

**SEMINAR NASIONAL KIMIA DAN PENDIDIKAN KIMIA VII**

“Penguatan Profesi Bidang Kimia dan Pendidikan Kimia
Melalui Riset dan Evaluasi”

Program Studi Pendidikan Kimia Jurusan P.MIPA FKIP UNS
Surakarta, 18 April 2015



**MAKALAH
PENDAMPING**

KIMIA ANALITIK

ISBN : 978-602-73159-0-7

**PENGUKURAN KADAR MERKURI SEBAGAI KOMPLEKS HgI_4^{2-}
DENGAN METODE *DIFFERENTIAL PULSE*
VOLTAMMETRY(DPV) DALAM BATUAN CINNABAR**

Fitriana Nurfaida¹ dan Suprpto^{2*}

¹Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, ITS, Surabaya, Indonesia

²Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, ITS, Surabaya, Indonesia

email: suprpto@chem.its.ac.id

ABSTRAK

Batuan cinnabar merupakan sumber utama merkuri di alam. Pelindian merkuri dari batuan ini bisa dilakukan menggunakan reagen HCl dengan bantuan oksidator KI membentuk kompleks HgI_4^{2-} . Pengukuran langsung merkuri sebagai kompleks ini bisa dilakukan dengan metode voltametri, salah satunya dengan *Differential Pulse Voltammetry* (DPV). Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengukuran kadar merkuri dalam batuan sebagai kompleks HgI_4^{2-} menggunakan DPV. Tahapan yang dilakukan pada penelitian ini meliputi uji kualitatif batuan dengan XRD dan XRF, pembuatan larutan standar K_2HgI_4 , pelindian batuan cinnabar dengan HCl-KI, dan pengukuran kadar Hg pada hasil pelindian dengan metode adisi standar. Berdasarkan pengukuran dengan DPV, kondisi optimum pembentukan kompleks HgI_4^{2-} diperoleh pada fraksi mol $HgCl_2:KI=1:9$ dan pH 1. Arus puncak HgI_4^{2-} muncul pada potensial 0,07 V. Puncak anodik HgI_4^{2-} pada hasil pelindian dibuktikan dengan penambahan larutan standar K_2HgI_4 . Puncak meningkat seiring dengan penambahan larutan standar. Kadar merkuri pada batuan hasil pelindian sebesar 47%.

Kata Kunci: batuan Cinnabar, merkuri, tetraiodomerkurat(II), *differential pulse voltammetry*

PENDAHULUAN

Sebagian besar mineral merkuri di alam ditemukan dalam bentuk *Cinnabar* (HgS) [1] atau dalam bentuk amalgam dengan seng, aluminium, perak maupun emas dalam bijih mineral. Cinnabar merupakan mineral dengan spesi merkuri yang paling stabil di alam, bisa ditemukan di daerah sumber air panas dan gunung vulkanik. Banyaknya kadar merkuri dalam cinnabar, menjadikan mineral tersebut sebagai sumber utama dari merkuri sampai saat ini.

Proses pemisahan merkuri dari matriks batuan dapat dilakukan dengan teknik pirometalurgi maupun hidrometalurgi. Proses pirometalurgi memiliki beberapa kelemahan, seperti sulitnya mengatur sistem kondensasi dan rekoveri merkuri, biaya tinggi untuk instalasi dan operasi. Oleh karena itu, dikembangkanlah teknik hidrometalurgi, yang menggunakan pelarut untuk memisahkan merkuri dari bijihnya. Salah satu pelarut yang efektif untuk melarutkan merkuri dari batuan adalah kombinasi HCl-KI[2-4]. Merkuri dapat larut dalam HCl dengan penambahan KI karena dapat membentuk kompleks HgI_4^{2-} yang stabil [5].

