

PENENTUAN Cu, Pb, Cd, dan Zn DALAM AIR SECARA STRIPPING POTENTIOMETRI DENGAN ELEKTRODA KONVENSIONAL DAN KOMBINASI

E. Sahara

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Udayana, Bukit Jimbaran

ABSTRAK

Paper ini membahas penentuan konsentrasi Cu, Pb, Cd, dan Zn dalam air secara simultan dengan teknik stripping potensiometri. Adapun sistem elektroda yang dipakai adalah sistem tiga elektroda konvensional dan kombinasi. Gangguan karena pembentukan senyawa intermetalik antara Cu dan Zn dapat diatasi dengan penambahan ion gallium. Penentuan keempat logam dapat ditentukan dengan melakukan dua kali siklus stripping, dimana dalam siklus yang pertama Cu ditentukan terlebih dahulu, lalu pada larutan yang sama ditambahkan 150 µg/L ion gallium, dan dalam siklus yang ke dua ditentukan tiga logam lainnya. Dengan cara ini keempat logam dapat ditentukan dengan ketepatan dan ketelitian yang memadai. Kondisi penentuan keempat logam dengan elektroda konvensional adalah: HCl 0,01 M, potensial deposisi -1200 mV, konsentrasi oksidan 10 mg/L Hg(II), waktu deposisi 30 detik, sedangkan dengan elektroda kombinasi kondisi penentuan adalah: HCl 0,01 M, oksidan 10 mg/L Hg(II), potensial deposisi untuk Cu -700 mV dan ketiga logam lainnya -1300 mV dengan waktu deposisi 10 detik. Pemakaian elektroda kombinasi memberikan limit deteksi yang lebih rendah dan rentang linier yang lebih lebar daripada yang diperoleh dengan system elektroda konvensional.

Kata kunci : stripping potensiometri, elektroda konvensional, kombinasi, Cu, Pb, Cd, Zn

ABSTRACT

This paper discusses the development of stripping potentiometric methods for reliable determination of Cu, Pb, Cd, and Zn in natural water. The electrode systems used were the conventional and combined ones. The formation of intermetallic compound between Cu and Zn was overcome with the addition of gallium ions. The method involved two stripping cycles during which copper was initially determined on its own, followed by simultaneous determination of Pb, Cd and Zn after addition of 150 µg/L gallium ions. The optimum conditions for reliable determination of the metals with the use of the conventional electrode were 0.01 M HCl, 10 mg/L Hg (II), a deposition potential of -1200 mV and a deposition time of 30 seconds, while those with the use of the combined electrode included 0.01 M HCl, 10 mg/L Hg (II), a deposition potential of -700 mV for Cu and -1300 mV for the other three metals and a deposition time of 10 seconds. It was also found that the use of the combined electrode gave lower detection limit and wider linear concentration range for the four metals.

Keywords : stripping potentiometry, electrode conventional, combined, Cu, Pb, Cd, Zn

PENDAHULUAN

Dewasa ini perlindungan terhadap air alam mendapat perhatian serius di berbagai belahan dunia karena semakin meningkatnya ancaman baik dari polutan anorganik, organik

maupun biologi yang berasal dari pembuangan limbah yang tidak semestinya. Berbagai senyawa yang memasuki lingkungan perairan diantaranya, logam berat, pestisida, detergent, partikulat, dan lain sebagainya. Logam berat merupakan polutan kedua, setelah pestisida, yang dikenal sebagai

polutan yang sangat berbahaya dan sangat beracun. Dibandingkan dengan polutan beracun lainnya, logam adalah polutan yang tidak dapat mengalami biodegradasi (Manahan, 1990; Stoker and Seager, 1976). Bergantung pada konsentrasinya, logam-logam ini bisa berbahaya maupun bermanfaat bagi manusia, hewan dan tumbuhan. Oleh karena itu, maka kebutuhan akan metode-metode *trace analysis* yang memadai semakin diperlukan. Saat ini telah banyak dilaporkan metode-metode mutakhir untuk analisis seperti itu, diantaranya kromatografi, elektrokimia, dan pendekatan spektroskopi seperti *inductively coupled plasma mass spectrometry*, *electrothermal AAS*, serta spektrometri fluoresensi sinar X. Perkembangan terbaru menunjukkan bahwa stripping analysis merupakan teknik elektroanalitik yang sangat sensitif untuk penentuan *trace metals*. Teknik ini memungkinkan penentuan multielemen, sehingga analisisnya bisa lebih cepat dibandingkan dengan AAS dimana setiap logam ditentukan secara terpisah (Peterson and Wong, 1991; Graabaek and Jensen, 1979; Florence, 1984).

