

PENENTUAN LOGAM BERAT SECARA ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRY MENGGUNAKAN ELEKTRODA GRAFIT PENSIL

Yohandri Bow¹⁾, Hairul²⁾, Ibnu Hajar³⁾

1)Teknik Energi,Politeknik Negeri Sriwijaya, Palembang

E-mail:yohandribow@gmail.com

2) Teknik Listrik,Politeknik Negeri Sriwijaya, Palembang

E-mail:hairulroni@gmail.com

3)Teknik Kimia, Politeknik Negeri Sriwijaya, Palembang

E-mail: ibnubaray@gmail.com

Abstrak – Seiring dengan bertambahnya kesadaran akan kualitas maka kebutuhan akan metode penentuan kualitas juga meningkat. Uji kualitas bahan biasanya dilakukan dengan analisis kandungan bahan dengan metode tertentu. Tujuan utama penelitian ini adalah mengembangkan metode analisis logam berat dalam tanah. Badan elektroda dibuat dari teflon yang berbentuk tabung dengan panjang 5 cm dan diameter luar 6 mm. Diameter dalam sebagai tempat zat aktif 2,8 mm. Elektroda dipakai untuk sensor dengan mencari kondisi optimum secara voltametri. Analisis Cu, Cd, Pb dan Zn menggunakan teknik anodic stripping voltammetry dengan parameter operasi sebagai berikut: waktu deposisi 60 detik, potensial deposisi -1,3 volt, kecepatan scanning 200 mV/detik ke arah positif. Kondisi optimum diperoleh potensial puncak Zn pada -1,04 V, Cd pada -0,53 V, Pb pada -0,46 V dan Cu pada -0,06 V serta pH antara 4 – 7, dan stabil dalam beberapa bulan. Analisis Ni dan Co dilakukan dengan adsorption stripping voltammetry menggunakan pengompleks dimetilglioksim. Hasil perolehan kembali mencapai 99,50% dengan RSD5,03 %.

KataKunci: elektroda grafit pensil, voltametri, logam berat

1. PENDAHULUAN

Telah banyak dikembangkan teknik untuk mendeteksi logam berat dengan menggunakan instrumen seperti spektrofotometer serapan atom (AAS). Metode spektrofotometri serapan atom kadang kurang sensitif untuk penentuan logam berat karena batas deteksi yang tinggi, tidak bisa menganalisis secara in situ dan *life time* lampu katoda berongga yang terbatas. Dengan demikian diperlukan metode lain untuk penentuan logam berat yang lebih mobile. Oleh karena itu, yang menjadi permasalahan adalah mencari dan mengembangkan metode yang dapat mengukur secara in situ untuk penentuan logam berat.

Voltametri merupakan elektrolisis dalam ukuran mikroskala dengan menggunakan mikro elektroda kerja, disebut juga teknik arus voltase. Potensial dari mikro elektroda kerja divariasikan dan arus yang dihasilkan dicetak sebagai fungsi dari potensial. Hasil cetakan ini disebut voltamograf/voltamogram [1].

Voltametri mempelajari hubungan voltase arus-waktu selama elektrolisis dilakukan dalam suatu sel, di mana suatu elektroda mempunyai luas permukaan yang relative besar, dan elektroda yang lain (elektroda kerja) mempunyai luas permukaan yang sangat kecil dan seringkali dirujuk sebagai mikroelektroda: lazimnya teknik ini mencakup pengkajian pengaruh perubahan voltase pada arus yang mengalir di dalam sel. Mikroelektroda ini biasanya dibuat dari bahan tak reaktif yang menghantar listrik seperti emas, platinum

atau karbon, dan dalam beberapa keadaan dapat digunakan suatu elektroda merkuri tetes (D.M.E); untuk kasus istimewa ini teknik tersebut dirujuk sebagai polarografi [2].

Voltametri merupakan metoda elektrokimia yang mengamati perubahan arus dan potensial. Potensial divariasikan secara sistematis sehingga zat kimia tersebut, mengalami oksidasi dan reduksi dipermukaan elektroda. Dalam voltametri, salah satu elektroda pada sel elektrolitnya terpolarisasi. Penelahan pada sistem tersebut diikuti dengan kurva arus tegangan. Metode ini umum digunakan untuk menentukan komposisi dan analisis kuantitatif larutan.

