

POLAROGRAFI

Pertemuan Ke 5 & 6

Kuliah Metode Pemisahan dan
Analisis Kimia

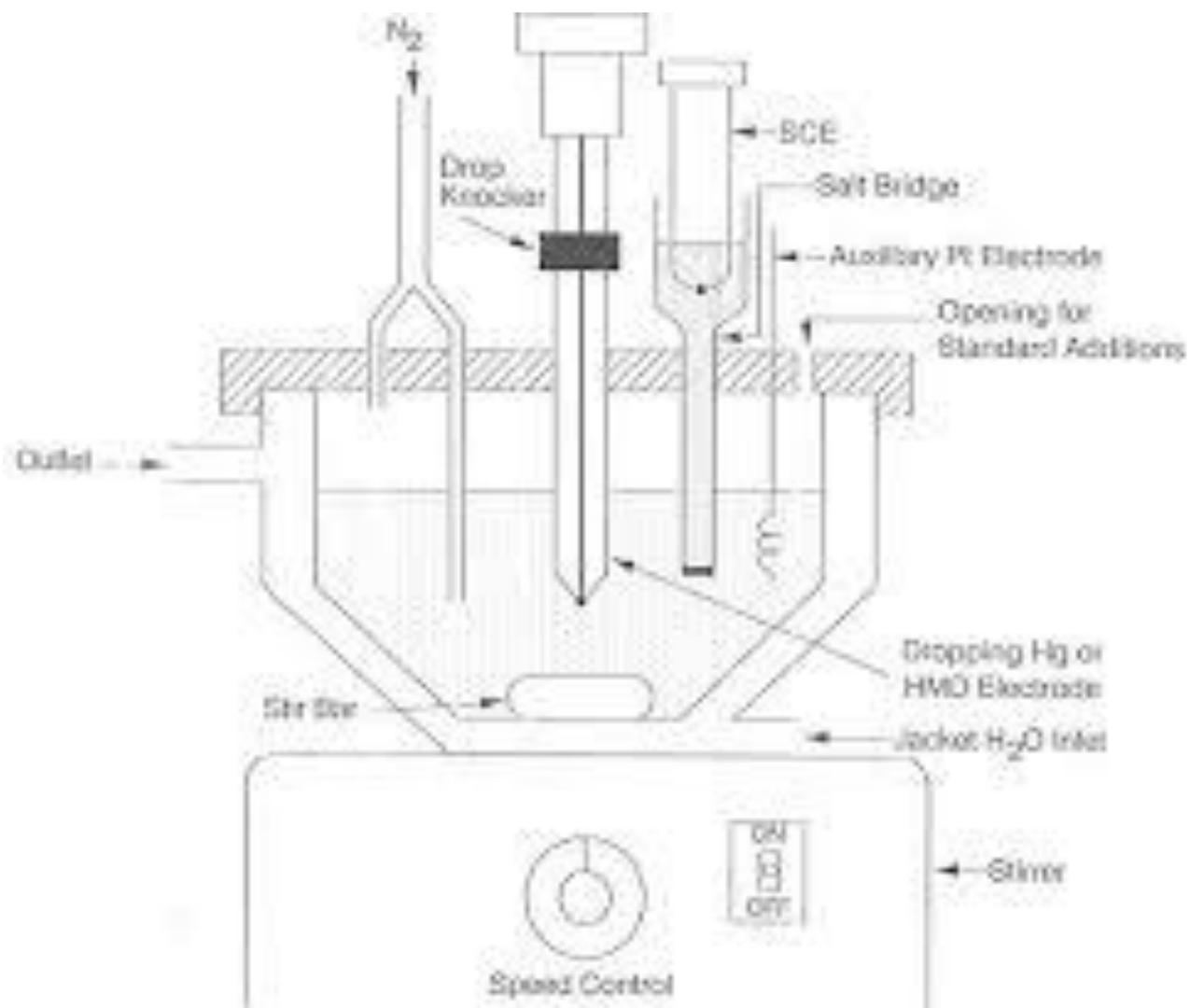
Definisi Polarografi

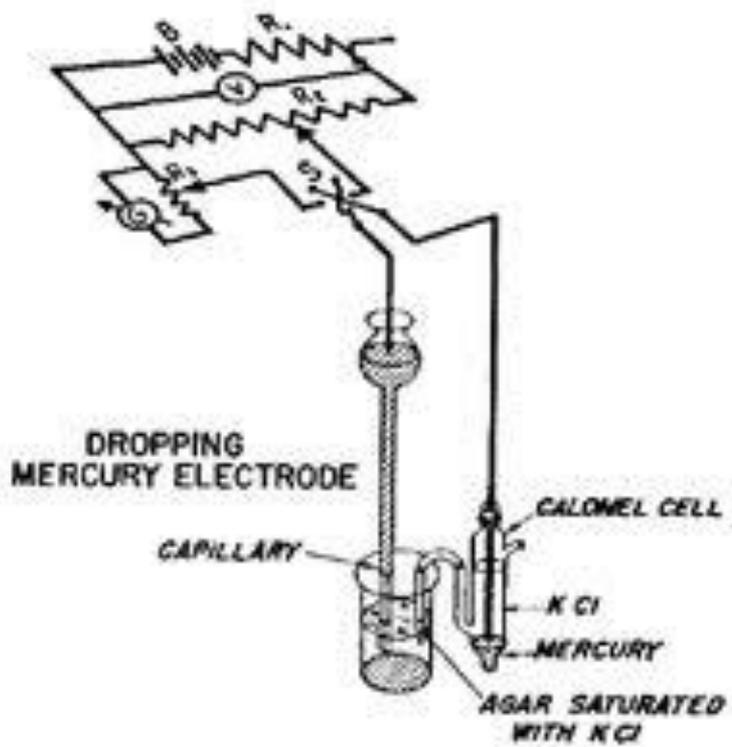
- Polarografi adalah metode analisis yang didasarkan pada kurva arus tegangan yang diperoleh secara elektrolisis.
- Reaksi yang terjadi pada metode ini adalah reaksi redoks terutama reaksi reduksi.
- Untuk analisis ion-ion logam dan senyawa organik.
- Dapat digunakan untuk analisis kualitatif dan kuantitatif.

- Polarisation terjadi pengkutuban pada elektroda yang menyebabkan laju kuat arus (i) yang makin berkurang.
- Suatu teknik elektroanalisis yang memperoleh informasi dari analit berdasarkan kurva arus-potensial $\{i = f(E)\}$, dengan melakukan pengukuran arus listrik (i) sebagai fungsi potensial (E) yang diberikan.
- Elektroda yang digunakan adalah elektroda mikro tetes air raksa ((dropping mercury electrode, DME).

