

III. METODOLOGI PENELITIAN

A. Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan pada bulan Maret sampai dengan Juli 2015 di Laboratorium Kimia Analitik Universitas Lampung.

B. Alat dan Bahan

Alat

Alat-alat yang digunakan adalah Potensiostat merek EDAQ, timbangan elektronik, desikator, peralatan gelas laboratorium dan seperangkat komputer yang dilengkapi dengan *software* Polar 5.8.30 dengan printer.

Bahan

Bahan yang digunakan klorambusil p.a (Sigma), asetonitril p.a (Merck), natrium perklorat p.a (Merck), aquades p.a, elektroda kerja glasi karbon, elektrode acuan Ag/AgCl, dan elektroda acuan Ag, elektroda bantu Pt.

C. Prosedur Kerja

1. Preparasi sampel

a) Pembuatan larutan blangko

Ditimbang 0,245 g natrium perklorat, dilarutkan dalam 20 mL asetonitril.

b) Pembuatan larutan 5,0 mM klorambusil

Ditimbang 0,030 g klorambusil, dilarutkan dalam 20 mL asetonitril yang mengandung 0,1 M natrium perklorat.

2. Pembuatan voltammogram siklik

Sampel selanjutnya dibuat voltammogram sikliknya. Kondisi pengukuran sampel dengan voltammeter/potensiostat merek EDAQ sebagai berikut :

a) Blangko

Potensial Awal : 0,3 V

Potensial akhir : 1,2 V

Suhu : 25 °C

Elektroda kerja : Glasi karbon

Elektroda bantu : Pt

Elektroda acuan : (divariasi jenisnya : Ag, Ag/AgCl)

Laju selusur potensial : 0,2 V/s – 0,6 V/s (divariasi dengan selang 0,1 V/s)

b) Voltammogram siklik klorambusil

Potensial Awal : 0,3 V

Potensial akhir : 1,2 V

Suhu : 25 °C

Elektroda kerja : Glasi karbon

Elektroda bantu : Pt

Elektroda Acuan : (divariasi jenisnya : Ag, Ag/AgCl)

Laju selusur potensial : 0,1 V/s – 0,6 V/s (divariasi dengan selang 0,1 V/s)

3. Analisis Data

Voltammogram siklik senyawa klorambusil yang diperoleh pada variasi jenis elektroda acuan kemudian ditabulasikan nilai i_{pc} , i_{pa} , E_{pa} , dan E_{pc} pada masing-masing laju selusur potensialnya dari 0,1 V/s – 0,6 V/s dengan selang 0,1 V/s. Kemudian dihitung nilai konstanta laju reaksi kimia susulannya menggunakan metode Nicholson-Shain. Karakterisasi jenis mekanisme reaksi pada permukaan elektroda kerja (Ex) digunakan persamaan Nicholson, sedangkan karakterisasi Cx digunakan hubungan antara nilai i_{pc}/i_{pa} lawan v .

D. Penentuan Konstanta Laju Reaksi Kimia Maju (k_f) Tidak Terkoreksi Senyawa Klorambusil dengan Metode Nicholson-Shain

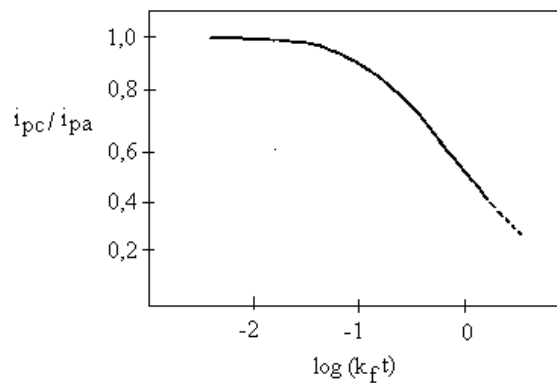
- Dihitung perbandingan nilai arus puncak katodik dengan arus puncak anodik (i_{pc}/i_{pa}) pada setiap perubahan nilai laju selusur potensial (v) dari senyawa klorambusil.
- Dihitung nilai potensial elektroda acuan (E^o) pada setiap perubahan nilai laju selusur potensial (v) senyawa klorambusil.

$$E^o = \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2} \quad (13)$$

- Dihitung nilai waktu reaksi (t) pada setiap perubahan nilai laju selusur potensial (v) klorambusil.