Dalam sistem voltametri ada yang disebut dengan siklik voltametri. Voltametri ini merupakan tehnik voltametri dimana arus diukur selama penyapuan potensial dari potensial awal ke potensial akhir dan kembali lagi potensial awal atau disebut juga penyapuan (*scanning*) dapat dibalik kembali setelah reduksi berlangsung. Dengan demikian arus katodik maupun anodik dapat terukur. Arus katodik adalah arus yang digunakan pada saat penyapuan dari arus yang paling besar menuju arus yang paling kecil dan arus anodik adalah sebaliknya [3].

Sel voltametri, terdiri dari 3 elektroda yaitu elektroda pembanding, elektroda kerja, dan elektroda pembantu. Elektroda kerja pada voltametri tidak bereaksi, akan tetapi merespon elektroda aktif apa saja yang ada dalam sampel. Pemilihan elektroda bergantung pada

besarnya range potensial yang diinginkan untuk menguji sampel [4].

Voltametri sama halnya dengan potensiometer, yaitu mempunyai elektroda kerja dan elektroda pembanding, bedanya pada voltametri ditambah dengan sebuah elektroda yaitu elektroda pembantu (*auxillary electrode*) sehingga voltameter mempunyai 3 buah elektroda pada amperometer elektroda pembanding yang mempunyai potensial yang sudah tetap sehingga kelebihan arus ditangkap oleh elektroda pembantu.

Grafit yang adalahotrop karbon dapat dijadikan elektroda karena sifatnya yang dapat menghantar arus listrik. Sifatnya yang rapuh menjadi alasan grafit ini digunakan sebagai bahan pengisi pensil [4]. Elektroda grafit adalah salah satu elektroda padat yang memiliki keunggulan seperti rentang potensial yang luas dibandingkan elektroda raksa, murah, dan ramah lingkungan [5].

Salah satu zat pencemar lingkungan yang sekarang serius diperbincangkan adalah logam berat. Limbah logam berat merupakan limbah yang berbahaya. Logam-logam berat umumnya bersifat toksik (racun) dan kebanyakan di air dalam bentuk ion [6]. Disebut logam berat berbahaya karena umumnya memiliki rapat massa tinggi dan sejumlah konsentrasi kecil dapat bersifat racun dan berbahaya. Yang termasuk golongan logam berat adalah seluruh elemen logam kimia. Merkuri atau raksa (Hg), kadmium (Cd), arsen (As), kromium (Cr), talium (Tl), dan timbal (Pb) adalah beberapa contoh logam berat berbahaya. Logam berat merupakan komponen alami tanah. Elemen ini tidak dapat didegradasi maupun dihancurkan [7].

Menurut Kementerian Negara Kependudukan dan Lingkungan Hidup (1990) sifat toksisitas logam berat dapat dikelompokkan ke dalam 3 kelompok, yaitu bersifat toksik tinggi yang terdiri dari atas unsur-unsur Hg, Cd, Pb, Cu, dan Zn. Bersifat toksik sedang terdiri dari unsur-unsur Cr, Ni, dan Co, sedangkan bersifat toksik rendah terdiri atas unsur Mn dan Fe [8].

Logam berat memiliki beberapa sifat, diantaranya yang pertama sulit didegradasi, sehingga mudah terakumulasi dalam lingkungan dan keberadaannya secara alami sulit terurai (dihilangkan). Kedua, dapat terakumulasi dalam organisme termasuk kerang dan ikan, dan akan membahayakan kesehatan manusia yang mengonsumsi organisme tersebut. Ketiga, mudah terakumulasi di sedimen, sehingga konsentrasinya selalu lebih tinggi dari konsentrasi logam dalam air [9].

Penelitian ini pada prinsipnya adalah untuk mengembangkan metode analisis ion logam melalui pembuatan dan pengembangan elektroda selektif ion logam. Pengembangan metode analisis menggunakan metode voltametri. Rancangan pengembangan elektroda logam berat adalah jenis elektroda grafit pensil, dengan bentuk elektroda tabung. Rancangan

elektroda yang dipilih merupakan bentuk yang paling sederhana (*simple*), praktis, tidak mudah rusak dan mudah membuatnya, dengan alasan-alasan tersebut maka tipe elektroda ini yang dipilih.

