

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Pencemaran Pb

Timbal (Pb) merupakan salah satu logam yang sangat beracun bagi tubuh manusia. Keberadaan logam ini dalam tubuh manusia belum diketahui manfaatnya. Akibat keracunan Pb antara lain adalah kelumpuhan, anemia dan kerusakan pada otak.⁽¹⁾

Ada beberapa sumber pencemaran Pb pada lingkungan. Antara lain berasal dari penggunaan TEL (Tetra ethyl lead) untuk meningkatkan nilai oktan bensin, penggunaan cat dasar Pb pada industri cat dan penggunaan Pb sebagai elektroda pada industri baterai. Penggunaan Pb untuk produk-produk logam seperti amunisi, pelapis kabel, pipa dan solder merupakan sumber pencemaran Pb juga.⁽⁴⁾

Pada Peraturan Menteri Kesehatan RI No. 416/MENKES/PER/IX/1990 tentang syarat-syarat dan pengawasan kualitas air disebutkan bahwa kadar maksimum Pb yang diperkenankan ada dalam air bersih adalah 0,05 mg/L. Berdasarkan Surat Keputusan Menteri Negara KLH No. KEP-03/MENKLH/II/1991 mengenai baku mutu limbah cair disebutkan bahwa kadar maksimum Pb yang diperkenankan ada dalam limbah cair untuk golongan baku mutu limbah cair I, II, III dan IV berturut-turut adalah 0,03; 0,1; 1 dan 2 mg/L.⁽⁵⁾

2.2 Metode Polarografi DP

Polarografi merupakan salah satu bidang dalam voltametri, yaitu yang menggunakan elektroda kerja berupa merkuri tetes yang dikenal sebagai DME (Dropping Mercury Electrode). Prinsip dasar polarografi adalah terjadinya reaksi akibat pemberian voltase pada sistim selnya. Teknik metode polarografi yang paling luas digunakan pada saat ini adalah polarografi DP (Differential Pulse).⁽⁶⁾ Teknik ini merupakan perbaikan dari teknik polarografi sebelumnya yaitu teknik polarografi DC (Direct Current).

2.2.1 Sistim sel polarografi DP

Sel polarograf DP merupakan suatu bejana yang berisi larutan cuplikan dilengkapi elektroda-elektroda dan kapiler untuk mengalirkan gas inert pengusir oksigen. Ada tiga elektroda dalam sel polarograf DP :

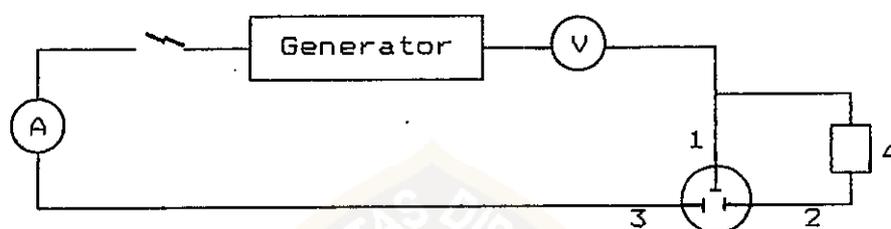
1. Elektroda kerja yaitu tetes merkuri (DME).
2. Elektroda pembanding yaitu Ag/AgCl.
3. Elektroda pembantu yaitu kawat platina.

Pada permukaan tetes merkuri sebagai elektroda kerja, terjadi proses oksidasi reduksi. Setiap perubahan potensial pada permukaan elektroda selama reaksi berlangsung serta arus yang ditimbulkan dicatat oleh recorder sehingga terbentuk polarogram. Elektroda pembanding berfungsi memberikan potensial tertentu ke dalam elektroda kerja, sehingga potensial elektroda kerja

dapat diamati. Elektroda pembantu berfungsi melewatkan arus dari sel ke detektor.

DME biasa digunakan sebagai katoda, karena proses yang terjadi pada DME adalah proses reduksi, yaitu reduksi dari spesies elektroaktif yang dianalisa.