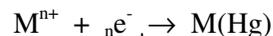
Analisis stripping potensiometri, diusulkan dalam bentuknya yang sekarang oleh Janer, adalah salah satu metode elektrokimia yang terbaru. Metode ini didasarkan atas prekonsentrasi *trace metals* melalui proses deposisi potensistatis pada elektroda merkuri film, yang diikuti oleh reoksidasi logam-amalgama secara kimia. Kuantifikasi logam didasarkan atas signal elektrokimia selama tahap reoksidasi atau tahap stripping (Wang, 1985; Graabaek and Jensen, 1979; Jagner and Graneli, 1976).

Dibandingkan dengan analisis stripping voltametri, maka stripping potensiometri mempunyai keunggulan yang lebih yaitu, bisa untuk sampel yang konduktivitasnya rendah, peralatan yang sederhana sehingga bisa untuk analisis sampel yang tidak diserasi, memberikan ketelitian yang bagus karena mekanisme transport dalam fase reduksi dan oksidasi sama. Teknik ini juga memberikan hasil yang akurat karena zat kimia yang ditambahkan ke dalam sampel sangat sedikit, serta limit deteksinya sangat rendah biasanya sampai $\mu\text{g/L}$ bahkan ng/L (Graabaek and Jensen, 1979; Jagner, 1978).

Dari latar belakang di atas, maka dilakukan eksplorasi teknik stripping potensiometri baik dengan elektroda konvensional maupun kombinasi kemudian menerapkannya untuk penentuan konsentrasi beberapa logam dalam air.

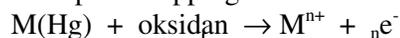
Analisis stripping potensiometri adalah suatu teknik elektroanalisis yang terdiri dari dua tahap yaitu tahap pertama disebut tahap prekonsentrasi atau elektrolisis dimana ion-ion logam direduksi dengan potensial negatif selama waktu tertentu. Ion-ion logam ini larut dalam merkuri film (membentuk amalgama) dan terkonsentrasi menjadi jauh lebih banyak dari pada yang ada dalam larutan. Dalam tahap kedua, yaitu tahap stripping dimana logam-amalgama reoksidasi secara kimia sehingga ion logam kembali ke dalam larutan. Oksidasi yang sering dipakai adalah Hg^{2+} dan O_2 . Selama tahap stripping, variasi potensial elektroda kerja dicatat sebagai fungsi waktu. Waktu yang digunakan untuk mereoksidasi setiap logam dari elektroda sebanding dengan jumlah logam yang terdeposisi yang berarti juga sebanding dengan konsentrasi logam dalam larutan sampel. Kedua tahap di atas dapat digambarkan dalam skema sebagai berikut (Kissinger and Heineman, 1994; Nan, *et al.*, 1994; Wang 1994).

