

VOLTAMETRI

Disampaikan pada Kuliah
Metode Pemisahan dan Analisis Kimia
Pertemuan Ke 7

Definisi

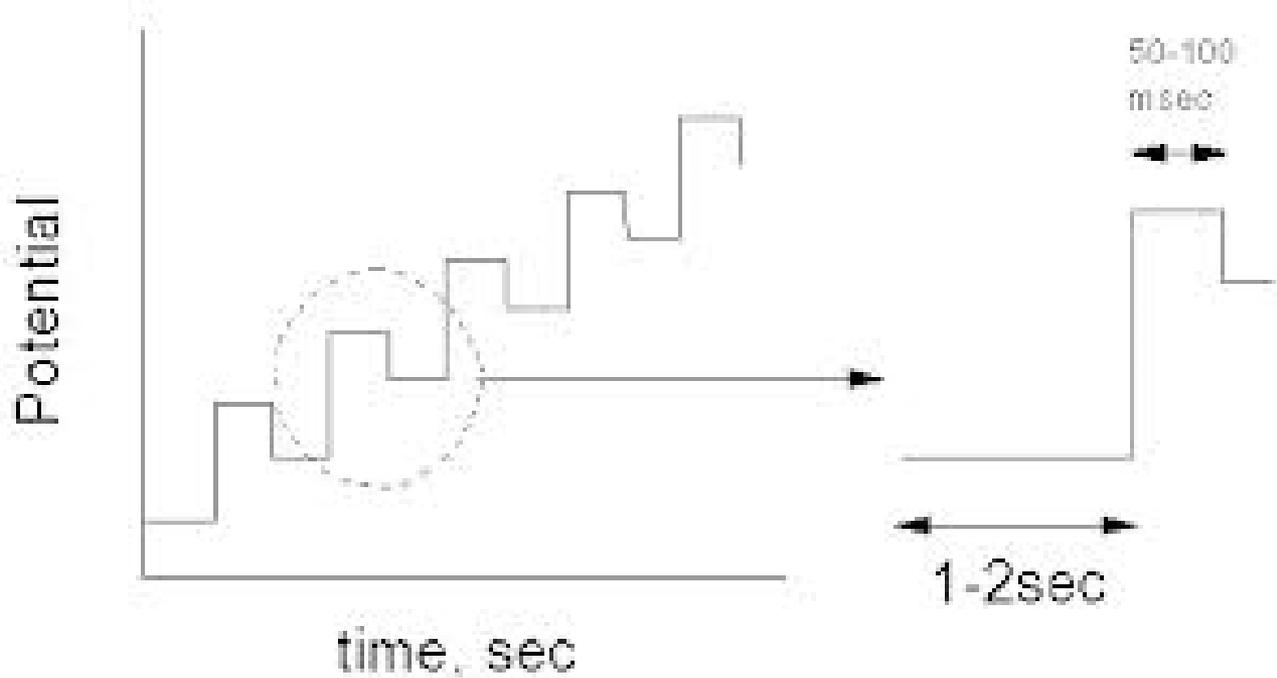
- Pengembangan metode Polarografi
- Pengukuran yang dilakukan adalah pengukuran arus sebagai fungsi potensial yang diberikan.
- Perbedaannya dengan polarografi terletak pada penggunaan elektroda kerja lain menggantikan elektroda tetes air raksa.
- Dapat digunakan untuk analisis suatu analit dalam jumlah yang sangat kecil dalam orde ppb.

Voltametri Denyut (Pulse Voltammetry)

- Teknik voltametri dengan perekaman arus dalam waktu yang singkat untuk setiap pemberian potensial.
- Terdiri dari 2 jenis yaitu : Normal voltametri denyut dan Diferensial Voltametri Denyut.