2. METODE

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah pensil *rotiring*, pensil 2B dengan panjang 30 mm dan diameter 0,5 mm, Hydrodynamic Voltammetry Galvostat, pHmeter, dan alat-alat gelas yang umum digunakan.

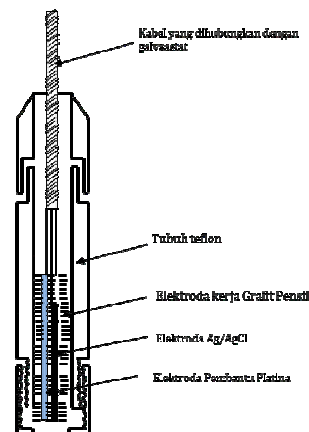
2.1. Preparasi sampel

Sampel tanah merupakan sampel padatan harus dikeringkan dan dihaluskan terlebih dahulu. Sejumlah 0,4 gr sampel tanah ditimbang dan dimasukkan dalam beaker, kemudian ditambahkan 5 mL asam nitrat pekat, lalu didigest. Larutan yang dihasilkan dipindahkan ke dalam beaker gelas dan ditambahkan 2 mL asam perklorat dan 2 mL hidrogen peroksida kemudian diuapkan sampai kering. Hasil penguapan diencerkan dengan air bebas mineral sehingga diperoleh larutan 10 mL.

Untuk keperluan analisis digunakan 2 mL larutan ini dan 5 mL larutan elektrolit pendukung kemudian diencerkan sampai 10 mL. Perhitungan konsentrasi berdasarkan metode penambahan standar.

2.2 Pembuatan badan elektroda

Badan elektroda dibuat dari teflon yang dibuat membentuk tabung. Panjang 5 cm, dengan diameter luar 6 mm. Diameter dalam sebagai tempat zat aktif 2,8 mm. Pada bagian dalam dimasukkan kabel koaksial tembaga yang ujungnya, terdapat kawat tembaga yang terbuka. Kawat dari logam tembaga digunakan untuk menghubungkan grafit pensil dengan galvostat. Elektroda grafit pensil dibuat dengan meletakkan batang grafit pensil pada tabung/badan elektroda yang akan dihubungkan sel voltametri. Setelah tiap pengukuran maka permukaan elektroda dicuci dan digosok dengan kertas untuk membersihkannya. Rancangan badan elektroda seperti terlihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Rancangan badan elektroda grafit pensil

2.3. Optimasi kinerja elektroda grafit pensil

Optimasi elektroda grafit pensil adalah dengan mempelajari karakter spektra voltamogram dengan alat voltametri. Rangkaian alat selengkapnya mulai dengan komposisi matrik membran, hingga mencari parameter *scanning* (pengaturan potensial dan arus) yang menghasilkan puncak yang baik.

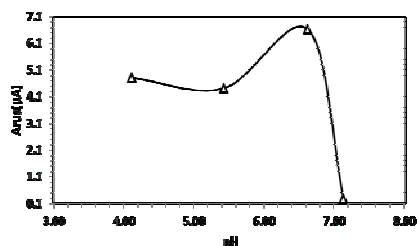
Sistem pengukuran logam berat (Pb, Cu, Cd, Zn) dengan tipe *absorptive anodic stripping voltammetry* untuk mencari kondisi analisis logam berat yang meliputi potensial deposisi, range arus, *scan rate*, waktu deposit, pH larutan, konsentrasi analit dan *life time*.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Dalam analisis secara voltametri, cuplikan harus dalam bentuk larutan yang diamati harus dalam bentuk ion. Umumnya untuk analisis ion-ion yang terlarut dalam air tidak memerlukan perlakuan awal kecuali penyangraian sedangkan untuk analisis ion dalam bahan padat (seperti pada tanah) harus dilakukan pelarutan dan pemecahan (dekomposisi) lebih dahulu. Masalah dalam analisis voltametri biasanya berasal dari dekomposisi tidak sempurna sehingga masih ada ion-ion yang tidak dalam keadaan bebas, masih terikat dengan matriks sehingga tidak dapat terdeteksi. Pelarutan dan dekomposisi bahan biasanya dilakukan dengan campuran asam kuat dengan hidrogen peroksida.