Polarograf

- Instrumen untuk polarografi terdiri dari bagian sel polarografi(sel elektrolisis) dan pencatat polarogram.
- Sel polarografi terdiri dari elektroda kalomel (SCE) sebagai elektroda pembanding dan elektroda tetes air raksa(DME) sebagai elektroda indikator dan pipa saluran gas nitrogen.





Prinsip kerja polarograf

- Semua elektroda dicelupkan ke dalam larutan yang dianalisis .
- Gas nitrogen berfungsi untuk mengusir gas O_2 yang terlarut karena gas tsb dapat direduksi.
- Pereduksian O_2 terjadi dalam 2 tahap:
$$O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O_2$$
$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow 2H_2O$$
- Reaksi reduksi terjadi pada permukaan air raksa.

Lanjutan....

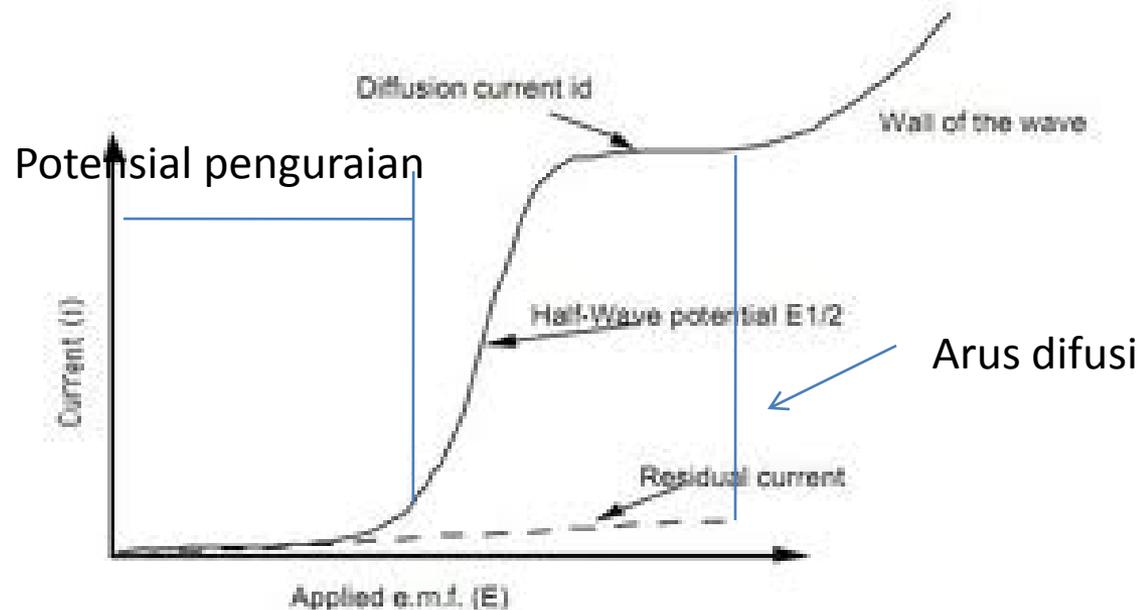
- Jika larutan mengandung ion logam M^{n+} maka semua ion logam akan bergerak menuju permukaan tetesan Hg untuk direduksi membentuk amalgam dengan Hg:



- Selama reaksi reduksi berlangsung arus akan mengalir dan jumlahnya dapat teramati (μA).
- Reaksi reduksi ini berlangsung pada harga potensial tertentu tergantung pada jenis zat atau ion yang sedang direduksi.

Polarogram

- Hasil pengukuran polarografi menghasilkan kurva yang menyatakan hubungan antara arus (μA) dan potensial (V)

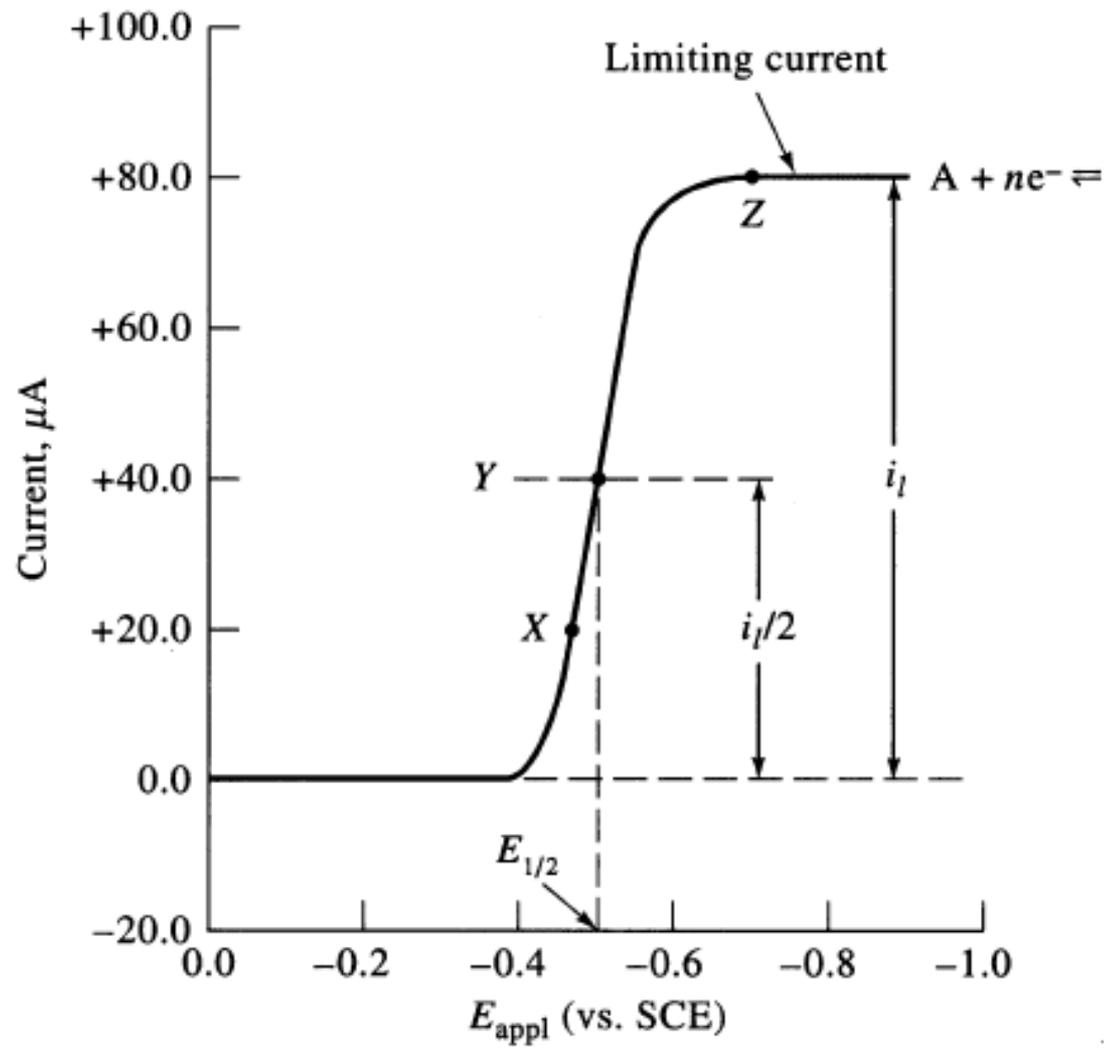


Berbagai pengertian arus & potensial listrik dalam polarogram

- Limiting current (i_l) : arus konstan yang diperoleh setelah peningkatan arus secara tajam yang dihasilkan pada pengukuran analit.
- Residual current : arus konstan yang diperoleh sebelum peningkatan arus secara tajam yang diperoleh dari pengukuran larutan blanko sebelum analit ditambahkan
- Arus difusi : selisih antara limiting current dan residual current.
- Potensial penguraian : potensial saat arus mulai meningkat.