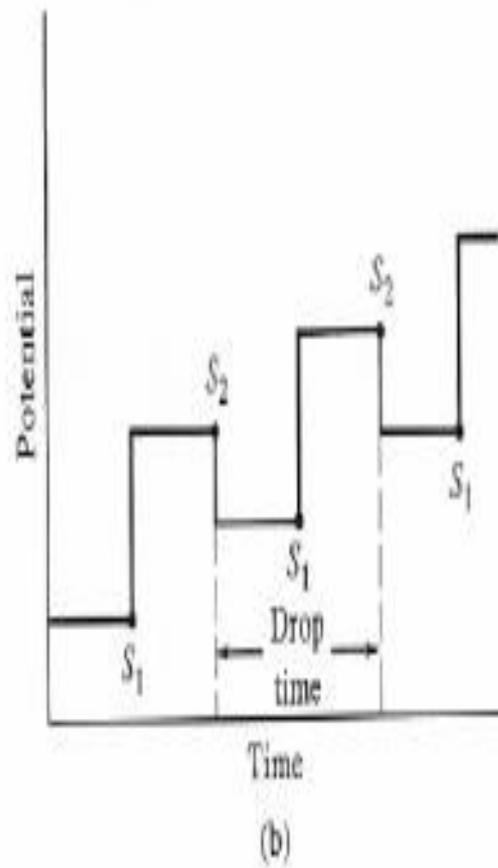
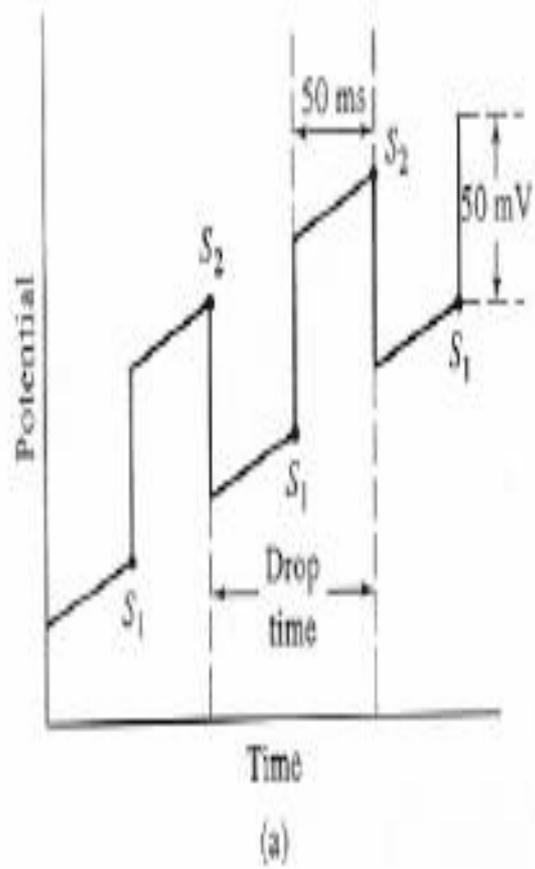
Normal Voltametri Denyut

