

STUDIES ON FORMATION AND THERMAL DECOMPOSITION OF LEAD HYDRIDE, PbH_4

Studi tentang Pembentukan dan Dekomposisi Termal Hidrida Timbal PbH_4

Narsito

Laboratory for Inorganic Chemistry, Department of Chemistry,
Faculty of Mathematics and Natural Sciences GMU

ABSTRACT

In the present work, some fundamental aspects of the formation of gaseous lead hydride from aqueous solutions containing divalent lead ions (Pb^{2+}) and its application in the atomic absorption spectrometric analysis lead has been investigated.

By utilizing a peristaltic pump, an acidic solution of Pb^{2+} was first oxidized with ammonium peroxodisulphate, $NH_4S_2O_8$, and followed by reduction with sodium tetrahydroborate, $NaBH_4$. After a gas-liquid separation, the gaseous lead hydride produced was directly swept into an electrically heated open ended quartz tube, located at the light path of an atomic absorption spectrometer in order to have possibilities for specific atomic absorption spectroscopic measurements. The absorbance signals caused by lead atomic absorption could be used proportionally to estimate the density of atomic lead vapour produced in the thermal decomposition under investigation.

Results showed that on-line pre-oxidation of the analyte is very important and crucial step in the gaseous hydride generation of lead, and no lead hydride was produced without the involvement of this step. Moreover, it was observed that the use of low carrier gas flows can not be applied in quantitative atomic absorption spectrometric determination of lead by this technique. This condition may result in possible losses of the analyte atomic vapour due to metallic condensation.

PENDAHULUAN

Dalam beberapa dasawarsa terakhir, pemanfaatan proses pembangkitan senyawa hidrida volatil untuk keperluan analisis kimia antimon, arsen, bismut, germanium, selenium, telurium, timah, dan timbal secara spektrometri serapan atomik telah dilaporkan dalam berbagai bentuk publikasi nasional maupun internasional [4,5,7].

Walaupun cara ini relatif sederhana, sampai saat ini, perhatian para peneliti terutama baru ditujukan pada penerapan cara ini dalam analisis kimia arsen dan selenium, sedangkan penelitian sejenis yang melibatkan unsur-unsur yang lain terutama unsur timah dan timbal masih relatif jarang dikerjakan. Akibatnya, informasi tentang pemanfaatan pembangkitan SnH_4 dan PbH_4 dalam analisis kimia timah dan timbal masih sangat terbatas.

Pada garis besarnya, cara ini dapat dipandang sebagai proses yang melibatkan tiga langkah konsekutif [2] sebagai berikut :
(a) Proses pembangkitan senyawa hidrida,

yang merupakan reduksi analit (biasanya dengan $NaBH_4$); (b) Proses pemisahan (dari fasa larutan) dan transport fasa gas senyawa hidrida yang terbentuk; dan (c) Proses dekomposisi termal fasa gas senyawa itu dalam ruang atomisasi AAS untuk memperoleh uap atom analit dalam kondisi yang sesuai untuk pengukuran spektrometri serapan atom.

Berdasarkan pada data dan informasi yang dilaporkan dalam literatur [4,7,9] dapat dinyatakan bahwa efisiensi pembangkitan senyawa hidrida volatil dengan reduktor $NaBH_4$ sangat bergantung pada macam unsur yang dianalisis, konsentrasi $NaBH_4$, keasaman medium pembangkitan, dan rancangan generator senyawa hidrida yang digunakan. Hal ini tampaknya merupakan penyebab luasnya kisaran variabel eksperimental yang dilaporkan oleh peneliti terdahulu.

Beberapa peneliti [4,7] melaporkan bahwa pemanfaatan pembangkitan senyawa hidrida volatil dalam analisis timbal secara spektrometri serapan atomik dihadapkan pada kesulitan sebagai akibat dari rendahnya stabilitas senyawa hidrida timbal [1,3]. Beberapa peneliti juga

melaporkan bahwa langkah pra-oksidasi selalu diperlukan pada pembangkitan senyawa hidrida timbal. Fleming dan Ide (1976) berhasil membangkitkan senyawa hidrida timbal menggunakan kalium bikromat $K_2Cr_2O_7$ [1] dan H_2O_2 [6].