3.1. Penentuan pH Optimum

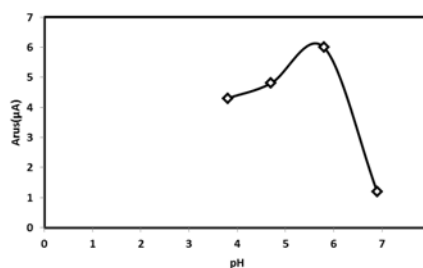
Kondisi pH sangat mempengaruhi pembentukan kompleks antara ion logam (Cd, Cu, Pb dan Zn). Pada kondisi pH yang baik diharapkan semakin banyak ion logam dapat teradsorpsi di permukaan elektroda grafit pensil sehingga menghasilkan arus puncak yang tinggi pada saat pengukuran. Pengaruh pH dipelajari dengan membandingkan voltamogram hasil pengukuran larutan analit dalam bufferasetat dengan kondisi pH yang divariasikan. Hasil pengukuran ditunjukkan pada Gambar 2, 3, dan 4.



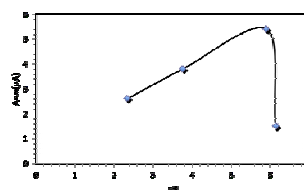
Gambar 2. Hubungan antara kondisi pH analit terhadap tinggi puncak Kadmium (Cd) 5 ppm

Pada Gambar 2 terlihat bahwa tingginya arus puncak kadmium (II) sangat dipengaruhi oleh pH larutan buffer. Pada larutan buffer pH 4 memberikan respon arus puncak yang rendah karena pada keadaan itu larutan analit dalam keadaan terlarut dengan jumlah proton (H^+) dalam larutan lebih banyak sehingga mengakibatkan permukaan elektroda grafit lebih banyak berikat dengan proton (H^+) daripada dengan ion kadmium (II). Keadaan yang sama juga masih terjadi pada larutan analit dengan pH 5. Tinggi puncak optimum adalah pada pH 6, karena pada kondisi asam tersebut kadmium (II) berada dalam bentuk ion bebasnya dalam jumlah yang banyak sehingga ion kadmium (II) banyak yang terikat di permukaan elektroda grafit dan memberikan respon arus puncak yang tinggi. Pada pH 7 respon arus puncak menurun drastis karena dalam keadaan pH ini, ion kadmium (II) sangat sedikit yang teradsorpsi pada permukaan elektroda oleh kehadiran ion OH^- . Pada pH tinggi ion logam akan lebih berikat dengan ion OH^- . Pada pH tertentu ion logam akan membentuk hidroksida dan mengendap [10].

Kondisi pH optimum untuk analisis kadmium (II) menggunakan elektroda grafit pensil sebagai elektroda kerja secara ASV diperoleh pH 6, pH optimum ini akan digunakan pada prosedur pengukuran selanjutnya. Pada kondisi pH optimum ini pengukuran kadmium (II) menggunakan elektroda grafit pensil secara ASV memberi respon puncak arus pada daerah potensial 0,771 V terhadap Ag/AgCl (KCl 3M). Untuk penentuan pH optimum logam Pb dan Zn, dapat dilihat pada Gambar 3 dan 4.



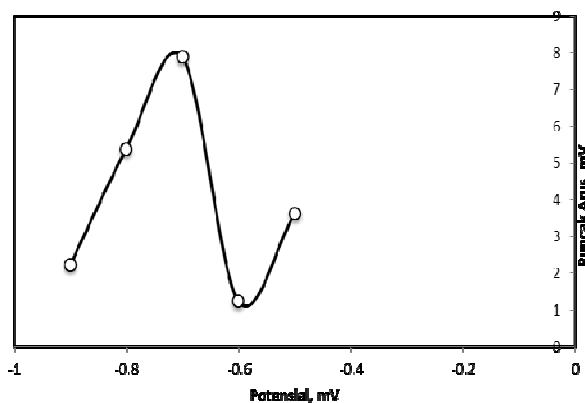
Gambar 3. Hubungan antara kondisi pH analit terhadap tinggi puncak Pb 5 ppm