- Sistem ini terdiri dari sederet pulse(denyut) yang makin tinggi setiap waktu

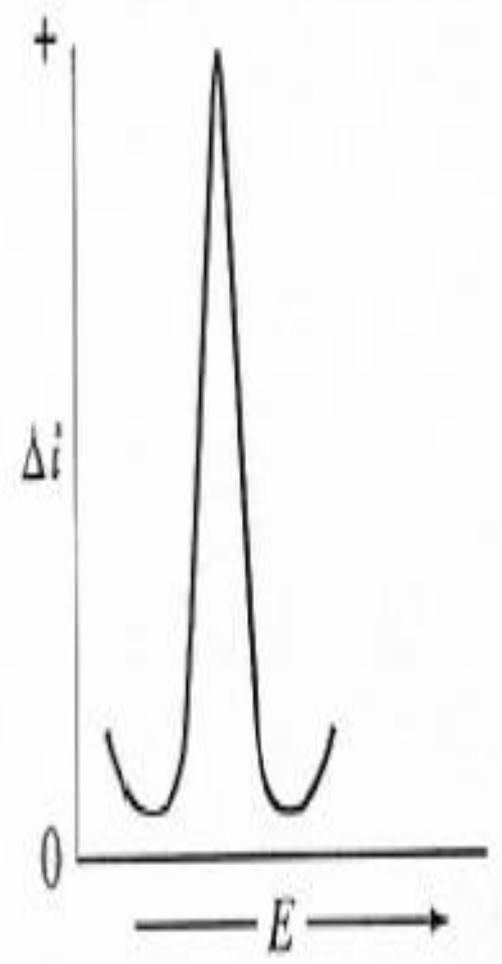


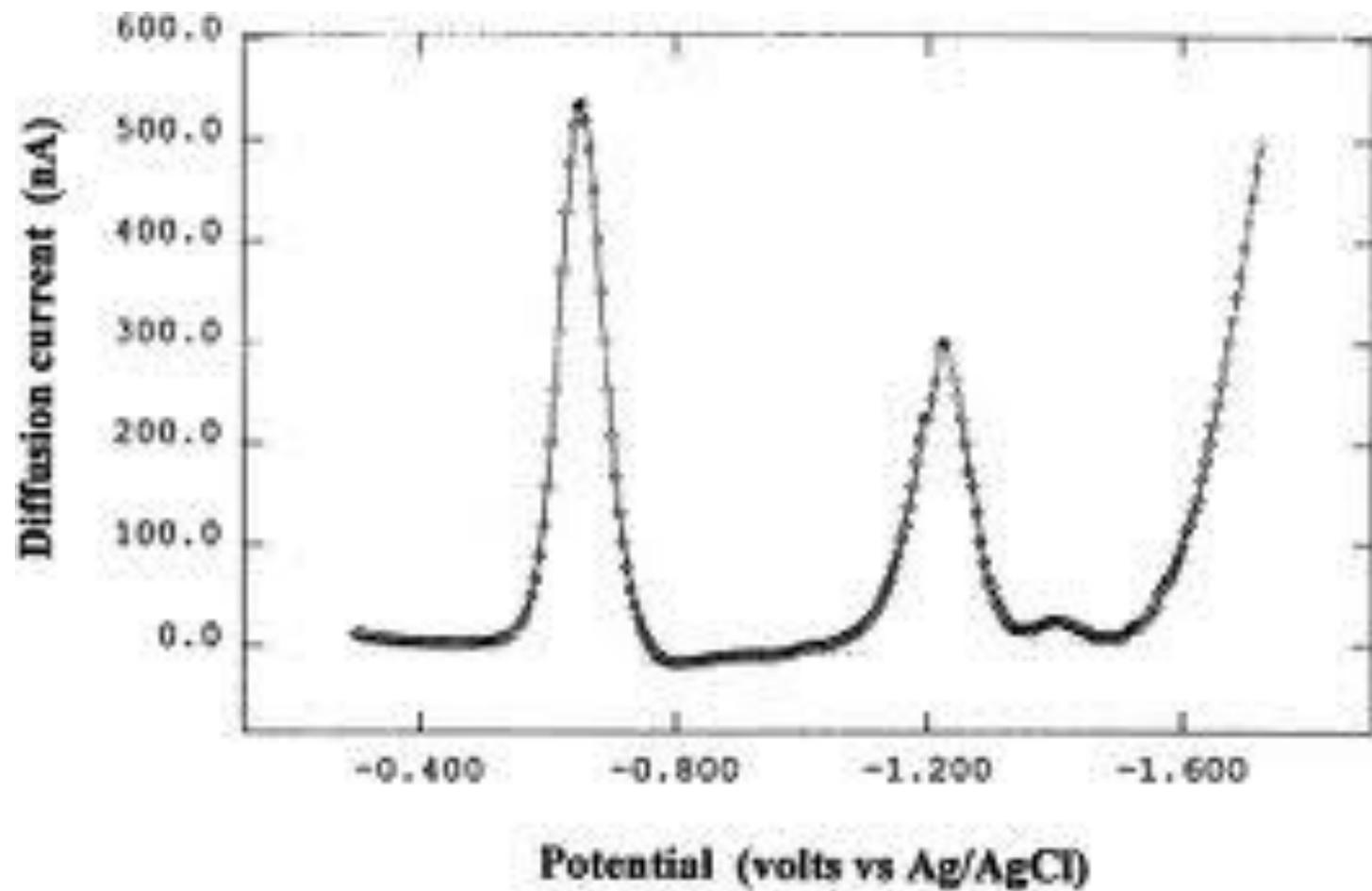
Diferensial Voltametri Denyut

- Teknik ini merupakan pengembangan dari voltametri denyut normal dengan memodifikasi sistem pembacaan yang berupa peak grafik turunan pertama.
- Grafik hubungan antara arus dan potensial akan menghasilkan peak-peak setiap perubahan arus yang signifikan.