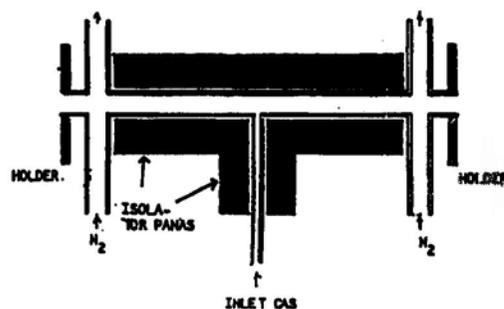
Apabila aspek fundamental cara pembangkitan hidrida seperti proses pembentukan senyawa hidrida, sifat fisika dan sifat kimia senyawa hidrida selama pemisahan dan transport dari generator ke dalam ruang atomisasi AAS, dan reaksi dekomposisi termal senyawa hidrida dalam ruang atomisasi AAS dipelajari dan dikenali secara lebih baik, perbaikan pada rancang bangun alat dan prosedur analisis sangat dimungkinkan. Penelitian ini bertujuan utama untuk mempelajari proses dekomposisi termal PbH_4 dalam ruang atomisasi AAS. Keberhasilan penelitian ini sangat berguna untuk mempelajari secara sistematis proses pembangkitan, pemisahan dan transport senyawa PbH_4 sebagai proses penting dalam pemanfaatan cara ini, baik dari segi rancang bangun peralatan maupun dari segi penyusunan prosedur analisis.

METODOLOGI

Alat Utama

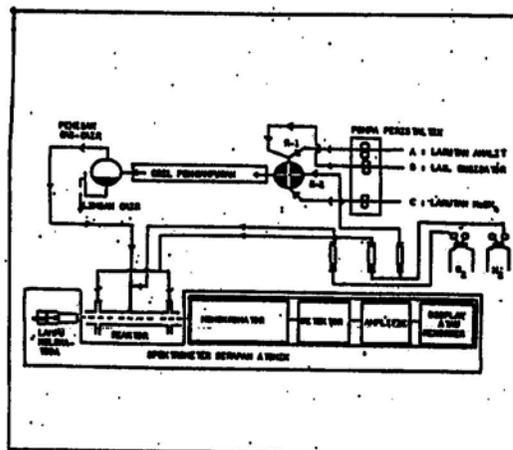
Dalam penelitian ini digunakan instrumentasi yang dirancang dalam konfigurasi spesifik, yang terdiri atas reaktor tabung kuarsa dan generator senyawa hidrida :

Reaktor (atau Kuvet) Tabung Kuarsa. Untuk mencapai tujuan penelitian ini diperlukan suatu "reaktor" Gambar 1, yang dirancang khusus untuk berfungsi ganda : (1) sebagai reaktor menjalankan reaksi dekomposisi termal PbH_4 , yang dapat digunakan pada temperatur sekitar $800\text{ }^\circ\text{C}$, dan (2) berfungsi sebagai "kuvet" dalam analisis praktis. Untuk keperluan ini digunakan reaktor tabung kuarsa, yang secara skematik tertera dalam gambar-1. 1. Untuk memudahkan pemantauan temperatur dalam reaktor. reaktor ini dilengkapi dengan pemanas listrik. Reaktor serupa telah digunakan oleh Sutarno dan Narsito (1994) untuk mempelajari karakteristik pembangkitan senyawa hidrida volatil beberapa spesies arsenik



Gambar 1 Reaktor kabung kuarsa yang sekaligus berperan sebagai kuvet dalam deteksi AAS

Generator Plumban. Penelitian ini memerlukan suatu generator PbH_4 yang dapat memproduksi senyawa tersebut secara kontinyu, serupa dengan generator senyawa hidrida yang digunakan Narsito (1996) untuk mengevaluasi kandungan arsen, antimon, dan selenium, dalam rangka pemantauan terhadap potensi dalam batubara sebagai salah satu sumber pencemaran. Dengan jenis generator ini, variable penelitian berupa konsentrasi total gas PbH_4 dan gas lain seperti nitrogen sebagai gas pembawa dan hidrogen sebagai hasil hidrolisis $NaBH_4$ serta gas lain yang dipandang perlu dapat dipantau secara kuantitatif dan homogen di seluruh bagian reaktor.