Bagan sistim elektroda pada polarografi DP, yang terdiri dari tiga elektroda adalah sebagai berikut :⁽²⁾



Gambar II.1. Skema sistim elektroda.

Keterangan :

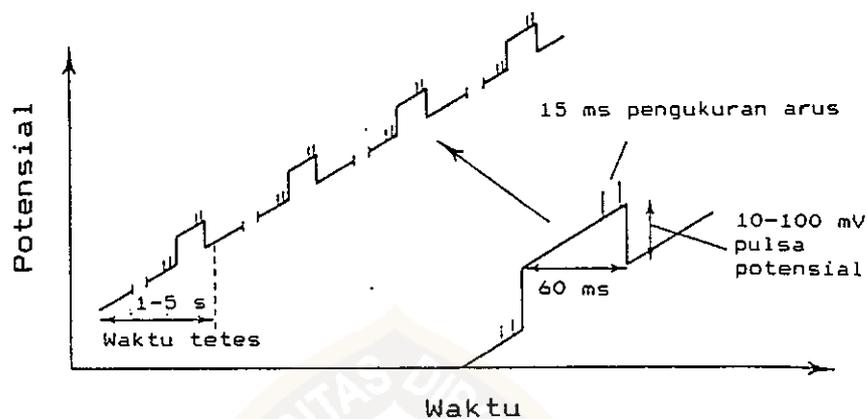
1 adalah elektroda kerja (DME), 2 elektroda pembanding (Ag/AgCl), 3 elektroda pembantu (kawat Pt), 4 voltmeter impedensi tinggi, A amperemeter, V voltmeter.

2.2.2 Teknik polarografi DP

Polarogram dihasilkan dari grafik voltase-arus. Potensial digeser ke arah yang lebih negatif (DME makin negatif relatif terhadap Ag/AgCl) secara otomatis, arus yang dihasilkan oleh setiap pergeseran voltase direkam oleh rekorder.

Potensial yang diberikan mempunyai pulsa potensial dengan amplitudo tetap sekitar 10 - 100 mV. Arus diukur

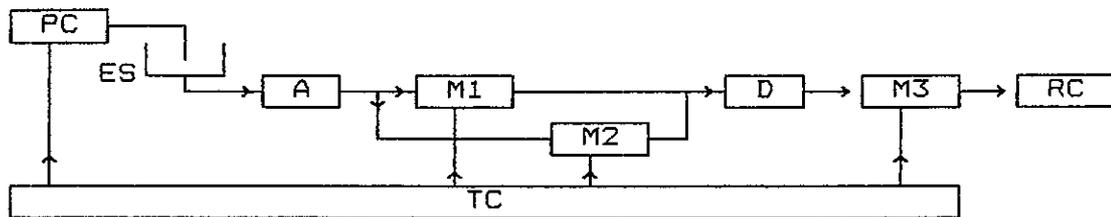
pada dua interval, masing-masing selama 15 ms. Arus pertama diukur sebelum pulsa potensial (mendekati awal pulsa potensial), sedangkan arus kedua diukur pada pulsa potensial (mendekati akhir pulsa potensial).



Grafik.II.1. Gambaran pulsa potensial dan waktu pengukuran arus dalam polarografi DP.

Sinyal arus terakhir yang ditunjukkan adalah perbedaan dari dua nilai arus tersebut.⁽²⁾ Skema pengukuran arus ditunjukkan pada gambar II.2.⁽⁷⁾

