

STUDI ELEKTROKIMIA PENGARUH FILM BISMUT DALAM PENENTUAN ARSENİK

Maya Sari¹, Jiye Jin²

¹Jurusan Tarbiyah STAIN Batusangkar, Jl Sudirman No. 137 Kubu Rajo Lima Kaum
Batusangkar, 27213. Email: mayasari_1985@yahoo.com

²Shinshu University Matsumoto Nagano Japan

ABSTRACT

The research objective was to determine arsenic by anodic stripping technique of differential pulse voltammetry to see the effect of the arsenic bismuth films with the potential scan direction opposite to the research that has been done by Nagaosa, et al though there are no reports on the mechanism chemical reaction between arsenic clear with movies bismuth until now. The purpose of this research is to study the effect of bismuth films in the determination of arsenic. In this study, the addition of bismuth ions with a concentration of 200 ppb. Voltammograms can be seen from quite a significant difference between the peak current generated by As (III) films coated with a non-bismuth bismuth films. Visible peak current of As (III) is higher if the addition of bismuth films. This proves the statement Nagaosa, et al who stated that there are mixed effects of bismuth in the determination of As (III) although the mechanism remains unclear.

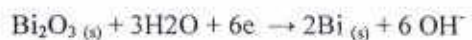
Keyword: film bismuth, arsenic, differential pulse, anodic, stripping voltammetry

PENDAHULUAN

Beberapa tahun yang lalu, merkuri sudah digunakan sebagai film dalam analisa elektrokimia, Tapi tingkat toksisitas merkuri yang cukup tinggi menyebabkan merkuri sudah jarang digunakan sebagai film. Akhir-akhir ini, bismut dipilih sebagai substansi untuk pembuatan film. Bismut biasanya diplating pada substrat yang sama dengan merkuri. Beberapa substrat yang sudah digunakan diantaranya, *glassy carbon*, *carbon paste*, *wax-impregnated graphite*, *pencil lead*, dan *screen printed carbon ink*.

Ada tiga jenis metoda peng-coatingan bismut ke permukaan substrat. Pertama, *Pre-plating / ex situ plating*, yaitu elektroplating ion film bismut sebelum elektroda ditransfer ke dalam sampel larutan yang akan dianalisis. Kedua, *In situ plating*, yaitu ion Bi langsung dimasukkan kedalam larutan sampel kemudian film bismut didepositkan pada permukaan elektroda selama analisis sampel. Syarat dari metoda *in-situ plating* yaitu konsentrasi Bi(III) harus sepuluh kali lebih besar dari konsentrasi analit yang akan ditentukan. Hal ini bertujuan untuk mencegah efek penjeñuan. Metoda *in*

situ plating merupakan metoda yang sederhana dan cepat dalam pengerjaannya. Ketiga, metoda plating yang berdasarkan pada modifikasi sebagian besar elektroda dengan *precursor* bismut contohnya; senyawa Bi(III) seperti Bi₂O₃. Pada potensial sekitar -1,0 V Bi₂O₃ direduksi menjadi logam bismut yang membentuk sebuah *deposit* di atas permukaan elektroda berdasarkan reaksi di bawah ini;



Metoda yang ketiga ini biasanya digunakan pada elektroda *carbon paste*. Morphology dari pengcoatingan bismut telah dipelajari dengan SEM. Hasil SEM tersebut menunjukkan pada permukaan *glassy carbon*, film bismut terdiri dari struktur tiga dimensi yang porous. Hal ini membuktikan bahwa efek tebal atau tipisnya film bismuth akan mempengaruhi ketinggian dan ketajaman data voltamogram pada analisis anodic stripping (A. Economou., 2005).

Penentuan arsenik dengan elektroda *glassy carbon* yang dimodifikasi dengan film bismut menggunakan teknik *differential pulse cathodic stripping voltammetry* sudah dilaporkan

kan oleh Nagaosa *et al.* (2007). Pada penelitian ini dilakukan penentuan arsenik dengan teknik *differential pulse anodic stripping voltammetry* untuk melihat pengaruh film bismut terhadap arsenik dengan arah scan potensial yang berlawanan terhadap penelitian yang sudah dilakukan oleh Nagaosa, *et al* meskipun belum ada laporan tentang mekanisme reaksi kimia yang jelas antara arsenik dengan film bismut sampai sekarang. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mempelajari pengaruh film bismut dalam penentuan arsenik.