\Rightarrow

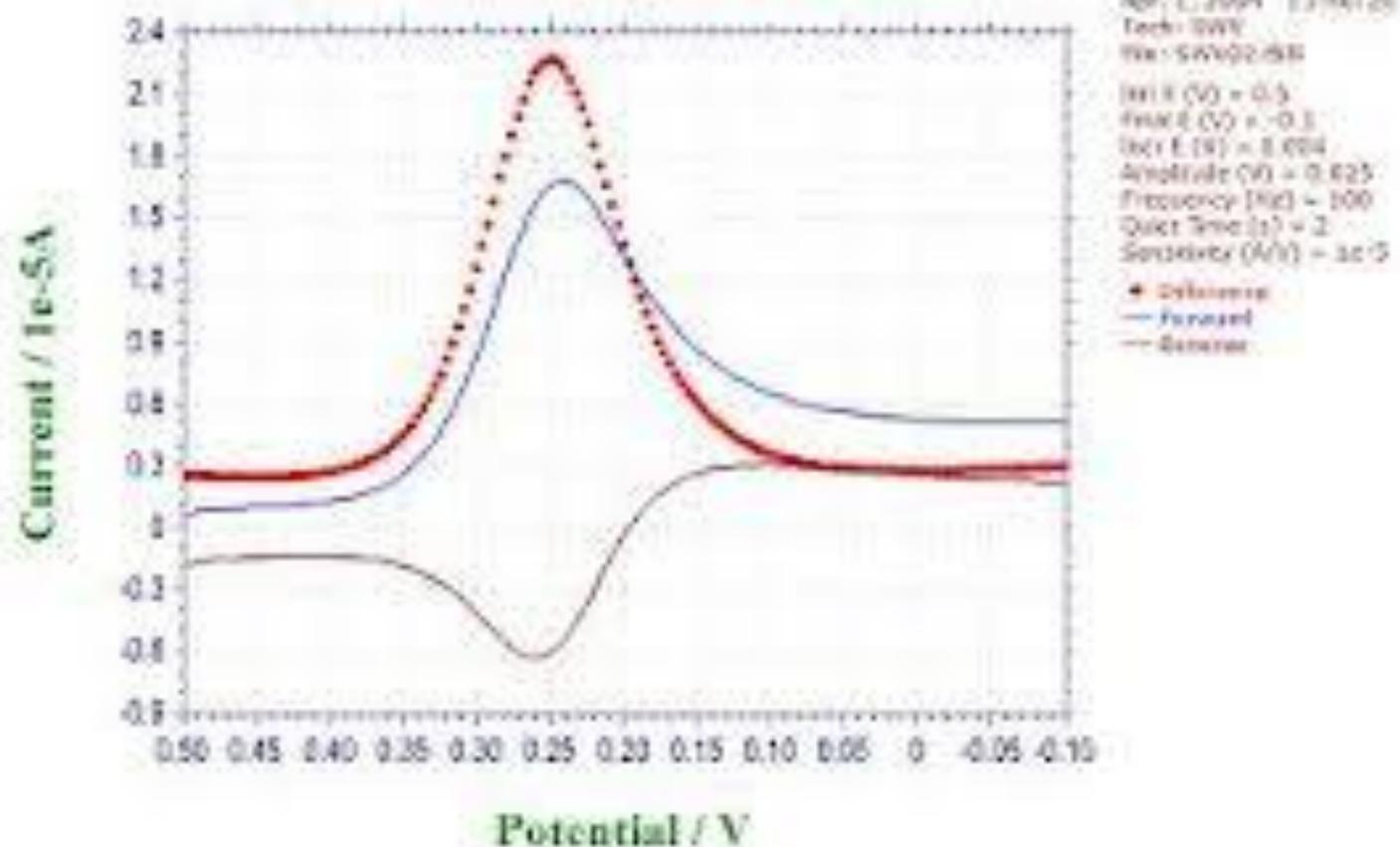




Voltametri Luasan Gelombang

- Teknik voltametri dengan penurunan besarnya amplitudo gelombang dari potensial yang diberikan setiap waktu.
- Besarnya bilangan gelombang dari arus setiap perubahan potensial

0.5mM K₃Fe(CN)₆ in 0.4M KNO₃



Voltametri Pelarutan Kembali (Stripping Voltammetry)

- Voltametri pelarutan kembali melibatkan proses dua tahap:
 1. Proses pengendapan pada elektroda kerja (elektrolisis) dengan potensial tertentu.
 2. Proses pelarutan kembali endapan di elektroda kerja dengan potensial yang jauh lebih rendah (proses kebalikan).

Anodic Stripping Voltammetry

- Dapat diartikan sebagai voltemetri pelarutan kembali secara anodik (VPK anodik)
- Digunakan untuk analisis ion logam pada tingkat runutan .
- Potensial deposisi pada VPK anodik berharga lebih negatif daripada potensial setengah gelombang ion logam yang akan ditentukan.
- Pada tahap ini, ion logam dalam larutan sampel akan tereduksi, kemudian terdeposisi ke permukaan elektroda:



Lanjutan...

- Jika permukaan elektroda tersebut adalah merkuri maka akan terjadi amalgam.
- Pada tahap stripping dilakukan penambahan potensial ke arah yang lebih positif (arah anodik) dengan laju tertentu sehingga logam akan larut dan kembali masuk ke dalam larutan.



- Metode VPK anodik hanya digunakan untuk analisis ion logam yang dapat larut dalam merkuri.

Contoh: Sb, As, Bi, Cd, Cu, Ga, Ge, Au, In, Pb, Ag, Ti, Sn dan Zn

Cathodic Stripping Voltametry