Gambar 4. Hubungan antara kondisi pH analit terhadap tinggi puncak Zn 5 ppm

3.2 Penentuan Potensial Deposisi Optimum

Potensial deposisi diperlukan untuk mereduksi ion logam (II) menjadi logam di permukaan elektrode grafit. Pengaruh potensial deposisi ini dipelajari dengan membandingkan hasil voltammogram puncak arus dari larutan analit yang diukur dengan pemberian potensial deposisi yang divariasikan. Hasil pengukuran dapat dilihat pada Gambar 5.



Gambar 5. Kurva Hubungan antara Potensial Deposisi terhadap Tinggi Arus Puncak Pengukuran Kadmium(II) 5 ppm dalam Larutan 0,2 M Buffer Asetat pH 6

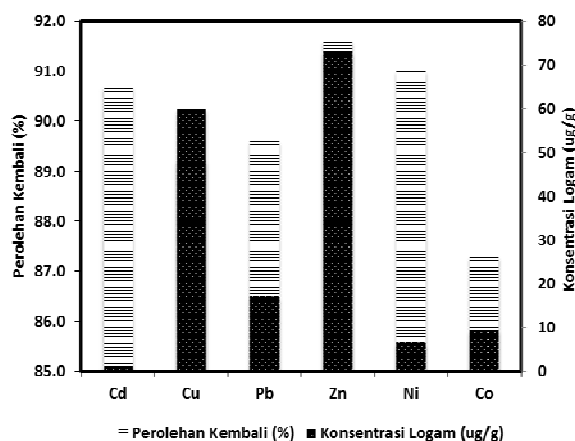
Dari Gambar 5 dapat dilihat bahwa potensial deposisi -0,7 memberikan respon puncak arus paling tinggi, hal ini menunjukkan bahwa pada potensial deposisi tersebut semua ion kadmium (II) telah tereduksi secara optimal menjadi kadmium. Puncak arus semakin menurun pada pemberian potensial deposisi yang lebih besar (lebih negatif), dikarenakan pada potensial yang lebih besar dari -0,7 V memungkinkan terjadinya persaingan reduksi antara ion kadmium (II) menjadi kadmium, dengan reduksi ion H menjadi H₂ yang dapat menutupi permukaan elektroda sehingga arus oksidasi menurun. Jadi, potensial deposisi yang diperoleh dari pengukuran logam kadmium menggunakan elektroda grafit pensil secara ASV adalah -0,7 V.

3.3 Uji Elektroda Grafit pada Pengukuran Kadar Logam dalam Tanah

Analisis Cu, Cd, Pb dan Zn menggunakan teknik *anodic stripping voltammetry* dengan parameter operasi sebagai berikut: waktu deposisi 60 detik, potensial deposisi -1,3 volt, kecepatan scanning 200 mV/detik ke arah positif. Potensial puncak Zn pada -1,04 V, Cd pada -0,53 V, Pb pada -0,46 V dan Cu pada -0,06 V. Untuk ini digunakan elektrolit pendukung buffer asetat pH 4-7.

Analisis Ni dan Co dengan teknik *adsorption stripping voltammetry* menggunakan elektrolit pendukung buffer ammonium tartrat (pH 9) dengan

pengompleks dimethylglyoxime (DMG). Digunakan metode SWV dengan parameter operasi sebagai berikut: waktu deposisi 60 detik, potensial deposisi -0,70 volt, kecepatan scanning 200 mV/detik ke arah negative. Konsentrasi DMG 2×10^{-5} M. Potensial puncak untuk Ni pada -1,1 V dan Co pada -1,2 V. Hasil analisis kadar logam berat dalam sampel tanah dan nilai perolehan kembali dapat dilihat pada Gambar 6.



Persen recovery (% perolehan kembali) yang menyatakan seberapa besar ketepatan metode analisis dalam menentukan konsentrasi ion-ion dalam bahan, dihitung dari konsentrasi hasil penentuan dibagi konsentrasi sesungguhnya dalam bahan standar dikali 100%.