METODE PENELITIAN

Penelitian ini dilaksanakan pada bulan September 2009 sampai bulan Februari 2010 di Laboratorium Elektrokimia, Jurusan kimia, Shinshu University, Matsumoto. Alat yang digunakan adalah Electrochemical analyzer, merk CH 1232, Sel voltametri, terdiri dari : gelas vial berukuran 10 ml, Elektroda referensi: *Silver/ Silver Chloride electrode*, Elektroda pembantu : Logam platina, Elektroda kerja : elektroda Glassy carbon. Magnetik stirrer dan stirrer, digunakan selama tahap deposisi, merk Shimadzu. pH meter. Berbagai peralatan gelas lainnya.

Bahan yang digunakan adalah Larutan standar Bi(III) , Larutan ion logam As 1000 mg/L, Larutan Buffer asetat, Larutan Buffer Pospat ,Larutan HCl.

Pengukuran bismut dengan elektroda karbon isi pensil

Pengukuran dilakukan dalam sel elektrokimia yang berisi larutan bufer asetat 0,1 M dan larutan bismut 1,0 mM dengan teknik *differential pulse anodic stripping voltammetry*. Potensial deposisi dan waktu deposisi adalah 1,0 V vs Ag/AgCl dan 200 detik.

Penentuan efek variasi ketebalan lapisan film bismut

Pengukuran dan penentuan dilakukan dalam sel elektrokimia yang berisi larutan bufer asetat 0,1 M, larutan arsenik 10 ppb dan larutan bismut dengan variasi konsentrasi 0,5 ppb hingga 2,5 ppm. Teknik *differential pulse anodic stripping voltammetry* digunakan untuk pengukuran elektrokimia yang potensial deposisinya -1,0 V vs Ag/AgCl dan waktu deposisinya 200 detik.

Elektroplating film bismut untuk penentuan arsenik

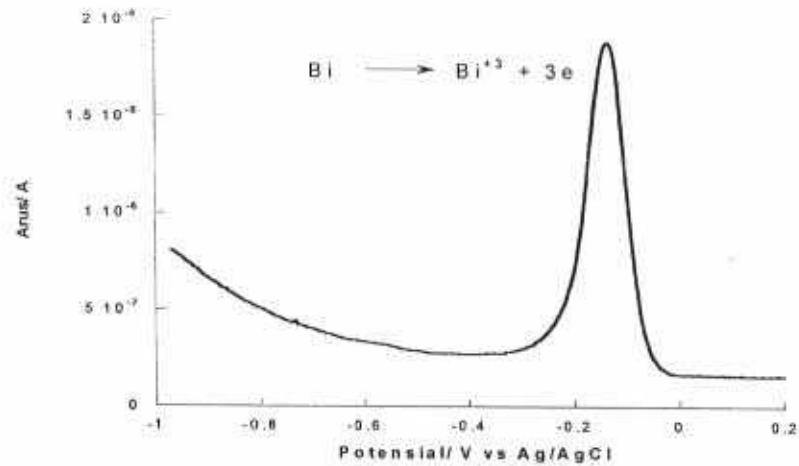
Dalam penelitian ini film Bismuth disiapkan dengan teknik *in situ plating*. *In situ plating* dilakukan dengan menambahkan larutan logam dengan Bi(III) kemudian secara simultan ion Bi dan As didepositkan pada permukaan elektroda.