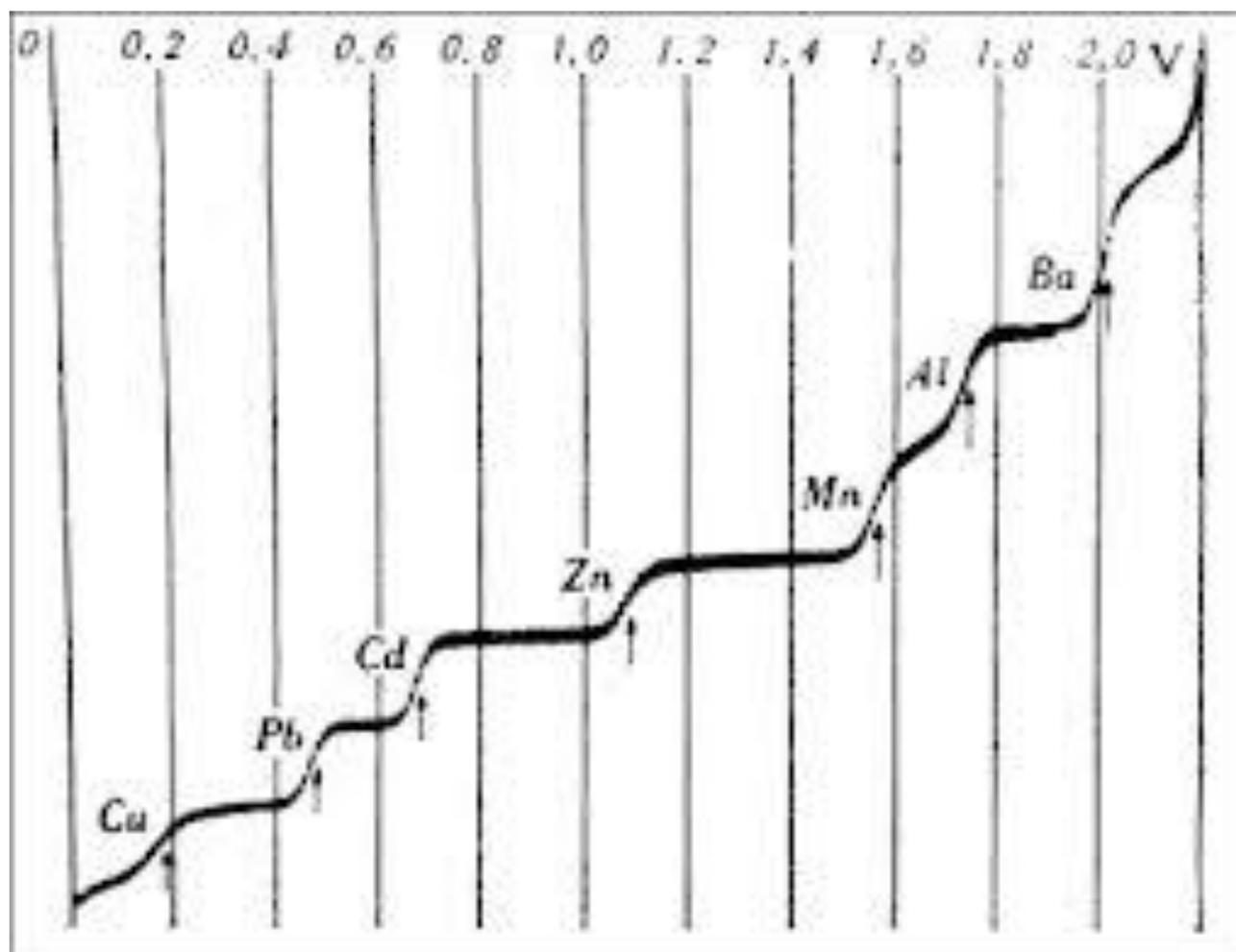
Potensial Setengah Gelombang ($E_{1/2}$)

- Merupakan potensial pada setengah arus difusi.
- Cara menentukan $E_{1/2}$:
 1. Tarik garis tegak lurus yang menghubungkan limiting current dan residual current
 2. Tentukan harga setengah arus difusi dengan membagi dua sama tinggi pada arus difusi.
 3. Tarik garis sejajar dengan limiting current dan residual current.
 4. Berdasarkan perpotongan tersebut tarik garis tegak lurus hingga memotong sumbu potensial dan dibaca melalui skala potensial.



