1 : hal 22-30.

Menteri Kesehatan Republik Indonesia, (1990). Peraturan nomor 416/MEN.KES/PER/IX/1990 tentang syarat-syarat dan pengawas kualitas air minum.

Strobel, H. A. and Heinemann, W. R. (1989). Chemical instrumentation, a systematic approach, 3rd-ed, John Willey and Sons. New York, , pp. 1071-1139.

Jugade R.dan Arun, J. P. (2006). *Highly sensitive adsorptive stripping voltammetric method for the ultra trace determination of chromium(VI). Anal. Sci.* 22: 571-574

Korolezuk. M *et all*, (2005). Adsorptive stripping voltammetry of nickel and cobalt at in situ plated lead film electrode, *Electrochem Commun*, vol 7 : page 1185-1189.

Wang. J. (2000). *Analytical electrochemistry*, 2nd –ed, A John Willey and Sons, Inc., Publication, New York, hal 81-84 dan 108-110.