Pengukuran elektrokimia dan penentuan elektrokimia dilakukan didalam larutan yang berisi buffer asetat 0.1 M, larutan arsenik dengan variasi konsentrasi 1 ppb – 10 ppb dan larutan bismut 200 ppb. As(III) direduksi pada potensial -1,0 V yang di stirrer selama 200 detik. Setelah Quiet time selama 10 detik, potensial elektroda di scan dari -1,0 V hingga 0,4 V. Teknik *Differential Pulse* akan disajikan dalam voltamogram

HASIL DAN PEMBAHASAN

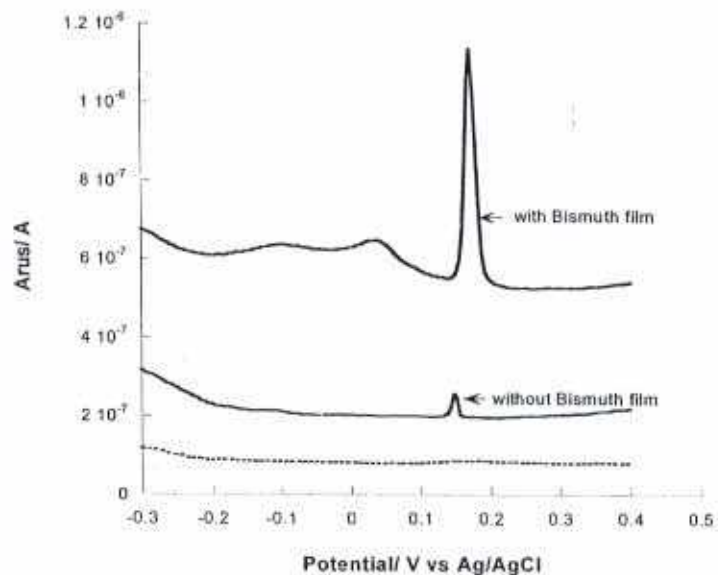
Penentuan arus puncak bismut dengan elektroda karbon pencil lead

Voltamogram pada Gambar 1 merupakan pengukuran terhadap sel elektrokimia yang berisi larutan Bi(NO₃)₃.5 H₂O. Pengukuran tersebut menunjukkan arus puncak oksidasi dari ion bismut berada pada potensial disekitar -0,1960 V vs Ag/AgCl.



Gambar 1 *Differential Pulse Anodic Stripping Voltamogram* Pengukuran Sel Elektrokimia yang Berisi Ion Bi(III) dengan Konsentrasi 1mm dan 0,1 M Buffer Asetat. Potensial Deposisi adalah -1,0 V dan Waktu Deposisi adalah 200 Detik

Elektroplating Film Bismut untuk Penentuan As(III)



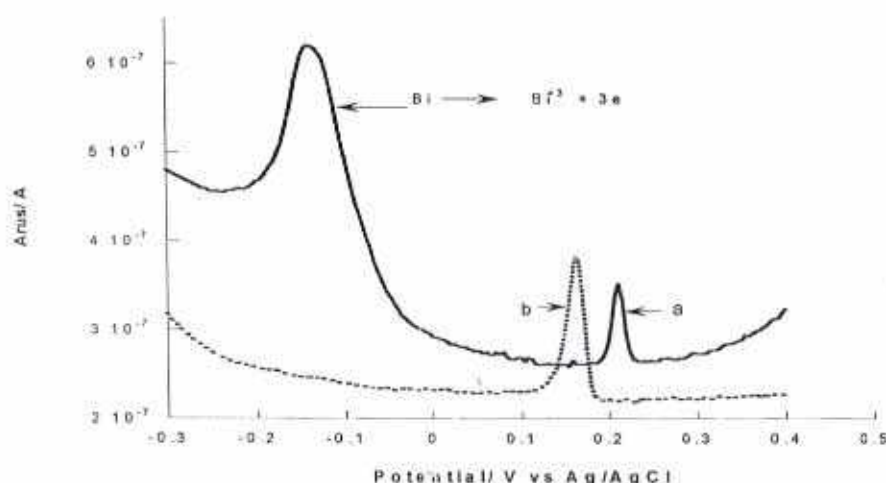
Gambar 2 *Differential Pulse Anodic Stripping Voltamogram* Pengukuran Sel Elektrokimia yang Berisi Ion Bi(III) dengan Konsentrasi 200 Ppb, As(III) 10 Ppb dan 0,1 M Buffer Asetat. Deposisi Potensial adalah -1,0 V dan Waktu Deposisi adalah 200 Detik

Elektroplating film bismut dilakukan dengan cara *in situ plating* yaitu memasukkan ion bismut langsung kedalam sel elektrokimia berisi analit yang akan diukur. Aturan umum dari *in situ plating* film bismut adalah konsentrasi dari ion bismut minimal 10 kali lebih besar dari konsentrasi analit yang akan diukur. Hal ini untuk mencegah efek kejenuhan (A. Economou, et al., 2005).