4. KESIMPULAN

Elektroda grafit pensil dapat digunakan sebagai elektrode kerja pada pengukuran logam berat seperti kadmium (Cd), Cuprum (Cu), Timbal (Pb) dan Zn secara *anodic stripping voltammetry*. Kondisi optimum untuk analisis logam berat adalah waktu deposisi 60 detik, potensial deposisi -1,3 volt, kecepatan scanning 200 mV/detik ke arah positif. Kondisi optimum diperoleh potensial puncak Zn pada -1,04 V, Cd pada -0,53 V, Pb pada -0,46 V dan Cu pada -0,06 V serta pH antara 4 – 7.

DAFTAR REFERENSI

- [1] Wang, J. *Analytical Electrochemistry*. Second Edition. New York, Wiley-VCH. 2000.
- [2] Phan Thi Ngoc Nhu, "Mercury Preplated Gold Micro-wire Electrode for Trace Lead Analysis", Thesis, Ho Chi Minh University of Natural Science, 2006.
- [3] David K Gosser Jr, *Cyclic Voltammetry*, VCH Publisher Inc, New York. 1993.
- [4] Ozcan, Levent, et al. *Electrochemical preparation of a Molecularly Imprinted Polypyrrole-modified Pencil Graphite Electrode*

- for Determination of Ascorbic Acid. *Sensors*. 8. Pp. 5792-5805. 2008.
- [5] Tehrani, M.S, *et al.* Molecularly Imprinted Polymer Based PVC-Membrane-Coated Graphite Electrode for Determination of Metoprolol. *Int. J. Electrochem. Sci.* 5. Pp. 88-104. 2010.
- [6] Ganjali M.R., Norouzi P., Shamsolahrari L., dan Ahmadi A., PPb levels monitoring of lanthanum by a novel PVC-membrane sensors based on 4-methyl-2-hydrazinobenzothiazole, www.sciencedirect.com. 2010.
- [7] Ganjali M.R., Rezapour M., Pourjavid M.R., dan Haghgoo S., ppt levels detection of samarium (III) with a coated graphite sensor based on an antibiotic, *Analytical Sciences*, 20, pp. 1007-1011. 2004.
- [8] Chwastowska, J., Skwara, W., Sterlińska, E., Dudek, J., Dabrowska, M., Pszonicki. L., GF AAS Determination of Cadmium, Lead and Copper in Environmental Materials and Food Products after Separation on Dithizone Sorbent. *Chem. Anal. Warsawa*, 2008.
- [9] Ozcan, Levent, *et al.* Electrochemical preparation of a Molecularly Imprinted Polypyrrole-modified Pencil Graphite Electrode for Determination of Ascorbic Acid. *Sensors*. 8. Pp. 5792-5805. 2008.
- [10] Phan Thi Ngoc Nhu, Mercury Preplated Gold Micro-wire Electrode for Trace Lead Analysis, Thesis, Ho Chi Minh University of Natural Science, 2006.

Biodata Penulis

Yohandri Bow, memperoleh gelar Sarjana Teknik, Jurusan Teknik Kimia, Universitas Sriwijaya, Palembang, lulus 1994. Memperoleh gelar Magister Science Program Pascasarjana Ilmu Kimia, Universitas Padjadjaran, Bandung, lulus 2003. Saat ini menjadi Dosen di Program Studi Sarjana Terapan Teknik Energi, Politeknik Negeri Sriwijaya.

Hairul, memperoleh gelar Sarjana Teknik Jurusan Elektro, Universitas Diponegoro, Semarang, lulus tahun 1995. Memperoleh gelar Magister Teknik Program Pascasarjana Magister Teknik Elektro, ISTN, Jakarta, lulus tahun 2014. Saat ini menjadi Dosen di Program Studi Teknik Listrik, Politeknik Negeri Sriwijaya.

Ibnu Hajar, memperoleh gelar Sarjana Teknik, Jurusan Teknik Kimia, Universitas Sriwijaya, Palembang, lulus 1996. Memperoleh gelar Magister Teknik Program Pascasarjana Universitas Sriwijaya, lulus 2012. Saat ini menjadi Dosen di Program Studi Teknik Kimia, Politeknik Negeri Sriwijaya.