Tahap I. Reduksi diikuti amalgamasi

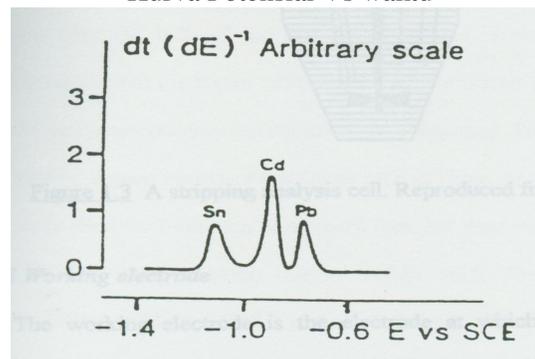


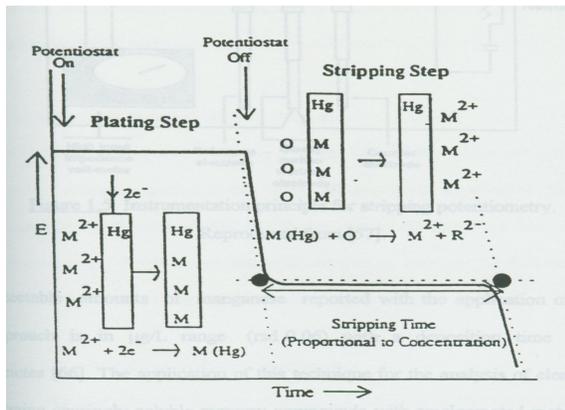
Masa setimbang

Tahap II. Stripping secara kimia



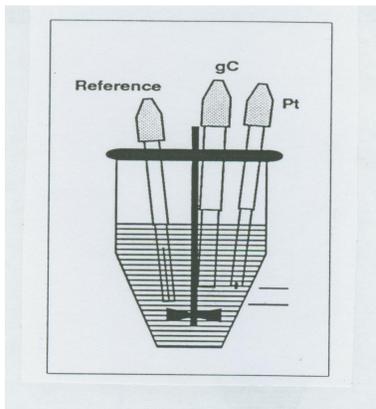
Kurva Potensial Vs waktu



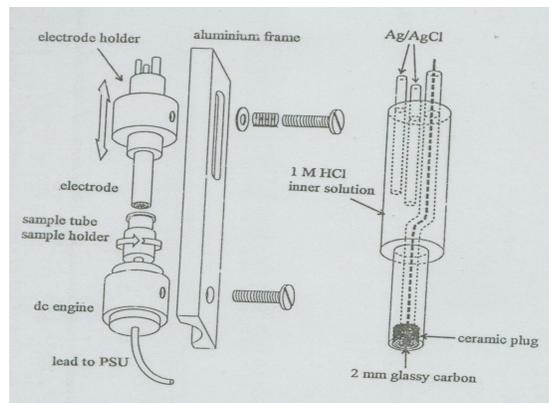


Gambar 1. Ilustrasi untuk proses deposisi dan stripping dalam stripping potensiometri anodik (Chow, *et al.*, 1994)

Gambar 2. menunjukkan skema sel yang digunakan untuk analisis stripping potensiometri (Training Manual, Radiometer Kopenhagen 1993; Jagner, *et al.*, 1993) Sel ini terdiri dari sebuah beaker yang terbuat dari glass, quartz atau teflon. Dalam alat ini digunakan sistem tiga elektroda yaitu, elektroda kerja, elektroda pembanding dan elektroda auxiliary. Pemakaian sistem ini adalah untuk mencegah rusaknya elektroda pembanding karena adanya aliran arus. Dalam sistem dua elektroda, arus yang mengalir dalam rangkaian elektroda pembanding dapat menyebabkan perubahan potensial (Kissinger and Heineman, 1994; Wang, 1985).



a



b

Gambar 2. Sel untuk analisis stripping (a) elektroda konvensional (b) elektroda kombinasi

Teknik stripping potensiometri dapat dilakukan dalam 2 model yaitu stripping potensiometri anodik dan stripping potensiometri katodik. Stripping potensiometri anodik adalah seperti yang telah dibahas di atas, sedangkan stripping potensiometri katodik yang juga sering disebut dengan analisis stripping potensiometri reduktif digunakan untuk *trace elements* yang tidak dapat dideposisi secara katodik yang disebabkan oleh kurangnya kelarutan logam tersebut dalam merkuri. Teknik ini didasarkan atas prekonsentrasi secara anodik dan stripping reduktif yang dilakukan dengan agen pereduksi (Wang, 1985).

MATERI DAN METODE

Pengukuran elektroanalisis dan pencatatan potensiogram dilakukan dengan alat stripping potensiometri Radiometer TraceLab yang dikomputerisasi dengan program pengontrol Tap2. Sistem tiga elektroda (elektroda konvensional) yang dipakai adalah elektroda glassy karbon 3 mm yang dilapisi film merkuri, kawat platina dan elektroda kalomel jenuh (Gambar 2a.).

Semua zat kimia yang dipakai mempunyai derajat pereaksi analisis dan air yang dipakai adalah air Milli-Q. Larutan standar Cu,

Pb, Cd dan Zn 10 mg/L dibuat sesaat sebelum dipakai dengan cara mengencerkan larutan induknya 1000 mg/L).

Optimisasi analisis dilakukan dengan menguji beberapa parameter yang mempengaruhi analisis, yaitu pemilihan elektrolit pendukung, konsentrasi oksidan, potensial deposisi, waktu deposisi, masa setimbang, kecepatan pengadukan dan pemilihan konsentrasi galium. Pemilihan kondisi didasarkan atas respon analitik yang resolusinya bagus dan reproduisibel.

Setelah mendapatkan kondisi yang optimum dilakukan pengukuran dengan cara 20 mL sampel air ditambah oksidan 10 mg/L dimasukkan ke dalam beaker. Kondisi pengukuran yang lainnya sesuai dengan yang tercantum dalam Tabel 1.