Oleh karena itulah, didalam penelitian ini dilakukan penambahan ion bismut dengan

konsentrasi 200 ppb. Dari voltamogram pada Gambar 2 dapat dilihat perbedaan yang cukup *significant* antara arus puncak yang dihasilkan oleh As(III) dilapisi film bismut dengan tanpa film bismut. Terlihat arus puncak As(III) lebih tinggi jika dilakukan penambahan film bismut. Hal ini membuktikan pernyataan Nagaosa, et al yang menyatakan bahwa ada efek campuran bismut dalam penentuan As(III) meskipun mekanisme reaksi masih belum jelas.

Variasi Ketebalan Lapisan Film Bismut



Gambar 3 Perbandingan Voltamogram As(III) Pada Dua Sel Elektrokimia dengan Kondisi yang Berbeda: A) Terdiri Dari; Bi(III) 2 Ppm, As(III) 10 Ppb, B) Terdiri Dari 200 Ppb Bi(III), As(III) 10 Ppb. Kondisi: 0.1 M Buffer Asetat (Ph 4.5); Potensial Deposisi: -1.0 V; Waktu Deposisi: 200 Detik

Posisi(a) merupakan arus puncak stripping dari As(III) dengan film tebal bismut sedangkan posisi(b) merupakan arus puncak stripping As(III) dengan film tipis bismut. Dikatakan film tebal bismut karena pada penelitian digunakan ion bismut dengan konsentrasi yang besar yaitu 2 ppm sedangkan pada film tipis bismut digunakan ion bismut dengan konsentrasi hanya 200 ppb.

Pada voltamogram terlihat beberapa hal yang sangat menarik untuk dipelajari. Penentuan As(III) pada posisi(a) dilakukan dengan cara mendeposisikan terlebih dahulu ion bismut

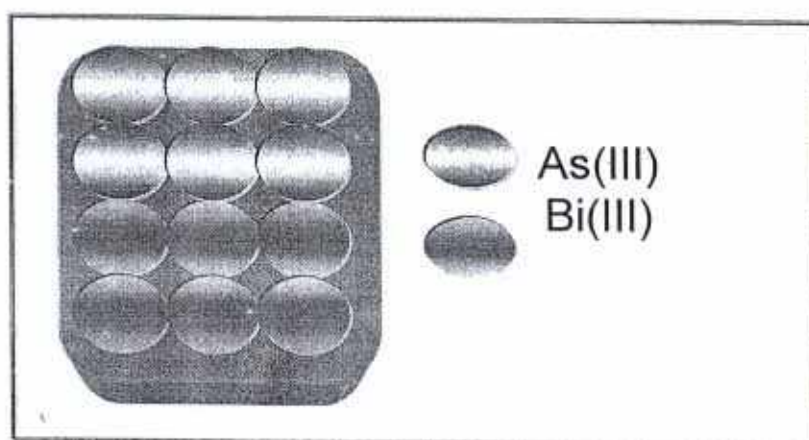
hingga terbentuk arus puncak. Voltamogram mendeteksi arus puncak stripping dari ion bismut dengan konsentrasi 2 ppm pada potensial -0,1960 V vs Ag/AgCl. Nilai potensial ini sama dengan nilai potensial arus puncak stripping ion bismut pada gambar 3. Analit berupa ion As(III) ditambahkan setelah terbentuk film bismut diatas permukaan elektroda yang dibuktikan oleh terdeteksinya arus puncak bismut. Proses deposisi untuk analit dilanjutkan kembali yang dilanjutkan dengan proses stripping. Scanning potensial memperlihatkan arus

puncak stripping dari ion As(III) berada pada potensial 0,2120 V vs Ag/AgCl.