Metode standar untuk penentuan kadar merkuri pada umumnya berdasarkan pada teknik pengukuran menggunakan CV-AAS/HG-AAS [6,7] atau ICP-MS/OES [8]. Pengukuran dengan CV-AAS/HG-AAS memerlukan tahapan preparasi sampel yang rumit dan berkontribusi besar pada kesalahan pengukuran. Penggunaan ICP lebih sesuai untuk sampel merkuri berkadar rendah, seperti pada limbah atau sampel makanan laut. Penggunaan ICP

untuk pengukuran merkuri di mineral merkuri dengan kadar di atas 1 % melibatkan pengenceran berulang yang biasanya juga akan menyumbangkan kesalahan pengukuran yang signifikan.

Dengan demikian, pengukuran merkuri secara langsung dengan cara elektrokimia tanpa adanya tahapan preparasi yang rumit merupakan alternatif yang dapat ditawarkan untuk uji merkuri. Oleh karena itu pada penelitian ini dilakukan pengukuran merkuri dengan teknik *differential pulse voltammetry* (DPV).

METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Batuan cinnabar yang digunakan dalam penelitian ini diperoleh dari Pulau Buru, Maluku. Senyawa $HgCl_2$, HCl, KI dan KCl didapatkan dari Merck. Batuan cinnabar dihaluskan hingga mencapai ukuran 40-60 mesh untuk dianalisis kandungan unsur dan bentuk mineralnya menggunakan XRF (Philips) dan XRD (PANalytical E'xpert). Batuan selanjutnya dilindi dengan kombinasi HCl-KI dan kadar merkuri dari hasil pelindian diukur dengan potensiostat (eDAQ) menggunakan metode *differential pulse voltammetry* (DPV).

Penentuan Kadar Merkuri dengan Metode *Differential Pulse Voltammetry* (DPV)

Elektroda yang digunakan antara lain Ag/AgCl sebagai elektroda pembanding, kawat platina sebagai elektroda bantu, dan batang karbon sebagai elektroda kerja. Larutan analit discan pada kondisi laju sapuan 20 mV/s dan potensial -1 V – 1 V.

Pembuatan Larutan Stok K_2HgI_4

Larutan stok K_2HgI_4 dibuat dengan cara mereaksikan Hg^{2+} 500 ppm dengan larutan KI berlebih. Kedua larutan tersebut direaksikan dengan variasi fraksi mol pada pH 1 hingga semua Hg^{2+} membentuk kompleks HgI_4^{2-} . Terbentuknya kompleks ini diuji dengan DPV.

Pelindian Batuan Cinnabar

Batuan ditimbang sebanyak 100 mg, dan ditambahkan HCl serta KI hingga konsentrasi dalam larutan 5M dan 0,75M, dengan volume total 20 mL. Larutan diaduk menggunakan pengaduk magnetik dengan kecepatan 400 rpm selama 3 jam. Larutan disaring, dan diencerkan dalam labu ukur 25 mL hingga tanda batas. Larutan diuji kadar merkuri dengan metode DPV.

Penentuan kadar merkuri dalam larutan hasil pelindian dengan metode adisi standar.

Sampel hasil pelindian diencerkan 25 kali, kemudian diambil 25 mL untuk dianalisis. Larutan yang siap dianalisis ditambahkan larutan standar K_2HgI_4 500 ppm sebanyak 50, 100, 150, dan 200 μ L. Masing masing larutan dianalisis dengan metode DPV.