Gambar2. Bagan skematik sistem spektrometri serapan Atom, yang dilengkapi generator plumban dan reaktor kuarsa yang sekaligus berperan sebagai kuvet

Spektrometer Serapan Atom.

Konsentrasi atom timbal sebagai hasil dekomposisi termal PbH_4 dapat dipantau melalui pengukuran serapan atom unsur itu dengan jalan menempatkan reaktor (atau kuvet) tersebut dalam ruang atomisasi spektrometer serapan AAS (dalam penelitian ini digunakan Spektrometer Varian Model AA-6). Secara skematik, rangkaian konfigurasi generator plumban disajikan dalam Gambar-2, yang tersusun dari pompa peristaltik, "reaction cross", "mixing coil" dan pemisah gas-cair.

Bahan Kimia

Semua bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini berkualitas "analytical grade". Bahan kimia berikut digunakan dalam penelitian ini.

Larutan Standar $50 \text{ ng ml}^{-1} \text{ Pb}$: dibuat dengan mengencerkan dalam akuabides terhadap suatu larutan stok yang mengandung $1000 \text{ mg L}^{-1} \text{ Pb}$. Larutan stok tersebut dibuat dengan melarutkan $1,5984 \text{ gam Pb(NO}_3)_2$ dalam $0,1 \text{ M HNO}_3$.

Larutan Reduktor $1 \% \text{ NaBH}_4$: dibuat dengan melarutkan 10 gram NaBH_4 ke dalam 1000 mL akuabides yang telah mengandung $0,2 \% \text{ (b/v) NaOH}$. Larutan ini dibuat setiap saat akan digunakan dan tidak boleh tersimpan lebih lama daripada 24 jam .

Larutan Oksidator $10 \% \text{ (b/v) (NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$: dibuat dengan melarutkan 10 gram ke $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ kedalam 100 mL akuabides.

Prosedur

Dalam pelaksanaannya, penelitian ini dibagi menjadi 2 (dua) tahap, yaitu : (1) Pembangkitan PbH_4 , dan (2) Dekomposisi Termal PbH_4 ; yang secara singkat diikhtisarkan sebagai berikut :

Prosedur Pembangkitan PbH_4 . Proses ini dikerjakan secara kontinyu dalam generator senyawa hidrida (lihat gambar 2) . Dengan bantuan pompa peristaltik Gilson empat saluran, larutan $50 \text{ ng mL}^{-1} \text{ Pb(NO}_3)_2$ pada laju alir 4 ml per menit dari saluran A direaksikan secara kontinyu dengan oksidator amonium pperoksodisulfat yang mengalir secara kontinyu pada laju alir yang sama dari saluran B pada sambungan (joint) R-1.

Dengan cara dan laju alir serupa dengan langkah di atas, larutan reduktor NaBH_4 (yang telah distabilkan dengan $0,2 \% \text{ (b/v) NaOH}$) dialirkan melalui saluran C dan direaksikan dengan larutan dari R-1 pada sambungan R-2. Selanjutnya, semua campuran reaksi yang terbentuk dalam langkah 2, gelas dengan bantuan gas pembawa (gas nitrogen) dipindahkan secara *on line* ke dalam pemisah gas-cair melalui pipa spiral terbuat dari, sehingga gas hidrida dan gas lain yang terbentuk terpisah secara kontinyu dari cairan hasil reaksi.

Reaksi dekomposisi Termal PbH_4 .

Dalam penelitian ini, gas nitrogen yang digunakan untuk memindahkan campuran reaksi ke dalam pemisah gas cair digunakan pula sebagai gas pembawa untuk memindahkan senyawa PbH_4 dari generator ke dalam reaktor tabung kuarsa. Selanjutnya, pengaruh beberapa variabel penelitian seperti waktu reaksi, konsentrasi oksigen dan konsentrasi hidrogen dipelajari. Konsentrasi atom timbal dalam reaktor diukur secara spektrometri sebagai absorbansi serapan atom unsur itu dengan AAS pada garis resonansi $217,0 \text{ nm}$ dengan lebar celah $300 \mu\text{m}$. Untuk menghindari timbulnya nyala pada ujung reaktor, di kedua ujung reaktor tabung kuarsa dialirkan $1750 \text{ mL per menit}$ gas nitrogen sebagai bypass dengan arah tegak lurus.