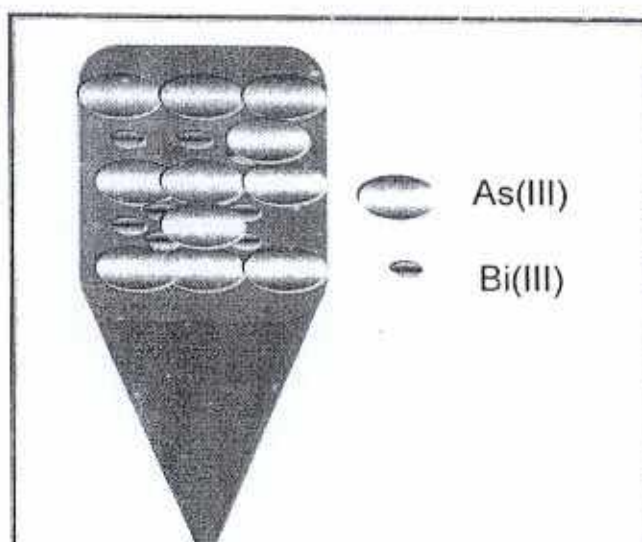
Voltamogram penentuan As(III) pada posisi(b) hanya mendeteksi satu arus puncak stripping dengan potensial 0,1720 V vs Ag/AgCl. Penelitian dilakukan dengan mendeposisikan bersama-sama Bi(III) 200 ppb dengan As(III) 10 ppb. Sayangnya, belum ditemukan referensi yang dapat menjelaskan tentang fenomena ini. Tapi beberapa ilustrasi berikut diharapkan dapat digunakan sebagai pendekatan untuk menjawab fenomena ini.

Analisa dengan Meninjau Sebaran Masing-Masing Ion di Permukaan Elektroda

Gambar 4 menerangkan bahwa pada film tebal bismut akan terbentuk dua fasa di permukaan elektroda sehingga masing-masing ion dapat dideteksi oleh voltamogram. Gambar 5 menerangkan bahwa pada lapisan tipis film bismut, ion As(III) akan mendominasi permukaan elektroda menyebabkan ion bismut akan tertutupi oleh ion As(III) sehingga hanya satu puncak As(III) yang dideteksi oleh voltamogram.