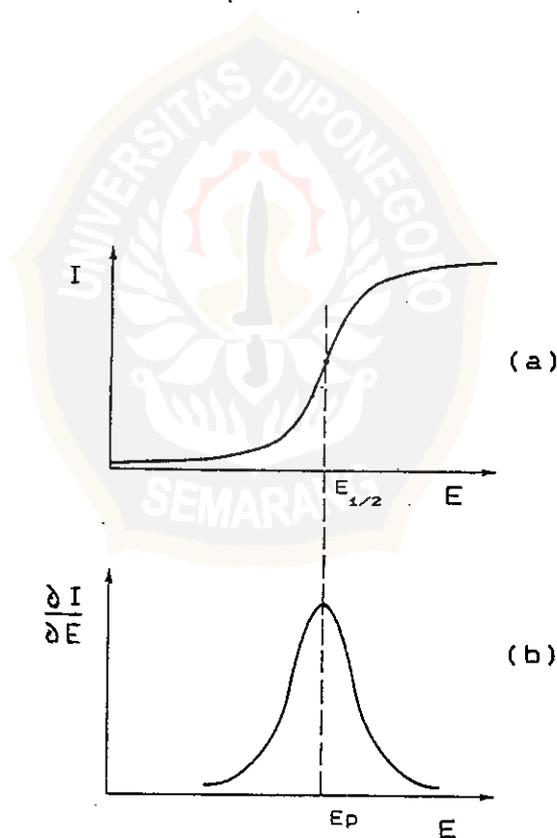
Perbedaan dalam arus ini akan terjadi paling besar pada bagian kemiringan yang curam dari gelombang polarografi DC, yaitu di sekitar potensial setengah gelombang ($E_{1/2}$). Pada harga potensial sekitar $E_{1/2}$ tersebut, perubahan kecil dalam potensial mengakibatkan perubahan besar dalam arus.⁽²⁾ Perbandingan polarogram yang dihasilkan rekorder antara polarografi DP dan DC ditunjukkan pada grafik II.2.⁽⁸⁾



Gambar II.2. Skema pengukuran arus dalam polarografi DP.

Keterangan :

PC adalah sirkuit polarisasi, ES sistem elektroda, A amplifier, M1 dan M2 sirkuit memori, M3 memori analog, D sirkuit arus diferensial dari pengukuran arus di dua tempat, RC recorder, TC sirkuit waktu pengontrolan proses.



Grafik II.2. Perbandingan polarogram polarografi (a) DC, (b) DP.

2.2.3 Hubungan arus terukur dengan pulsa potensial (ΔE) dalam polarografi DP

Persamaan arus difusi pada suatu elektroda dalam polarografi menggunakan pulsa potensial oleh Cottrell dinyatakan sebagai berikut :

$$I_d = n F A \left[\frac{D}{\pi t_p} \right]^{1/2} C \quad (1)$$

dengan I_d adalah arus difusi (μA), n jumlah elektron yang berpindah, F tetapan Faraday (96484,6 C/mol), A luas permukaan elektroda (cm^2), D koefisien difusi (cm^2/s), t_p waktu penggunaan pulsa potensial (s) dan C konsentrasi spesies elektroaktif (mmol/L).

Pada polarografi DC persamaan yang menghubungkan arus terukur dengan potensial terpasang dinyatakan sebagai berikut :

$$I = I_d \frac{1}{1 + \exp(E - E_{1/2}) \frac{nF}{RT}} \quad (2)$$

dengan I adalah arus terukur (μA), E potensial terpasang (V), $E_{1/2}$ potensial setengah gelombang (V), R tetapan gas ($8,314 J K^{-1} mol^{-1}$) dan T temperatur absolut (K).

Dalam polarografi DP, kurva $I = f(E)$, atau lebih tepatnya $\Delta I = f(E)$, sebagai diferensial arus yang diukur pada dua nilai potensial, diperoleh dengan cara menurunkan persamaan (2) terhadap E dan bila $P = \exp(E - E_{1/2}) (nF/RT)$ akan diperoleh :

$$\Delta I = \frac{nF}{RT} I_d \Delta E \frac{P}{(1+P)^2} \quad (3)$$

dengan ΔE adalah pulsa potensial. Substitusi I_d ke persamaan (3) menghasilkan persamaan (4) :

$$\Delta I = \frac{n^2 F^2}{RT} A C \Delta E \left[\frac{D}{\pi t p} \right]^{1/2} \frac{P}{(1+P)^2} \quad (4)$$

Pada $P = 1$ maka ΔI merupakan ΔI maksimum.