Aspek kualitatif dan Kuantitatif Polarografi

- Harga $E_{1/2}$ tergantung pada jenis zat yang direduksi sehingga harga ini menjadi dasar untuk analisis kualitatif.
- Harga arus difusi (i_d) tergantung pada konsentrasi zat yang direduksi sehingga harga ini menjadi dasar analisis kuantitatif.



DAFTAR POTENSIAL SETENGAH GELOMBANG BEBERAPA KATION

Kation	Potensial Setengah gelombang				
	Elektrolit Pendukung				
	KCl (0,1 M)	NH ₃ (1 M)	NaOH (1 M)	H ₃ PO ₄	KCN (1 M)
Cd(II)	-0,60	-0,81	-0,78	-0,77	-1,18
Co(II)	-0,20	-0,29	-1,46	-1,20	-1,13
Cu(II)	+0,04	-0,24	-0,41	-0,09	NR
Pb(II)	-0,40	-0,40	-0,76	-0,53	-0,72
Zn(II)	-1,00	-1,35	-1,53	-1,13	NR

Tinjauan Perpindahan Materi di dalam Larutan

- Perpindahan materi secara **migrasi**:

Materi yang bermuatan, karena adanya gaya tarik menarik elektrostatik, maka materi bermuatan bergerak menuju kutub dengan muatan yang berlawanan, yakni kation-kation menuju katoda dan anion-anion menuju anoda.

Lanjutan....

- Perpindahan secara difusi:

Partikel-partikel mengalir dari daerah yang lebih rapat (pekat) menuju daerah yang lebih renggang (encer).

- Perpindahan secara konveksi:

Pengaruh temperatur dan goyangan atau pengadukan menyebabkan partikel berpindah dari satu tempat ke tempat lain

Perhitungan Arus Total

- $i_{\text{total}} = i_m + i_d + i_k$

I_m = arus migrasi

i_d = arus difusi

I_k = arus konveksi

Arus listrik dalam polarografi

- Dalam polarografi, diusahakan agar arus yang terukur adalah semata-mata berasal dari arus difusi saja, maka i_m dan i_k harus dihilangkan atau diperkecil.
- Arus konveksi dapat dikurangi dengan cara melakukan percobaan tanpa pengadukan dan arus migrasi dikurangi atau ditekan dengan menggunakan elektrolit pendukung.

Hubungan Arus dan Konsentrasi

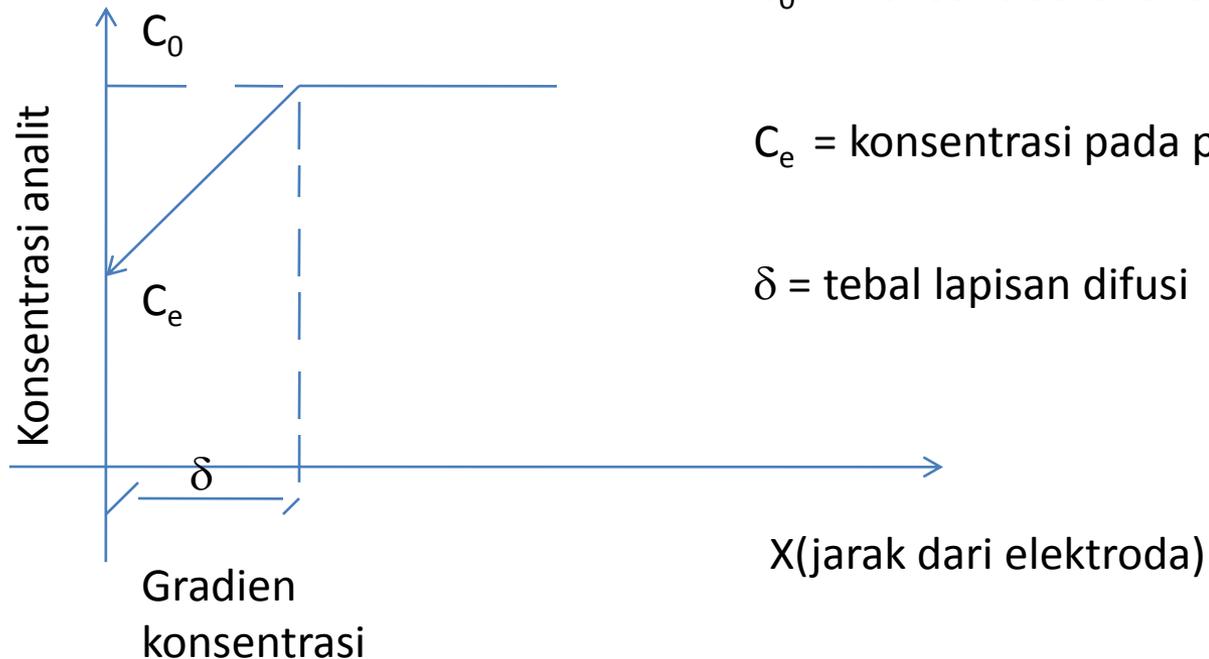
- Dengan menganggap, hanya arus difusi saja yang ada, untuk luas elektroda sebesar S , besarnya rapat arus (I) adalah :
- $I = \frac{i}{S}$
- Menurut hukum Fick tentang difusi, kecepatan difusi adalah sebanding dengan gradien konsentrasi, yang dinyatakan sebagai :