Untuk pemakaian elektroda kombinasi yang terdiri dari elektroda glassy karbon dengan diameter 1 mm, dua batang Ag/AgCl sebagai elektroda pembanding dan auxiliary yang dikemas dalam satu unit (Gambar 2b.), caranya sama dengan prosedur untuk pemakaian elektroda konvensional, hanya saja jumlah sampelnya 500 µL.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Dari pengujian berbagai parameter yang mempengaruhi analisis diperoleh kondisi optimum seperti tercantum dalam Tabel 1. Pemilihan kondisi yang optimum didasarkan atas respon analitik yang resolusinya bagus dan reproduisibel.

Tabel 1. Hasil Optimasi Beberapa Parameter yang Mempengaruhi Analisis Cu, Pb, Cd dan Zn dengan Elektroda Konvensional dan Elektroda Kombinasi

No.	Parameter	Elektroda Konvensional	Elektroda Kombinasi
1	Elektrolit pendukung	HCl 0,01 M	HCl 0,01 M
2	Konsentrasi oksidant (merkuri)	10 mg/L	10 mg/L
3	Potensial deposisi	- 1200 mV	Cu: -700 mV Pb, Cd, Zn - 1300 mV
4	Waktu deposisi	30 detik	10 detik
5	Masa setimbang	30 detik	30 detik
6	Kecepatan pengadukan	Level 5	Level 5
7	Konsentrasi galium	150 µg/L	150 µg/L
8	Rentang linier	Cu, Pb dan Cd: 0 – 50 µg/L Zn : 0 – 100 µg/L	Cu, Pb, Cd dan Zn 0 – 110 µg/L
9	Limit deteksi	Cu : 0,5 µg/L Pb: 0,3 µg/L Cd: 0,3 µg/L Zn: 0,5 µg/L	Cu : 0,06 µg/L Pb: 0,2 µg/L Cd: 0,04 µg/L Zn: 0,06 µg/L

Seperti ditunjukkan dalam Tabel 1, kondisi optimum untuk penentuan konsentrasi Cu, Pb, Cd dan Zn, baik dengan elektroda konvensional maupun kombinasi adalah dengan memakai HCl 0,01 M sebagai elektrolit pendukung. Pemakaian elektrolit ini mempunyai beberapa tujuan diantaranya adalah memungkinkan muatan listrik melewati sel elektrokimia dan mengurangi resistance sel.

Selain itu elektrolit juga dapat mengurangi migrasi analit yang disebabkan oleh medan listrik, serta mempengaruhi resolusi dan potensial setengah reaksi analit (Strobel and Heineman, 1989) Dari beberapa elektrolit yang dicoba hanya HCl 0,01 M yang memberikan resolusi yang baik untuk keempat logam dan memberikan respon yang reproduisibel. Pemakaian elektrolit lain seperti NaCl

menunjukkan puncak yang berbahu dan tidak reproduisibel. Begitupun dengan konsentrasi HCl yang lebih besar menunjukkan respons yang tidak reproduisibel.

Potensial deposisi haruslah dipilih secara selektif karena deposisi dengan potensial yang sangat negatif menyebabkan terjadinya senyawa intermetalik atau terdeposisinya logam lain. Dalam studi ini, dijumpai gangguan berupa pembentukan senyawa intermetalik antara Cu dan Zn yang ditandai dengan penurunan respons Zn dan peningkatan respons Cu yang tajam, sehingga untuk mengatasinya diperlukan penambahan ion galium. Selain dengan penambahan ion gallium, untuk mendapatkan penentuan keempat logam secara akurat maka siklus stripping perlu dilakukan dua kali, dimana pada siklus yang pertama konsentrasi Cu ditentukan dahulu, lalu ditambahkan galium dan menyusul penentuan ketiga logam lainnya dalam siklus kedua.

Dengan kedua sistem elektroda deposisi logam cukup dilakukan selama 30 detik, karena

deposisi yang lebih lama dari ini menyebabkan selain memperbesar kecenderungan terbentuknya senyawa intermetalik juga membuat jenuhnya film merkuri.

Dalam pemakaian elektroda kombinasi, stripping juga perlu dilakukan dalam dua siklus dengan pemakaian potensial elektrolisis yang berbeda dimana Cu dideposisi dengan potensial -700 mV sedangkan tiga logam lainnya pada potensial -1300 mV. Pemakaian potensial yang lebih negative dari -1500 mV dalam suasana netral atau -1200 mV dalam suasana asam dapat menyebabkan evolusi hidrogen.