$$\Delta I_{\max} = \frac{n^2 F^2}{4RT} A C \Delta E \left[\frac{D}{\pi t p} \right]^{1/2} \quad (5)$$

Pada polarogram yang dihasilkan ΔI_{\max} terletak pada puncak polarogram, sehingga ΔI_{\max} biasa disebut sebagai Arus puncak (I_p). Berdasarkan percobaan, persamaan (6) berlaku hanya untuk penggunaan pulsa potensial kecil, yaitu sampai 50 mV. Penggunaan pulsa potensial yang lebih besar dari 50 mV persamaan yang digunakan adalah :

$$I_p = n F A C \left[\frac{D}{\pi t p} \right]^{1/2} \left(\frac{\sigma-1}{\sigma+1} \right) \quad (6)$$

dengan $\sigma = \exp(\Delta E/2)(nF/RT)$.

Rasio $(\sigma-1)/(\sigma+1)$ dipertimbangkan sebagai fraksi pada ketinggian puncak polarogram. Nilai dari fraksi ini diperoleh dengan membuat variasi jumlah elektron yang bereaksi, ditunjukkan pada tabel II.1. Pertambahan ΔE akan menambah tingginya arus puncak yang dihasilkan.^(?)

Tabel II.1. Variasi pulsa potensial (ΔE) dan n terhadap rasio $(\sigma-1)/(\sigma+1)$.

ΔE (mV)	$(\sigma-1)/(\sigma+1)$		
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
10	0,097	0,193	0,285
50	0,453	0,750	0,899
100	0,750	0,960	0,995
150	0,899	0,995	
200	0,960		

2.2.4 Analisa kualitatif dan kuantitatif

Metode polarografi DP dapat digunakan untuk keperluan analisa, baik kualitatif maupun kuantitatif. Berbagai spesies elektroaktif dapat dianalisa dengan metode ini. Hal ini dikarenakan tingginya overvoltase pembentukan hidrogen pada merkuri, yaitu sekitar $-1,8$ V (dalam suasana asam) dan $-2,3$ V (dalam suasana basa) relatif terhadap SCE (Saturated Calomel Electrode), sedangkan pada voltase sampai -2 V berbagai spesies elektroaktif sudah dapat tereduksi.⁽⁹⁾

2.2.4.1 Analisa kualitatif

Analisa kualitatif dengan metode polarografi DP didasarkan pada potensial puncak (E_p), yaitu harga potensial pada saat harga arus maksimal (I_p). Harga E_p

bersifat spesifik untuk masing-masing spesies elektroaktif. Namun demikian analisa kualitatif dengan metode ini ada keterbatasannya. Permasalahannya adalah pada penggunaan elektrolit pendukung yang sama, harga E_p dari beberapa spesies elektroaktif ada yang berdekatan. Untuk mengatasi hal ini, analisa dilakukan dengan menggunakan elektrolit pendukung yang lain. Cara lain adalah dengan adisi standar.

Untuk senyawa campuran, dapat dilakukan resolusi, yaitu pemisahan polarogram. Syaratnya adalah E_p harus cukup jauh terpisah. Pemisahan polarogram akan lebih baik pada penggunaan pulsa potensial kecil yaitu pada pulsa potensial 5 atau 10 mV.⁽¹⁰⁾

2.2.4.2 Analisa kuantitatif

Untuk analisa kuantitatif, dasar analisa yang digunakan adalah persamaan (6). Dapat diamati bahwa arus puncak (I_p) sebanding dengan konsentrasi spesies elektroaktif yang dianalisa. Ada dua cara analisa kuantitatif dalam polarografi DP yaitu :⁽²⁾

1. Metode grafik kalibrasi standar.

Untuk menentukan konsentrasi spesies elektroaktif dalam larutan yang komposisinya sudah diketahui.

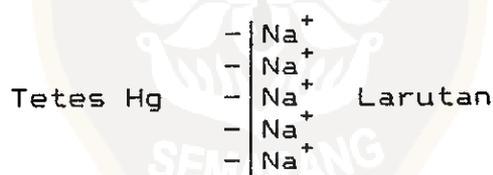
2. Metode adisi standar.