$$\frac{I}{nF} n \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=0} \quad \text{atau} \quad \frac{I}{nF} = D \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=0}$$

X = jarak dari permukaan elektroda, D =koef. difusi

- $I = n F D \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=0}$ dan $i = I.S$ maka

$$i = n F S D \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=0}$$



- Bila $(C_o - C_e)$ adalah penurunan konsentrasi analit pada lapisan difusi (δ), dan elektroda berada pada keadaan keseimbangan dinamik, maka harga $\frac{\partial x}{\partial c}$ dapat diganti dengan $\left(\frac{C_o - C_e}{\delta} \right)$

sehingga persamaan menjadi :

$$i = n F S D \left(\frac{C_o - C_e}{\delta} \right)$$

- Dengan penggunaan E pada elektroda yang divariasikan, maka harga i menjadi naik dan menyebabkan konsentrasi analit pada permukaan elektroda (C_e) menjadi menurun, sehingga C_o dianggap jauh lebih besar dari C_e , maka

$$i = \frac{n F s D C_o}{\delta}$$

Arus Difusi

1. Dipengaruhi oleh beberapa faktor yaitu:
 - ❖ Kecepatan mengalir Hg(mg/detik) disimbolkan dengan m
 - ❖ Waktu yang diperlukan untuk setiap tetesan, t (detik)
 - ❖ Konsentrasi, C (mol/L)

Hubungan antara arus difusi dan faktor-faktor tersebut dikenal sebagai persamaan Ilkovic:

$$I_d = 607 nD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C$$

Lanjutan...

- D = koefisien difusi

Persamaan Ilkovic diturunkan dengan memperhitungkan bentuk, luas dan massa jenis air raksa.

Bilangan 607 merupakan koefisien persamaan Ilkovic dan n adalah jumlah elektron yang terlibat.

Hubungan Arus dan Potensial

- Untuk reaksi setengah sel
- $\text{Oks}_{(\text{aq})} + ne \rightarrow \text{Red} (\text{aq})$
- dengan Oks = bentuk teroksidasi dan Red = bentuk tereduksi
- Untuk elektroda tetes air raksa (DME), berlaku hubungan :

$$E_{\text{DME}} = E^{\circ} - \log \frac{[\text{Red}]_e}{[\text{Oks}]_e}$$

- Bila anodanya adalah elektroda kalomel jenuh (SCE), maka besarnya potensial terpasang :

$$E_{\text{app}} = E_{\text{DME}} - E_{\text{SCE}} - IR$$

- Jika IR dianggap kecil, maka :

$$E_{\text{app}} = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Red}]_e}{[\text{Oks}]_e} - E_{\text{SCE}}$$

- Pada saat elektrolisis, arus difusi mengandung arti kecepatan mengangkut partikel dari tubuh larutan ke permukaan elektroda, sehingga untuk mengangkut spesi Oks menuju katoda berlaku persamaan :

$$i = K' \cdot V_{\text{oks}}$$

i = arus yang timbul pada E_{app} yang digunakan

V_{oks} = laju migrasi partikel Oks

K' = tetapan kesebandingan

Lanjutan...

- Apabila laju partikel

$$V_{\text{Oks}} = K' ([\text{Oks}]_{\text{larutan}} - [\text{Oks}]_{\text{elektroda}})$$

$$\text{maka: } i = k \cdot K' [(\text{Oks})_{\text{larutan}} - (\text{Oks})_{\text{elektroda}}]$$

$$\text{atau : } i = k [(\text{Oks})_{\text{larutan}} - (\text{Oks})_{\text{elektroda}}]$$

Telah disinggung sebelumnya bila

$$i_d = k [\text{Oks}]_{\text{larutan}}$$

- maka $i_d - i = K [\text{Oks}]_{\text{lar}} - \{K(\text{Oks})_{\text{lar}} - K$
 $(\text{Oks})_{\text{elektroda}}\}$

$$i_d - i = K \cdot [\text{Oks}]_{\text{elektroda}}$$

Lanjutan...