HASIL DAN PEMBAHASAN

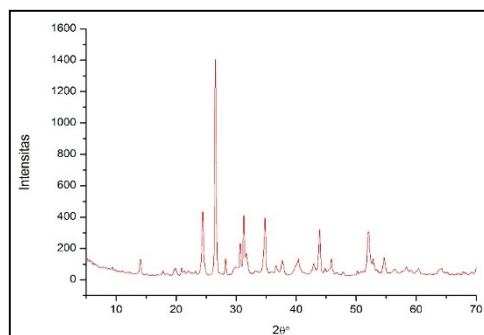
Batuan Cinnabar dari Pulau Buru, Maluku dapat dilihat pada Gambar 1. Batuan berwarna coklat kemerahan. Batuan dianalisis dengan XRF dan XRD untuk mengetahui jenis mineral dan komposisi unsur dalam batuan. Komposisi mineral batuan cinnabar ditampilkan pada Tabel 1. Komponen mayor pada batuan adalah Hg dan Fe, masing-masing sebesar 68,3% dan 13,5%. Berdasarkan spektrum XRD, sebagian besar dari Hg berbentuk mineral sulfida, yakni HgS (*cinnabar*) dan $Hg_3S_2Cl_2$ (*corderoite*) dan

sebagian kecil teramalгами dengan logam Au dalam bentuk Au_3Hg (*weishanite*). Difraktogram batuan cinnabar disajikan pada Gambar 2.



Gambar 1. Batuan Cinnabar

(a) bongkahan dan (b) serbuk 40-60 mesh



Gambar 2. Difraktogram batuan cinnabar

batuan cinnabar

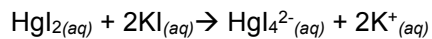
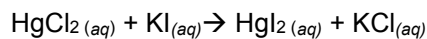
Tabel 1. Komposisi unsur dalam batuan cinnabar

Unsur Batuan Cinnabar	Komposisi (%)
Si	0,85
S	7,01
Sc	0,02
Ti	0,12
Cr	0,071
Fe	13,5
Ni	0,731
Cu	0,13

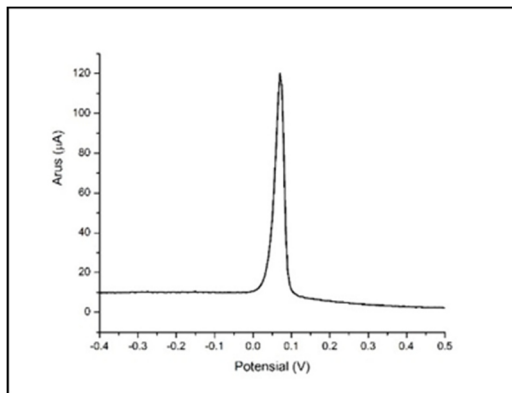
As	0,78
Sb	6,40
Re	2,1
Hg	68,3

Pembuatan Larutan Stok K_2HgI_4

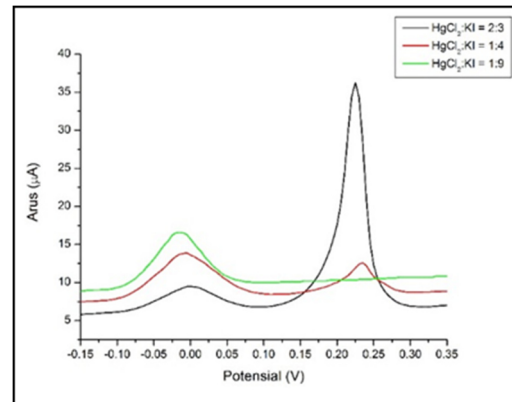
Larutan K_2HgI_4 dibuat dengan cara mereaksikan $HgCl_2$ dengan KI berlebih. Reaksi yang terjadi sebagai berikut:



Fraksi mol $HgCl_2:KI$ yang direaksikan untuk membuat larutan K_2HgI_4 adalah 2:3, 1:4, dan 1:9. Puncak Hg^{2+} pada $HgCl_2$ (dalam 1M KCl) muncul pada potensial 0,07 V, yang dapat dilihat pada Gambar 3. Ketika $HgCl_2$ direaksikan dengan KI pada fraksi mol 2:3, tidak semua Hg^{2+} membentuk $[HgI_4]^{2-}$, masih ada Hg^{2+} yang tersisa. Puncak $[HgI_4]^{2-}$ berada pada potensial 0.0 V, sedangkan puncak Hg^{2+} bergeser pada potensial 0.22 V. Rasio fraksi mol $HgCl_2:KI$ optimum pada 1:9, dimana semua Hg^{2+} sudah membentuk $[HgI_4]^{2-}$. Voltamogram pembentukan kompleks $[HgI_4]^{2-}$ dapat dilihat pada Gambar 4.