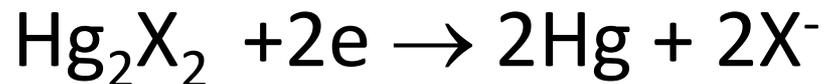
- Disebut sebagai voltametri pelarutan kembali katodik (VPC Katodik).
- Untuk menentukan bahan yang dapat membentuk garam merkuro yang tidak larut.
- Elektroda kerja (elektroda merkuri) tidak bersifat inert tetapi mengambil peran aktif pada tahap deposisi.
- Tahap deposisi dilakukan dengan memberikan potensial yang positif pada elektroda merkuri sehingga akan bereaksi dengan analit dan terjadilah garam merkuro yang tidak larut.

Lanjutan...

- Reaksi yang terjadi:



- Pada tahap stripping dilakukan penambahan potensial ke arah negatif sehingga terjadi reduksi dan analit akan kembali larut ke dalam larutan.



Lanjutan...

- Pada metode ini terjadi pembentukan lapisan endapan yang menempel pada permukaan merkuri, tidak terjadi amalgam.
- Oleh karena itu pada konsentrasi analit tinggi tidak diperoleh kurva arus vs konsentrasi yang linier.
- Untuk analit yang konsentrasi tinggi lebih baik menggunakan polarografi.
- Beberapa spesies yang dapat dianalisis dengan metode ini antara lain: arsen, klorida, bromida, iodida, selenium (IV), sulfida, merkaptan, tiosianat dan berbagai senyawa tio.

Adsorptive Stripping Voltametry

- Metode ini hampir sama dengan VPK katodik dan disingkat sebagai VPK adsorptive.
- Pada tahap deposisi terjadi proses adsorpsi analit ke permukaan elektroda sehingga elektroda merkuri tidak bersifat aktif.
- Seringkali pada metode ini diperlukan tambahan pereaksi yang dapat membentuk senyawa tertentu yang bersifat adsorptive pada permukaan elektroda.