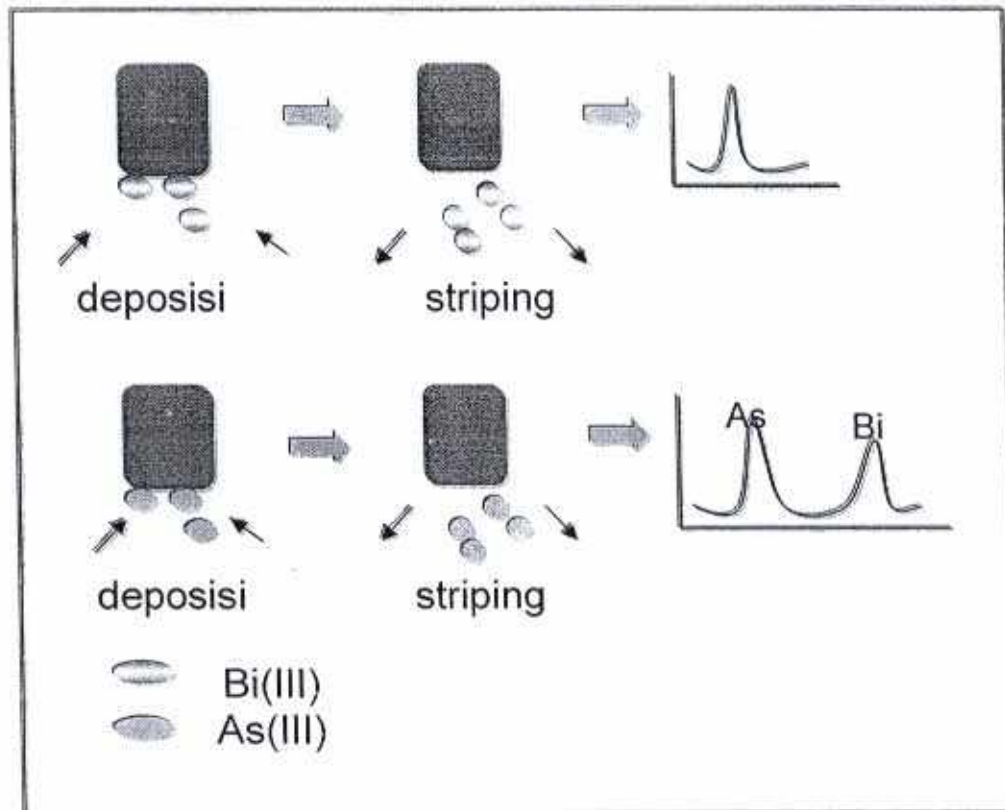


Gambar 4 Ilustrasi penyebaran ion As(III) pada posisi(a)



Gambar 5 Ilustrasi Penyebaran Ion As(III) pada Posisi (B)

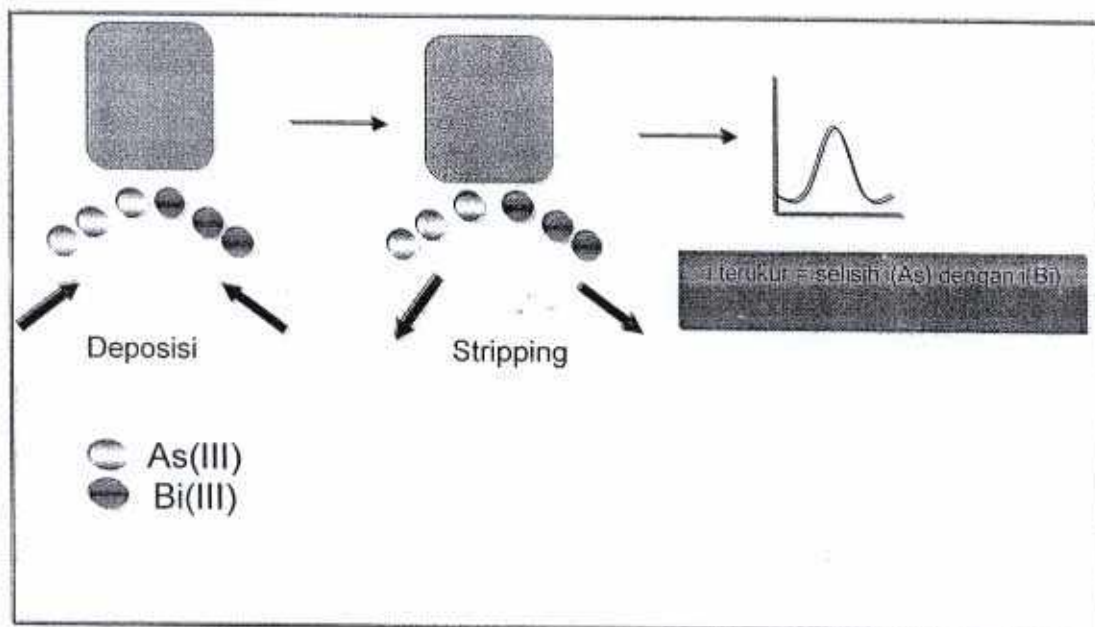
Analisa dengan Meninjau Proses Deposisi



Gambar 6 Ilustrasi Pengaruh Proses Deposisi pada Posisi (a)

Gambar 6 menerangkan bahwa ion Bi(III) dan As(III) dideposisi secara bergantian. Pada proses ini ketika ion Bi(III) dideposisi terlebih dahulu, maka voltamogram mendeteksi ion Bi(III) kemudian setelah dilakukan pen-deposisian untuk ion As(III) , voltamogram turut mendeteksi arus puncak nya sehingga terdeteksi dua arus puncak pada voltamogram. Gambar 7 menggambarkan bahwa As(III) dan Bi(III) terjadi Co-deposisi, artinya pada proses de-posisi, kedua ion tersebut dideposisi secara

bersama-sama sehingga ketika dilakukan scan, diperoleh arus puncak tunggal yang merupakan selisih arus puncak ion As(III) dengan arus puncak Bi(III) . Analisa dengan meninjau sebaran ion dipermukaan elektroda dan analisa proses deposisi masing-masing ion masih belum bisa menjelaskan tentang mekanisme reaksi sebenarnya antara ion Bi(III) dan ion As(III) . Oleh karena itulah, dibutuhkan penelitian lebih lanjut tentang mekanisme reaksi tersebut.