Untuk menentukan konsentrasi spesies elektroaktif dalam larutan yang komposisinya tidak diketahui.

2.3 Analisa Pb^{2+} Dengan Elektrolit Pendukung NaOH

Polarogram dari Pb^{2+} dapat dibentuk dengan menggunakan elektrolit pendukung NaOH. Proses pembentukan polarogram yang merupakan kurva voltase-arus adalah sebagai berikut :

Apabila DME yang tercelup dalam larutan yang terdiri dari NaOH (elektrolit pendukung) dan Pb^{2+} (spesies elektroaktif) diberi potensial lebih negatif dari elektroda pembanding, maka ion-ion Pb^{2+} akan tereduksi menjadi logam. Prosesnya adalah ion-ion Na^+ dan Pb^{2+} mulai bergerak menuju ke permukaan DME, sedangkan ion-ion negatifnya bergerak ke arah sebaliknya. Karena ion-ion Na^+ tidak mudah tereduksi maka ion-ion tersebut membentuk lapisan ion di sekitar DME yang dikenal sebagai lapisan rangkap listrik.

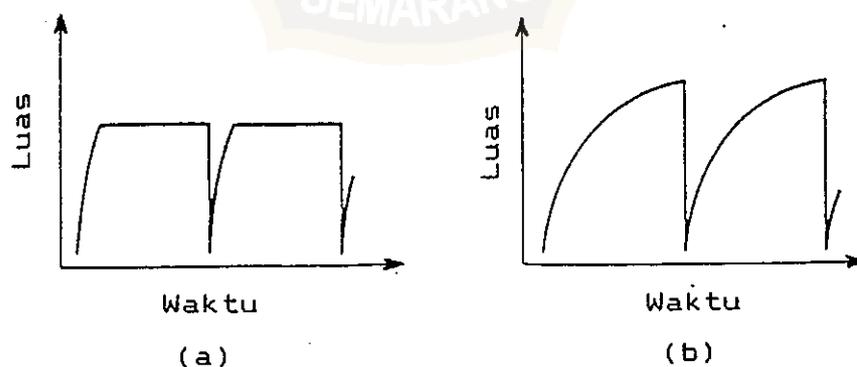


Gambar II.3. Lapisan rangkap listrik.

Ion-ion Pb^{2+} lebih mudah tereduksi dan berusaha untuk pindah menuju permukaan DME, tetapi karena DME sudah tertutup oleh awan ion-ion Na^+ , maka ion-ion Pb^{2+} tidak bergerak dengan cara migrasi, melainkan dengan cara difusi. Karena proses difusi inilah yang menyebabkan timbulnya polarogram dalam polarografi. (9)

2.4 Elektroda Kerja SMDE

Penemuan penting dalam instrumen polarografi diumumkan pada tahun 1979 oleh Princeton Applied Research Corporation. Perusahaan ini memperkenalkan suatu rakitan elektroda merkuri tetes yang dikenal sebagai SMDE (Static Mercury Drop Elektrode). Aliran merkuri dapat diatur secara elektronik. Merkuri dibiarkan mengalir dalam waktu yang singkat misalnya 100 ms kemudian tetesan dijaga pada ukuran yang konstan menggantung pada ujung kapiler sebelum jatuh menetes. Pada DME, merkuri menetes secara kontinyu sesuai waktu tetesnya. Keuntungan SMDE ini adalah pengukuran arus dapat dilakukan pada suatu tetesan merkuri dengan permukaan yang konstan, sehingga menambah sensitifitas pada penentuan spesies elektroaktif.⁽⁶⁾ Grafik II.3 menunjukkan perbandingan luas elektroda SMDE dan DME sebagai fungsi waktu.⁽⁸⁾



Grafik II.3. Luas elektroda tetes merkuri sebagai fungsi waktu (a) SMDE (b) DME.