$$t = \frac{(E_f - E^o)}{v} \quad (14)$$

- d. Diintrapolasikan nilai perbandingan i_{pc}/i_{pa} dengan setiap perubahan nilai laju selusur potensial (v) pada kurva kerja, sehingga diperoleh nilai k_{ft} pada setiap perubahan nilai laju selusur potensial (v) untuk senyawa klorambusil $i_{pc}/i_{pa} = 0,506 - 0,433 \log k_{ft}$. Kurva kerja perbandingan arus puncak katodik dengan arus puncak anodik sebagai fungsi $\log k_{ft}$ disajikan pada Gambar 20.



Gambar 20. Kurva perbandingan arus puncak katodik (i_{pc}) dengan arus puncak anodik (i_{pa}) untuk transfer elektron reversibel yang diikuti dengan reaksi kimia (E_rC_i) (Nicholson and Shain, 1964).

- e. Dihitung nilai k_f dari nilai k_{ft} dan nilai t , kemudian nilai k_f dirata-rata atau diplot k_{ft} lawan t sehingga diperoleh nilai k_f (slope) (Qudus, 2004).

E. Penentuan Konstanta Laju Reaksi Kimia Maju (k_f) Terkoreksi Senyawa Klorambusil dengan Metode Nicholson-Shain.

Voltammogram siklik yang diperoleh dari hasil eksperimen kemudian digunakan sebagai acuan untuk simulasi menggunakan perangkat lunak Polar 5.8.30. Nilai parameter yang mempengaruhi bentuk voltammogram siklik dari hasil simulasi dengan perangkat lunak Polar 5.8.30 adalah k_s , D , E^0 , α , dan k_f . Simulasi ini juga

akan dilakukan dengan cara memvariasikan laju selusur potensial (v) sehingga akan mempengaruhi tinggi puncak katodik dan puncak anodik yang dihasilkan.

1. Langkah-langkah menggunakan Perangkat Lunak Polar 5.8.30

Untuk memperoleh voltammogram siklik simulasi menggunakan perangkat lunak Polar 5.8.30 dengan langkah-langkah sebagai berikut:

- a. Diaktifkan program Polar 5.8.30 pada komputer, dipilih menu *help*, dipilih submenu *logon*, dimasukkan *password*, selanjutnya dipilih ok.
- b. Dipilih menu *input*, dipilih submenu *techniques*, dipilih No.1 *linier sweep and cyclic voltammetry* dan dipilih ok.
- c. Dipilih menu *input*, dipilih *instrument*, dan pengisian data dalam submenu ini disesuaikan dengan data pada kondisi eksperimen voltammogram siklik yang telah diperoleh, dan dipilih ok.
- d. Dipilih menu *input*, dipilih submenu *mechanism*, dipilih *analytical simulation*, pada menu *analytical simulation* pilih no. 7 lalu klik kembali *digital simulation* pada *chemical reaction* diketik B dan C dan dipilih ok.
- e. Dipilih menu *input*, dipilih submenu *kinetics*, dan pengisian data dalam submenu ini disesuaikan dengan data pada kondisi eksperimen voltammogram siklik yang telah diperoleh. Nilai k_s (konstanta laju transfer elektron heterogenus standar), α (koefisien transfer elektron), E° (potensial sel standar senyawa), dan k_f (konstanta laju reaksi kimia susulan maju) diisi dengan mengubah-ubah nilai-nilainya. Kemudian dipilih ok.
- f. Dipilih menu *input*, dipilih submenu *concentrations*, dan pengisian data dalam submenu ini disesuaikan dengan data pada kondisi eksperimen voltammogram

- siklik yang telah diperoleh. Nilai D (koefisien difusi senyawa) diisi dengan mengubah-ubah nilai-nilainya. Kemudian dipilih ok.
- g. Dipilih menu *run*, dipilih *simulate* dan didapatkan grafik voltammogram siklik.
 - h. Dipilih menu *plot*, dipilih submenu *option*, tanda check pada *x direction* dihilangkan dengan memilihnya, dan dipilih ok.
 - i. Dipilih menu *plot*, dipilih submenu *y data*, dan dipilih $-y$.
 - j. Dipilih menu *analysis*, dipilih submenu *find peak*, diperoleh data nilai i_{pa} , i_{pc} , E_{pa} dan E_{pc} dari voltammogram sikliknya, dan dipilih ok.