Gambar 7 Ilustrasi pengaruh proses deposisi pada posisi (b)

KESIMPULAN

Pada penelitian ini dilakukan modifikasi elektroda karbon *pencil lead* dengan film bismut. Disarankan untuk peneliti selanjutnya agar dapat mengembangkan metoda ini. Salah satu upaya pengembangannya yaitu, pelapisan film bismut melalui proses stripping menggunakan bufer asetat. Analisa analit dilakukan setelah terbentuk film bismut yang sempurna

DAFTAR KEPUSTAKAAN

- Andrew OS, Craig EB and Richard GC. 2004. *Sonically Assisted Electroanalytical Detection of Ultratrace Arsenic*. J Anal Chem, 76, 505
- Andrew OS, Craig EB and Richard GC. 2005. *Electrochemical Determination of Arsenic (III) at a silver electrodes*. J Electroanal, 17, 1727.
- Abdollah S, Hussein M, Rahman H and Saied S. 2008. *Electrochemical Detection of Trace Amount of Arsenic (III) at a Glassy Carbon Electrode Modified Cobalt Oxide Nanoparticle*. J Sensors and actuators B, 129, 246.
- Bobrowski AK and Nowak JZ. 2005. *Applli-cation of a Bismuth Film Electrode to The Voltammetric Determination of Trace Iron Using a Fe(III)-TEA-BrO₃-Catalytic System*. J Anal. Bioanal Chem., 382, 1691.
- Economo A. 2005. *Bismuth-film electrodes: recent developments and potentialities for electroanalysis*. Trends in Analytical Chemistry, 24, 334.
- Bikash KJ and Raj CR. 2008. *Gold Nano-electrode Ensembles for The Simultaneous Electrochemical Detection of Ultratrace Arsenic, Mercury, and Copper*. J Anal Chem. 80, 4836.
- Instrumental Analysis: *Bunseki Kagaku Jikken Shidousha*. 2009, Shinshu University. 18-20.
- Demetriades D, Economou A, andn Vulgaropoulos A. 2004. *A Study of Pencil-Lead Bismuth Film Electrodes for The Determination of Trace Metals by Anodic Stripping Voltammetry*. J Anal Chim. Acta, 519, 167.
- Emily AH, Bozidar O Samo BH and Malcom RS. 2005. *Bismuth Film Microelectrode For Direct Voltammetric Measurement of Trace Cobalt and Nickel in Some*