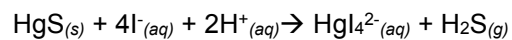
Gambar 3. Voltamogram $HgCl_2$ 20 ppm (dalam KCl 1M) pH 7



Gambar 4. Voltamogram pembentukan $[HgI_4]^{2-}$ dengan berbagai rasio $HgCl_2:KI$.

Pelindian Batuan Cinnabar

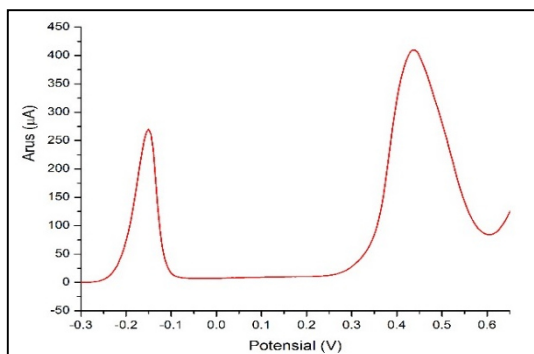
Kombinasi larutan HCl-KI merupakan salah satu reagen yang efektif untuk melarutkan Hg dalam batuan [3,5]. Larutan KI dapat meningkatkan kelarutan HgS dalam HCl karena merkuri akan membentuk senyawa kompleks iodida yang stabil. Reaksi yang terjadi sebagai berikut:



Larutan hasil pelindian berwarna kuning kecoklatan, disebabkan adanya besi yang sebagian larut dengan asam dan adanya ion I^- berlebih yang sebagian membentuk I_2 .

Analisis larutan hasil pelindian dengan DPV menghasilkan dua puncak utama, yakni puncak dari kompleks HgI_4^{2-} dan I^- . Voltamogram larutan hasil pelindian batuan cinnabar dapat dilihat pada Gambar 5. Puncak HgI_4^{2-} berada pada potensial -0.15 V. bergesernya puncak disebabkan oleh terbentuknya kompleks antara Hg^{2+} dan I^- . Adanya interaksi antara Hg^0 pada permukaan

elektroda karbon juga menyebabkan pergeseran anodik pada potensial normal dari merkuri [9].



Gambar 5. Voltammogram larutan hasil pelindian batuan cinnabar

Penentuan kadar merkuri dalam larutan hasil pelindian dengan metode adisi standar.

Metode adisi standar dilakukan untuk menghindari efek matriks pada sampel, terlebih lagi sampel alam, dimana matriks dapat mempengaruhi sinyal dari logam yang dianalisis. Penambahan larutan standar K_2HgI_4 500 ppm dengan variasi volume meningkatkan puncak dari kompleks HgI_4^{2-} pada larutan hasil pelindian. Voltammogram adisi standar pada larutan hasil pelindian disajikan pada Gambar 6. Kenaikan volume larutan standar sebagai fungsi arus (disajikan pada Tabel 2) di plot untuk menentukan konsentrasi Hg yang terukur. Kurva adisi standar dapat dilihat pada Gambar 7. Konsentrasi sampel dihitung berdasarkan rumus:

$$c_x = \frac{bc_s}{mV_x}$$

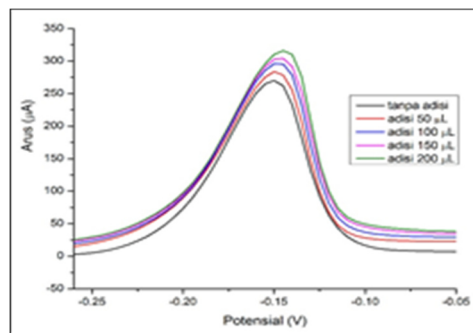
c_x = konsentrasi analit

b = intercept

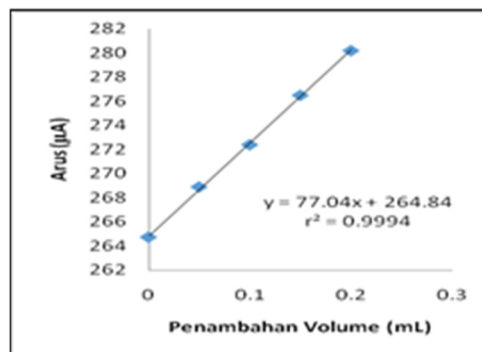
c_s = konsentrasi larutan standar

m = gradien

V_x = volume sampel



Gambar 6. Voltammogram adisi standar larutan hasil pelindian batuan cinnabar



Gambar 7. Kurva adisi standar larutan hasil pelindian batuan cinnabar

Tabel 2. Penambahan volume larutan standar dan arus yang dihasilkan

Penambahan volume (mL)	Arus (µA)
0	264.74
0.05	268.9
0.1	272.4
0.15	276.5

Berdasarkan kurva adisi standar, diperoleh persamaan $y = 77.04x + 264.84$ dengan $r^2=0.9994$. Konsentrasi sampel yang didapatkan berdasarkan perhitungan adalah 75 ppm. Dengan massa sampel 100 mg, volume total larutan 25 mL, dan faktor pengenceran 25x, didapatkan kadar merkuri dalam batuan yang dilindi dengan HCl-KI sebesar 47%.

KESIMPULAN

Arus puncak anodik dari kompleks HgI_4^{2-} muncul pada potensial 0,07 V dan dapat bergeser dengan perubahan pH atau pengaruh matriks. Rasio pembentukan kompleks K_2HgI_4 diperoleh pada fraksi mol $HgCl_2:KI = 1:9$. Kadar merkuri larutan hasil pelindian batuan cinnabar dengan kombinasi HCl-KI yang diukur dengan metode adisi standar menggunakan DPV adalah 47%.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Suprpto Ph.D., Dr.rer.nat FredyKurniawan, Emsal Yanuar M.Si., Listiyana Candra Dewi S.Si., Anggi Saputra S.Si., serta semua pihak yang telah membantu dalam penyelesaian makalah ini.

DAFTAR RUJUKAN

- [1] Damir, I. C. F., Santo, M. A. E., Hennigen, R., Vargas, D. M. 2013. *J. Environ. Sci. Health Part B*, vol. 48, no. 12, hal. 1103–1111.

- [2] Fernandez-Martinez, R., Rucandio, M. I. 2005. *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 381, no. 8, hal. 1499–1506
- [3] King, R. J. 2002. *Geol. Today*, vol. 18, no. 5, hal. 195–199. [2] Mikac, N., Foucher, D., Niessen, S., Fischer, J. C. 2002. *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 374, no. 6, hal. 1028–1033.
- [4] Lech, T. 2014. *Forensic Sci. Int.*, vol. 237, hal. e1–e5.
- [5] Nunez C., Espiell, F. 1984. *Metall. Trans. B*, vol. 15, no. 1, hal. 13–18.
- [6] Nunez, C., Espiell, F. 1984. *Metall. Trans. B*, vol. 15, no. 2, hal. 229–233.
- [7] Park, C. H., Eom, Y. L., Lee, L. J., Lee, T. G. 2013. *Chemosphere*, vol. 93, no. 1, hal. 9–13.
- [8] Pourreza, N., Behpour, M. 2003. *Anal. Chim. Acta*, vol. 481, no. 1, hal. 23–28.

TANYA JAWAB

PENANYA : -