- Untuk keadaan spesi Red : $i = k_{\text{Red}} (\text{Red})_e$ atau
- $[\text{Red}]_e = \frac{i}{K_{\text{Red}}}$, maka persamaan E_{app} , menjadi :

$$E_{\text{app}} = E^\circ - E_{\text{EKJ}} - \frac{0,059}{n} \log \frac{k}{k_{\text{Red}}} - \frac{0,059}{n} \log \frac{i}{i_d - i}$$

- Pada keadaan $i = \frac{id}{2}$, didefinisikan sebagai $E_{\text{app}} = E_{1/2}$ yaitu potensial setengah gelombang, sebagai potensial yang memberikan arus yang timbul adalah separuh dari arus difusi.

Hubungan E dan i pada Polarografi

$$E_{\text{app}} = E_{1/2} - \frac{0,059}{n} \log \frac{i}{i_d - i}$$

Instrumentasi Polarografi

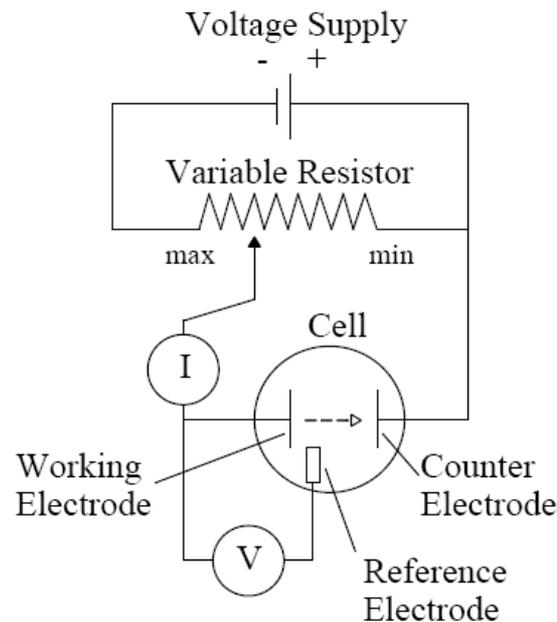
1. Mercury Elektroda (Elektroda Merkuri)

Elektroda merkuri merupakan elektroda kerja dalam sistem polarografi, disamping 2 elektroda yang lain yaitu elektroda pembanding (Ag/AgCl atau kalomel jenuh) dan elektroda pembantu (Auxiliary elektroda) (Pt atau Au).

Ketiga elektroda ditempatkan dalam satu tabung yang mengandung analit.

2. Potensiostat

Potensiostat merupakan bagian instrument yang terdiri dari rangkaian listrik yang berguna untuk menjaga potensial dan mengatur potensial tetap pada nilai tertentu.



3. Alat pembaca (Readout)

Pada prinsipnya polarografi adalah mengukur arus yang keluar akibat pemberian potensial tertentu.

Alat ukur yang paling sederhana adalah mikroampermeter.

Pada perkembangannya pembacaan arus secara digital dengan komputer.

Hal-hal Pendukung Polarografi

1. Pelarut dan elektrolit pendukung:

Elektrolit pendukung berfungsi untuk menekan arus migrasi, mengontrol potensial agar tahanan larutan dikurangi serta menjaga kekuatan ion total yang konstan.

Polarografi dapat dilakukan pada fase air dan fase organik.

Pada fase air biasanya digunakan elektrolit pendukung garam-garam seperti KCl, KNO_3 , NH_4Cl dan NH_4NO_3 .

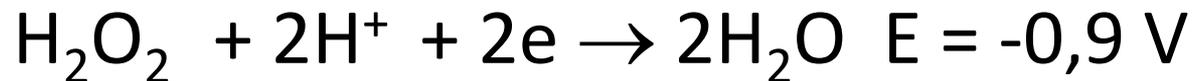
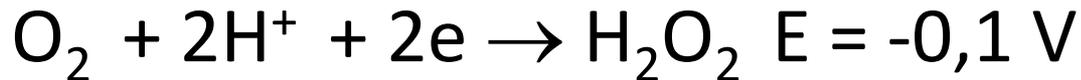
- Lanjutan...

Pada polarografi dengan fase organik (seperti : asetonitril, propilen karbonat, dimetil formamid, dimetil sulfoksid dan alkohol) biasanya dipakai elektrolit pendukung garam tetra alkil amonium.

Selain larutan tersebut diperlukan larutan buffer (seperti asetat, fosfat ataupun sitrat) digunakan apabila pH larutan sangat perlu untuk dikontrol.