- Simulated and Real Body Fluid Samples.* J Anal Chim Acta, 57.
- Emily H, Samo BH, Lea M and Bozidar O. 2006. *Bismuth Film Electrode for Anodic Stripping Voltammetric Determination of Tin.* Anal Chim Acta.580. 244.
- Ehsan M, Sabahudin H, Yali L, Keith BM and John HTL. 2006. *Electrochemical Determination of Arsenite Using a Gold Nanoparticle Modified Glassy Carbon Electrode and Flow Analysis.* J Anal Chem., 78, 762.
- Kefala G, Economou A, Voulgaropoulos A and Sofoniou M. 2003. *A Study of Bismut Film Electrodes for The Detection of Trace Metals by Anodic Stripping Voltammetry and Their Application to The Determination of Pb and Zn in Tap Water and Human hair.* J Talanta., 61, 603.
- Gary DC. 2004. *Analytical Chemistry, sixth edition.* John Wiley and sons, inc. 446-452.
- Howard AS, William RH. 1989. *Chemical Instrumentation: A Systematic Approach.* A Wiley Interscience Publication.1070.
- JiYe J, Kimihiro K, Toyohide T and Tomoo M. 1998. *Square-wave Stripping Voltammetry with Thin Mercury-Film Ultramicroelectrodes.* J Anal Chem.,47, 349.
- Joseph W and Jianmin L. 2000. *Bismut Film Electrodes for Adsorptive Stripping Voltammetry of Trace Nickel.* J Electrochem.2, 390.
- Joseph W. 1985. *Stripping Analysis.* VHC Publisher.
- Lin L, Sompong T, Joseph W, Yuehe L, Omowunni AS and Suw YL. 2004. *Adsorptive Stripping Voltammetric Measurements of Trace Uranium at The bismuth Film Electrode.* J Anal.Chim.Acta. 535. 9
- Lin L, Nathan SL, Sompong T, Joseph W and Yuehe L. 2004. *Catalytic Adsorptive Stripping Determination of Trace Chromium (VI) at The Bismuth Film Electrode.* J Talanta., 65, 144.
- Long J and Yukio N. 2007. *Chatodic Stripping Voltammetric Determination of As(III) with In situ Plated Bismuth Film Electrode Using The Catalytic Hydrogen Wave.* J Anal Chim Acta.,593, 1.
- Lei X, Gregory GW and Richard GC. 2008. *Sensitive Electrochemical Detection of Arsenic (III) Using Gold Nanoparticle Modified Carbon Nanotubes Via Anodic Stripping Voltammetry.* J Anal Chim Acta., 620, 44.
- Mieczyslaw K, Aleksandra M and Malgorzata G. 2005. *Determination of a Sub-nanomolar Concentrations of Cobalt by Adsorptive Stripping Voltammetry at a Bismuth Film Electrode.* J Anal Bioanal Chem.382, 1678.
- Manolis M, Anastasios E and Anastasios V. 2004. *Simultaneous Determination of Nicel(II) and Cobalt (II) by Square Wave Adsorptive Stripping Voltammetry on a Rotating Disc Bismuth Film Electrode.* J Anal Chim Acta.519, 57.
- Hossain Md M, Islam Md M, Ferdousi S, Okajima T, Ohsaka T. 2008. *Anodic Stripping Voltammetry Detection of Arsenic (III) at Gold Nanoparticle Modified Glassy Carbon Electrodes Prepared by Electrodeposition in the Presence of Various Additive.* J Electro Anal 20, 2435.
- Paulo HCPT and Paulo JSB. 2008. *Influence of Pencil Lead Hardness on Voltammetric Response of Graphite Reinforcement Carbon Electrodes.* J Appl Electrochem.,38, 827.
- Rosemary F and Samuel PK. 2002. *Voltammetric Measurement of Arsenic in Natural Waters.* J Talanta , 58, 23.
- Samuel PK. 1995. *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry: Voltametric Techniques.* Tufts University.
- Adelaju SB, Young TM, Jagner D and Batley GE. 1999. *Constant Current Chatodic Stripping Potentiometric Determination of Arsenic on a Mercury Film Electrode in The Presence of Copper Ions.* J Anal Chim Acta., 381, 207.
- Vlastimil R, Ivan H, MarianV and Fedor M. *Bismuth Film Electrodes for Heavy Metals Determination.* 2008. *Microsyst. Technol.*14, 491.
- Xuan D, Olga N, Michael EH and Richard GC. 2004. *Anodic Stripping Voltammetry of Arsenic (III) Using Gold Nanoparticle-*

- Modified Electrodes*. J Anal Chem.76, 5924.
- Xuan D and Richard GC. 2004. *Gold Nanoparticle Modified Electrodes Show a Reduced Interference by Cu(II) in the Detection of As(III) Using Anodic Stripping Voltammetry*. J Electroanalysis. No.14. Hal 1325.
- Yi H, Yan Z, Mala R and David CL. 2004. *Differential Pulse Cathodic Stripping Voltammetric Speciation of Trace Level Inorganic Arsenic Compounds in Natural Waters Samples*. J Analytica Chimica Acta. 511. 55.