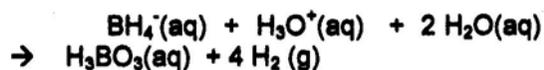
Dalam penelitian ini, data absorbansi Pb hasil pengukuran dengan AAS digunakan untuk mengevaluasi pengaruh semua variabel penelitian pada proses pembangkitan dan reaksi dekomposisi termal PbH_4 .

HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

Telah dinyatakan bahwa pembangkitan plumban PbH_4 dapat dilakukan dari hasil oksidasi analit (Pb^{2+}). Hal ini dapat dikonfirmasi dalam penelitian ini, yang menunjukkan bahwa tanpa penambahan oksidator ke dalam larutan analit, pembangkitan plumban tidak mungkin dapat dilakukan. Hal ini berarti bahwa dalam pembangkitan PbH_4 selalu diperlukan reduktor NaBH_4 ekstra untuk mereduksi kelebihan oksidator yang digunakan.

Teknik Pembangkitan PbH_4

Perlu diketahui bahwa selama proses pembangkitan senyawa hidrida dalam medium asam, $NaBH_4$ akan mengalami dekomposisi menghasilkan gas hidrogen menurut persamaan reaksi :



Penggunaan $NaBH_4$ pada konsentrasi yang terlalu tinggi dalam proses pembangkitan PbH_4 akan mengakibatkan tingginya faktor pengenceran karena besarnya gas hidrogen yang dihasilkan. Hal ini akan berakibat lanjut berupa turunnya sensitivitas metode analisis sesuai dengan hukum Lambert-Beer.

Berdasarkan pada pemikiran ini, percobaan pada awal penelitian ini dilakukan dengan menambahkan oksidator $(NH_4)_2S_2O_8$ ke dalam larutan analit secara terpisah diluar generator, dengan harapan agar tersedia waktu yang cukup untuk oksidasi dan jumlah $(NH_4)_2S_2O_8$ yang diperlukan dapat dibuat sesedikit mungkin. Akan tetapi, pengukuran secara spektroskopi (sebagai absorbansi atomik Pb) atas jumlah plumban yang dihasilkan menunjukkan bahwa cara ini menghasilkan efisiensi dan reproduibilitas pembangkitan yang relatif amat sangat rendah.

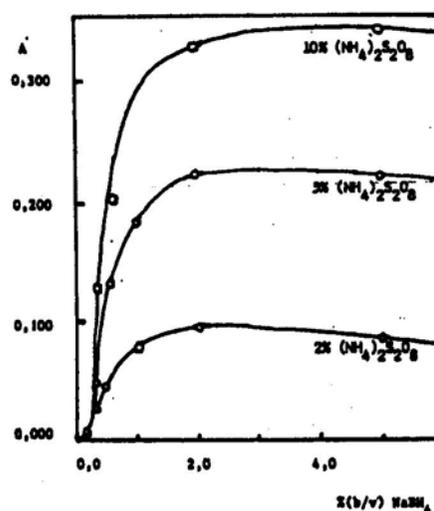
Paling sedikit terdapat dua alasan yang dapat dipertimbangkan sebagai penyebab rendahnya efisiensi pembangkitan plumban dalam percobaan ini, yaitu : (1) alasan kinetika (laju reaksi) pembentukan PbH_4 , dan (2) alasan termodinamika (stabilitas) hasil oksidasi analit (kemungkinan besar Pb^{4+}). Apabila alasan kinetika pembentukan PbH_4 merupakan faktor dominan, maka rendahnya efisiensi PbH_4 yang disebabkan oleh rendahnya laju pembentukkan PbH_4 harus dapat diatasi dengan mempercepat laju reaksi pembentukan PbH_4 . Sebaliknya, bila stabilitas Pb^{4+} merupakan faktor dominan, maka rendahnya efisiensi pembangkitan PbH_4 akan dapat diperbaiki dengan memperpendek waktu pra-oksidasi analit dengan $(NH_4)_2S_2O_8$.