2. Pengusir Oksigen

- Pereduksian O_2 terjadi dalam 2 tahap:



Apabila polarografi digunakan untuk analisis spesi zat yang mempunyai nilai potensial reduksi sekitar $-0,1$ Volt dan $-0,9$ Volt, maka adanya oksigen akan mengganggu pengukuran.

Oleh sebab itu diperlukan zat pengusir gas oksigen. Umumnya untuk kasus ini digunakan gas nitrogen untuk mengusir gas oksigen.

Manfaat Metode Polarografi

- Untuk analisis beberapa jenis senyawa organik seperti streptomisin, kloramfenicol, derivatsulfanilamid, dan berbagai jenis vitamin.
- Senyawa-senyawa organik yang mempunyai gugus fungsi yang dapat bereaksi reduksi dengan elektroda tetes merkuri.
- Sebagian besar kation.

Senyawa organik yang mengandung gugus-gugus fungsi berikut diharapkan dapat bereaksi pada DME dan menghasilkan polarogram

- Gugus karbonil (aldehid, keton dan kuinon)
- Asam karboksilat siklis
- Sebagian besar peroksida dan epoksida
- Nitro, nitroso, amina oksida dan gugus azo
- Sebagian gugus halogenida organik
- Ikatan rangkap 2 pada rantai karbon
- Hidrokinon dan merkaptan

Soal-soal Polarografi

1. Hitunglah arus difusi pada analisis kadmium 3×10^{-3} mol/L, tetapan difusi $0,72 \times 10^{-5}$ cm²/det, kecepatan tetes 3 mg/detik selama 4 detik.
2. Dalam suatu reduksi polarografi kadmium menjadi amalgam kadmium ternyata arus difusi untuk larutan kadmium $2,00 \times 10^{-4}$ M mempunyai rata-rata arus difusi 1,34 μ A. Karakteristik kapilernya adalah $m = 1,96$ mg/det dan $t = 3,03$ detik. Hitunglah koefisien difusi.

3. Elektroda tetes air raksa digunakan untuk menentukan ion Pb^{2+} secara polarografi. Bila larutan Pb^{2+} dengan konsentrasi $1 \cdot 10^{-3}$ M arus difusinya $8,76 \mu\text{A}$, berapa konsentrasi larutan sampel yang mempunyai arus difusi $16,31 \mu\text{A}$ yang diukur pada kondisi yang sama.
4. Pada analisis Cu dengan polarografi diketahui konsentrasi $\text{Cu} = 1 \cdot 10^{-4}$ M menunjukkan arus difusi $= 17,5 \mu\text{A}$. Hitunglah konsentrasi Cu pada saat arus difusi sebesar $27,9 \mu\text{A}$

5. Koefisien difusi O_2 dalam larutan air encer adalah $2,6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{det}$. Suatu larutan O_2 0,025 mM dalam suatu elektrolit pendukung yang tepat mempunyai gelombang polarografi dengan arus difusi sebesar $5,85 \mu\text{A}$. Tetapan DME adalah $m = 1,85 \text{ mg}/\text{det}$, $t = 4,09 \text{ det}$. Hitunglah nilai n !!

Menjadi produk manakah hidrogen peroksida ataukah air jika oksigen direduksi pada kondisi ini?

6. Suatu ion logam direduksi secara polarografi dengan arus difusi sebesar $10 \mu\text{A}$. Diperoleh arus-arus berikut pada potensial yang tercantum (semuanya negatif relatif terhadap SCE). Olahlah data itu secara grafik untuk memperoleh:

a. Potensial setengah gelombang.

b. Nilai n

Potensial (V)	Arus (μA)
0,444	1,0
0,465	2,0
0,489	4,0
0,511	6,0
0,535	8,0
0,556	9,0

7. Keton aromatik dapat direduksi menjadi alkohol pada kondisi yang tepat pada DME dalam etanol air. Suatu larutan asetofenon menghasilkan arus pembatas $0,480 \mu\text{A}$. Ke dalam $6,00 \text{ mL}$ larutan yang tidak diketahui ditambahkan $0,100 \text{ mL}$ larutan asetofenon standar yang konsentrasinya $6,40 \times 10^{-4} \text{ M}$. Direkam lagi suatu polarogram dan arus pembatasnya ternyata sebesar $0,528 \mu\text{A}$. Hitunglah konsentrasi molar asetofenon dalam larutan tsb.

8. Pada analisis polarografi merkuri, larutan standar $5,5 \times 10^{-4}$ M dicampur dengan sampel pada volume yang sama menghasilkan arus difusi $58,5 \mu\text{A}$. Larutan sampelnya sendiri mempunyai arus difusi $47,4 \mu\text{A}$. Hitung konsentrasi merkuri dalam sampel.