Lanjutan...

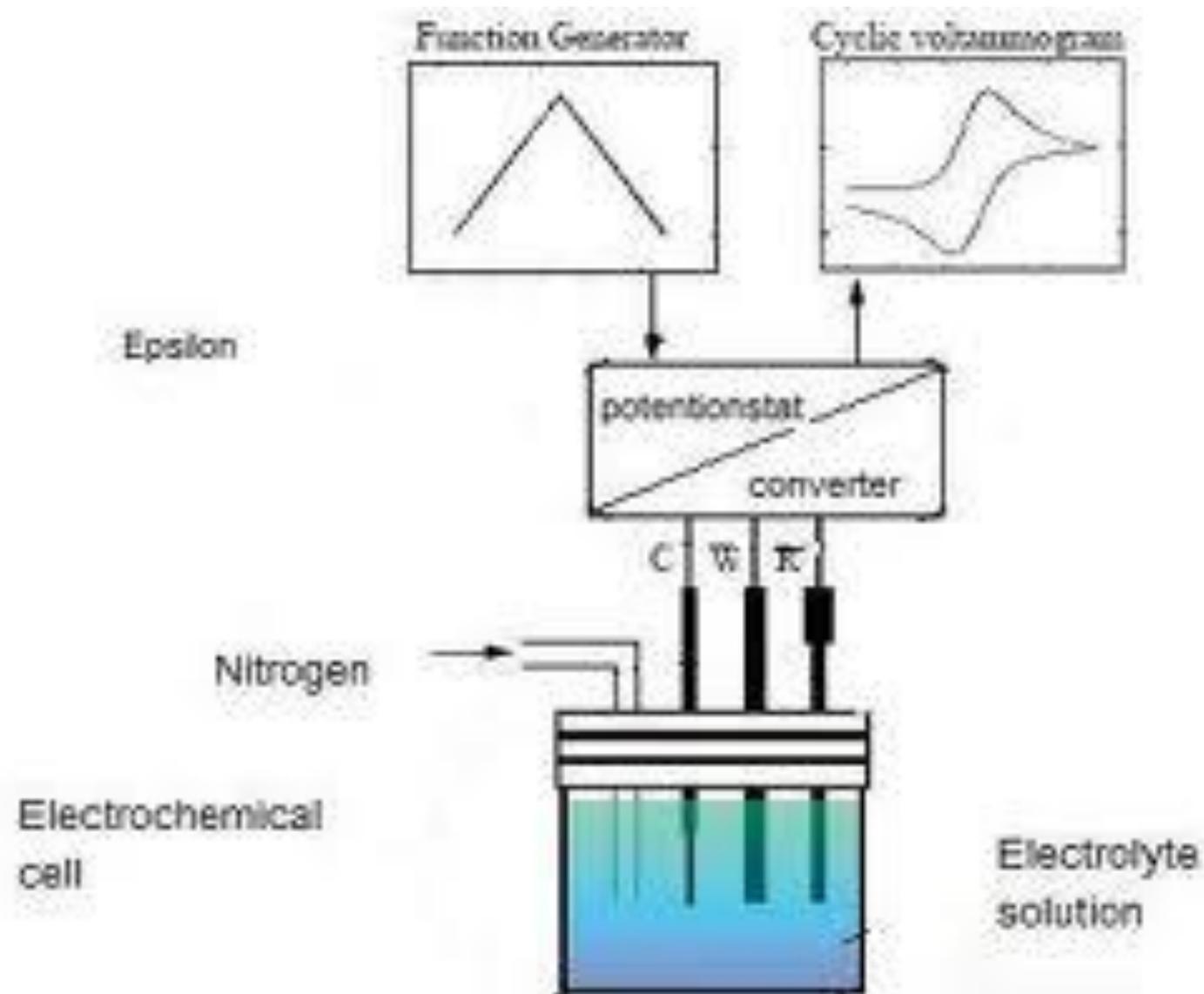
- Dalam metode ini, pada tahap stripping hanya terjadi proses melarutkan kembali analitnya.
- Tidak melibatkan perubahan kimia baik pada tahap deposisi maupun stripping.