2. Faktor-faktor yang mempengaruhi Nilai i_{pa} , i_{pc} , E_{pa} dan E_{pc} pada Simulasi Polar 5.8.30

Analisis menggunakan perangkat lunak Polar 5.8.30 untuk menentukan nilai i_{pa} , i_{pc} , E_{pa} dan E_{pc} akan dipengaruhi faktor-faktor sebagai berikut:

a. E° (potensial standar)

Nilai E_{pa} dan E_{pc} ditentukan dengan menepatkan nilai E° . Nilai E° berbanding lurus dengan nilai E_{pa} dan E_{pc} tetapi berbanding terbalik dengan nilai i_{pa} dan i_{pc} . Jika nilai E° diperbesar maka nilai E_{pa} dan E_{pc} akan naik tetapi nilai i_{pa} dan i_{pc} akan turun. Sebaliknya jika nilai E° diperkecil maka nilai E_{pa} dan E_{pc} akan turun sedangkan untuk nilai i_{pa} dan i_{pc} akan naik.

b. D (koefisien difusi zat)

D berbanding lurus dengan i_{pa} , i_{pc} dan E_{pa} . Jika D diperbesar maka akan memperbesar nilai i_{pa} , i_{pc} dan E_{pa} . Sebaliknya jika nilai D diperkecil maka akan memperkecil nilai i_{pa} , i_{pc} dan E_{pa} sesuai dengan persamaan Randles-Sevcik:

$$i_p = 0.4463F \left(\frac{F}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} AD^{1/2} C v^{1/2} \quad (15)$$

Keterangan:

i_p : arus puncak (μA), D : koefisien difusi zat, v : laju selusur potensial (volt), A : luas permukaan elektroda

c. k_s (kontanta heterogen transfer elektron standar)

Nilai k_s berbanding lurus dengan nilai i_{pa} dan i_{pc} serta berbanding terbalik dengan nilai E_{pa} dan tidak mempengaruhi nilai E_{pc} . Jika nilai k_s diperbesar maka nilai i_{pa} dan i_{pc} juga akan naik akan tetapi nilai E_{pa} akan turun. Dan sebaliknya jika nilai k_s diperkecil maka nilai i_{pa} dan i_{pc} akan turun akan tetapi nilai E_{pa} akan naik. Hal ini sesuai dengan persamaan Butler-Volmer:

$$\frac{i}{nFA} = k_s \{ c_o^0 \exp[-\alpha\theta] - c_R^0 \exp[(1-\alpha)\theta] \} \quad (16)$$

Keterangan

i_p : arus puncak (μA), n : jumlah elektron yang ditransfer, A : luas permukaan elektroda, k_s : kontanta heterogen transfer elektron standar.

d. α (konstanta transfer elektron reduksi)

Nilai α berbanding lurus dengan nilai i_{pc} dan E_{pc} dan berbanding terbalik dengan nilai i_{pa} dan E_{pa} . Jika nilai α dinaikkan maka nilai i_{pc} dan E_{pc} juga akan naik tetapi nilai i_{pa} dan E_{pa} akan turun. Sebaliknya jika nilai α diturunkan maka nilai i_{pc} dan E_{pc} juga akan turun tetapi nilai i_{pa} dan E_{pa} akan naik, sesuai dengan persamaan

Randles-Sevcik:

$$i_p = (2,99 \times 10^5) n(\alpha)^{1/2} AD^{1/2} C v^{1/2} \quad (17)$$

Keterangan:

i_p : arus puncak (μA), D : koefisien difusi zat, v : laju selusur potensial (volt), A : luas permukaan elektroda, n : jumlah elektron yang ditransfer, C : konsentrasi (mM), α : konstanta transfer elektron reduksi.

e. k_f (konstanta laju reaksi kimia maju)

Nilai k_f berbanding terbalik dengan nilai i_{pa} dan i_{pc} serta tidak mempengaruhi nilai E_{pa} dan E_{pc} . Jika nilai k_f dinaikkan maka nilai i_{pa} dan i_{pc} akan turun dan sebaliknya jika nilai k_f diturunkan maka nilai i_{pa} dan i_{pc} akan naik.