Dari Tabel 1 di atas dapat dilihat bahwa dengan elektroda kombinasi limit deteksi yang diperoleh jauh lebih kecil dan rentang liniernya lebih lebar.

Tabel 2 dan 3 menunjukkan bahwa kondisi analisis seperti dalam Tabel 1 dapat diterapkan untuk menentukan Cu, Pb, Cd, dan Zn dalam air secara akurat dengan ketepatan dan ketelitian yang sangat bagus.

Tabel 2. Hasil Perolehan Kembali Cu, Pb, Cd dan Zn dalam Air dengan Masing-masing Logam 10 µg/L

Logam	Elektroda Konvensional (%)	Elektroda Kombinasi (%)
Cu	103	99
Pb	100	93
Cd	91	92
Zn	95	89

Tabel 3. Hasil Analisis Sampel Air Standar Bersertifikat dari NIST, Gaithersburg, USA

Logam	Elektroda Konvensional Ditemukan	Elektroda Kombinasi Ditemukan	Nilai Sertifikat
Cu	21,8±1,6	22,7±1,0	22,8±2,8
Pb	32,3±0,9	34,2±2,1	35,3±0,9
Cd	10,5±0,8	11,2±0,4	12,2±1,0
Zn	66,7±1,6	69,6±0,5	73,9±0,9

SIMPULAN DAN SARAN

Simpulan

Metode stripping potensiometri yang dikembangkan dalam studi ini memberikan hasil yang adekuat untuk penentuan Cu, Pb, Cd dan Zn dalam level konsentrasi ultra-trace. Metode ini melibatkan prosedur yang sangat sederhana,

dimana dalam perlakuan terhadap sampel hanya diperlukan pengenceran ataupun penambahan asam sampai konsentrasinya 0,01 M, serta memberikan ketepatan dan ketelitian yang tinggi untuk penentuan keempat logam dalam sampel air.

Gangguan karena terbentuknya senyawa intermetalik antara Cu dan Zn dapat diatasi

dengan penambahan galium. Dengan metode stripping yang dikembangkan di sini keempat logam dapat ditentukan secara bersamaan tanpa didahului dengan pemisahan.

Saran

Metode yang dikembangkan dalam studi ini memungkinkan penentuan logam dalam konsentrasi yang sangat kecil dan diperlukan jumlah sampel yang sangat sedikit sehingga kemungkinan dapat diterapkan untuk sampel jenis lainnya seperti sampel biologis yang umumnya tersedia dalam jumlah yang sangat terbatas.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terimakasih yang sebesar-besarnya kepada Bapak Drs. I Made Siaka, M.Sc., Jurusan Kimia UNUD yang telah membantu penulis merampungkan paper ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Ellis, W. D., 1973, *J. of Chem. Educ.*, 50 (3) : A131, A136-137
- Florence T. M., 1984, *J. Electroanal. Chem.*, 168 : 207-218
- Graabaek A. M. and Jensen O. J., 1979, *Industrial Research and Development*, Radiometer, Copenhagen
- Jagner D. and Graneli A., 1976, *Anal. Chim. Acta*, 83 : 19-26
- Jagner, D., 1978, *Anal. Chem.*, 50 : 1924-1929
- Jagner, D., Renman, L., and Wang, Y., 1993, *Electroanalysis*, 5 : 283- 285
- Kissinger P. T. and Heineman, 1994 *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, Marcell Dekker, New York.
- Nan C. G., *et al*, 1994, *Cemistry in Australia*, 181-183
- Manahan, S. E., 1990, *Hazardous Waste Chemistry, Toxicology and Treatment*, Lewis Publisher, Inc., U. S. A.
- Peterson W. M., Wong, R., and Princeton G., 1991, *Applied Research*, Electrochemistry Product Group, Copenhagen
- Radiometer, 1993, *Trace Element Laboratory, Training Manual*, Copenhagen
- Stoker, H. S. and Seager, S. L., 1976, *Environmental Chemistry; Air and Water Pollution*, 2nd edition, Scott, Foresman and Company, Illinois
- Strobel H. A. and Heineman, W. R., 1989, *Chemical Instrumentation: A systematic Approach*, 3rd ed., John wiley and Sons, Brisbane
- Wang, J., 1985, *Stripping Analysis. Principles, Instrumentation, and Application*, VCH, Florida
- Wang, J., 1994, *Analytical Electrochemistry*, VCH, U.S.A.