Voltametri Siklik(Cyclic Voltammetry)

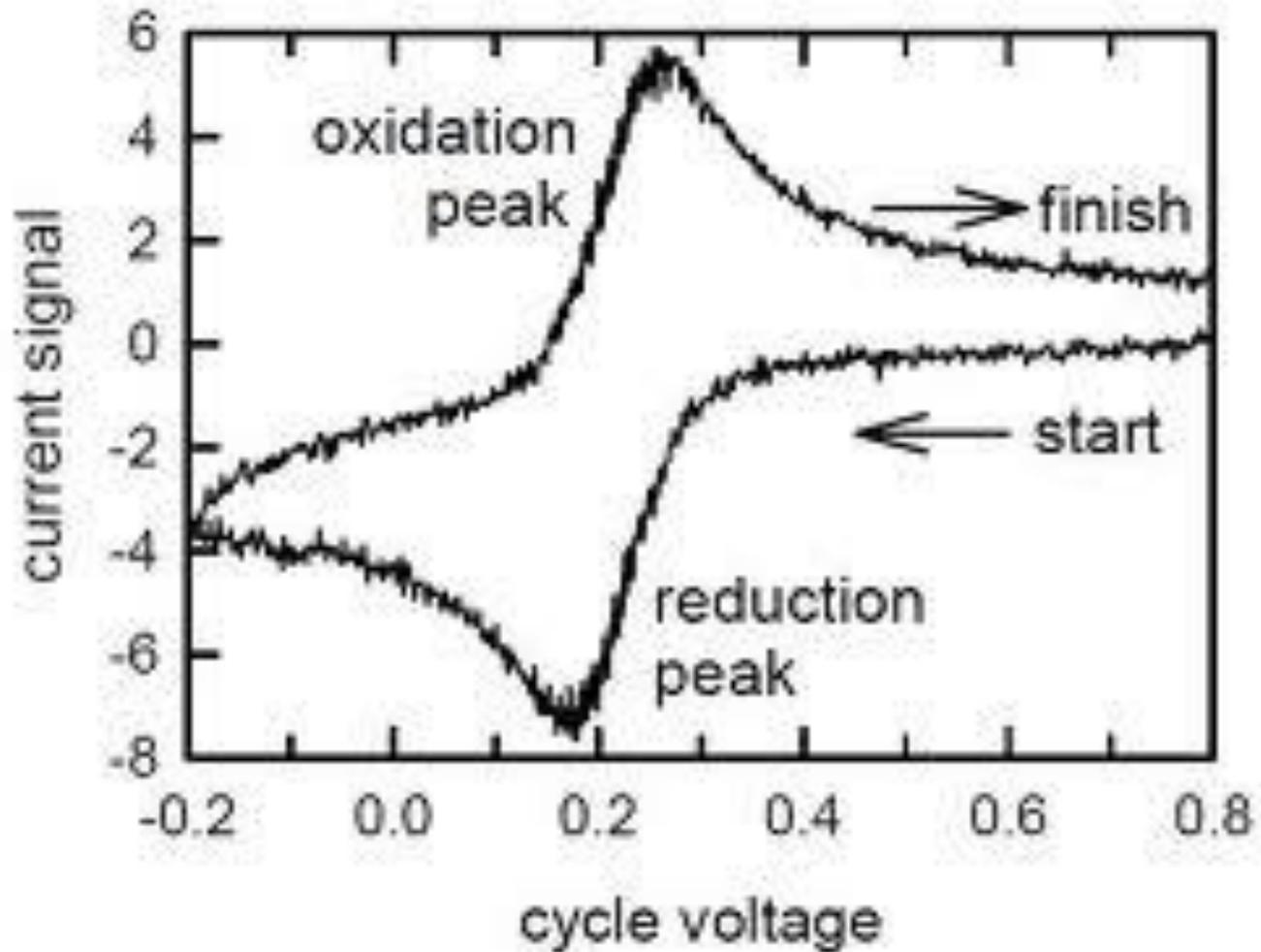
- Digunakan untuk mempelajari reaksi khususnya reaksi elektrokimia seperti reaksi redoks, reaksi kompleksasi dll.
- Prinsip dasarnya adalah melihat hubungan antara potensial yang diberikan dan arus yang terukur.
- Karena sistem ini melibatkan reaksi redoks di anoda dan katoda maka peristiwa reaksi di kedua elektroda tersebut dimonitor besarnya arus yang timbul.

Lanjutan...

- Pengukuran arus listrik dilakukan dengan rentang potensial awal dan akhir yang sama.
- Potensial awal diberikan pada awal tidak terjadi reaksi elektrokimia pada permukaan elektroda.
- Potensial kemudian dialurkan secara linier dengan laju tertentu menuju suatu nilai potensial ketika senyawa aktif mengalami reaksi reduksi.



Contoh beberapa voltamogram



Hal-hal yang perlu diperhatikan pada penerapan VPK secara umum:

1. Kebersihan berbagai alat gelas yang dipakai.

Sebelum digunakan, alat-alat gelas harus direndam dalam asam nitrat p.a 6 M selama semalam, kemudian dicuci dengan aqua demineralisata.

Akan lebih baik jika menggunakan alat-alat dari bahan polipropilen atau PTFE karena dapat mengurangi penyerapan analit pada dinding wadah (dinding dari gelas dapat menyerap analit)

Lanjutan...

2. Pereaksi yang digunakan pada VPK harus mempunyai derajat kemurnian yang sangat tinggi (Aristar, Ultrex atau suprapure).

Larutan standar yang disimpan harus pekat, tidak kurang dari 10^{-3} M, sedangkan larutan standar untuk pengukuran (dengan konsentrasi yang lebih kecil) harus selalu dibuat baru setiap hari.

Lanjutan...

3. Kalibrasi lebih baik dilakukan dengan metode standar adisi.
4. Air yang dipakai biasanya adalah aqua tridest

Prosedur Kerja Metode VPK:

1. Larutan yang akan diukur dimasukkan ke dalam sel voltametri yang telah disiapkan. Larutan terdiri dari larutan sampel atau larutan standar dengan elektrolit pendukung yang jenis maupun konsentrasinya sama. Alat dirangkai dan dalam keadaan tertutup.

Lanjutan...

2. Memasukkan elektroda ke dalam larutan
3. Dilakukan proses deaerasi dengan proses pengadukan. Proses ini dapat dikerjakan dengan mengalirkan gas nitrogen atau gas inert yang lain. Proses ini dilakukan selama 2 -10 menit.
4. Mempersiapkan tetesan merkuri (untuk HMDE) atau lapisan merkuri (untuk TFME)

Lanjutan...

5. Melakukan proses deposisi dengan pengadukan, dengan potensial tetap yang harganya tertentu (dapat berharga positif atau negatif, tergantung pada macam VPK yang dilakukan)

Konsentrasi yang terdeposisi pada elektroda tergantung pada kecepatan pengadukan, waktu deposisi, konsentrasi analit dalam larutan dan luas permukaan elektroda. Secara umum, waktu deposisi yang digunakan tergantung pada konsentrasinya.

Waktu 30-300 detik cukup untuk mengadakan deposisi analit dalam suatu larutan dengan konsentrasi 1-50 ppb.

6. Equilibrium (tanpa pengadukan)

Memerlukan waktu kurang lebih 30 detik.

Bertujuan untuk menurunkan arus konveksi dan juga untuk menstabilkan deposit yang terjadi.

7. Proses stripping.

Dilakukan tanpa pengadukan dengan penambahan potensial ke arah yang lebih negatif/positif (tergantung VPK yang dipakai).

Pada proses ini dilakukan dengan laju tertentu.

8. Perekaman data berupa kurva arusVs potensial yang disebut voltamogram

Instrumentasi Voltametri