Hasil percobaan berikutnya ternyata menunjukkan bahwa efisiensi yang tinggi untuk proses pembangkitan PbH_4 dicapai apabila pra-oksidasi analit dilakukan dengan

cara pencampuran secara *on-line* antara analit dan oksidator pada sambungan R-1 sebelum direaksikan dengan $NaBH_4$ pada sambungan R-2. Hal ini berarti bahwa rendahnya efisiensi pembangkitan PbH_4 dalam percobaan terdahulu tidak disebabkan oleh laju reaksi pembentukan PbH_4 yang rendah, melainkan karena stabilitas senyawa hasil oksidasi analit (Pb^{4+}) yang rendah.

Proses Pembangkitan PbH_4

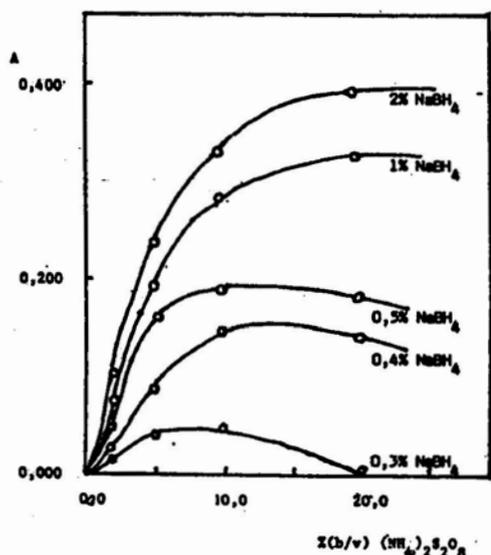
Percobaan ini dilaksanakan dengan mereaksikan secara kontinu disambungan R-2 sebanyak 4ml per menit $NaBH_4$ dengan larutan hasil pencampuran langsung 4 mL per menit larutan standart (analit) yang mengandung 50 ng ml⁻¹ Pb^{2+} , 4 mL per menit larutan $(NH_4)_2S_2O_8$ pada sambungan R-1. Selanjutnya, dengan bantuan gas pembawa 400 mL per menit N_2 , campuran reaksi ini dipindahkan kedalam pemisah gas cair. Setelah gas hasil reaksi terpisah, untuk memperbaiki kondisi atomisasi, melalui inlet gas ekstra ditambahkan sebanyak 100 mL per menit gas H_2 .



Gambar-3 Pengaruh Konsentrasi $NaBH_4$ pada berbagai konsentrasi oksidator $(NH_4)_2S_2O_8$

Hasil percobaan pada berbagai konsentrasi $NaBH_4$ dan $(NH_4)_2S_2O_8$ tersaji dalam Gambar-3 dan Gambar 4, yang menunjukkan bahwa peningkatan konsentrasi $NaBH_4$ ternyata dapat menaikkan absorbansi atomik Pb. Hal ini berarti bahwa peningkatan konsentrasi

NaBH_4 merupakan salah satu cara sederhana yang dapat digunakan untuk meningkatkan efisiensi pembangkitan plumban. Walaupun peningkatan konsentrasi NaBH_4 yang lebih tinggi daripada 5 % (b/v) tampaknya masih dapat menghasilkan peningkatan efisiensi pembangkitan plumban, tetapi dari pandangan analitik praktis besarnya peningkatan efisiensi itu tidak terlalu signifikan. Di samping itu, pada pengamatan visual penggunaan NaBH_4 konsentrasi 5 % (b/v) atau lebih tinggi mengakibatkan ketidak teraturan pencampuran karena pembentukan gelembung hidrogen yang terlalu cepat. Hal berakibat tingginya *noise* pengukuran absorbansi, yang biasanya tidak dikehendaki dalam aplikasi analitik karena dapat menaikkan batas deteksi.



Gambar-4 Pengaruh Konsentrasi oksidator $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ pada berbagai konsentrasi NaBH_4

Pada kondisi eksperimen yang digunakan dalam percobaan ini. Penggunaan NaBH_4 pada konsentrasi lebih rendah daripada 0,30 % (b/v), plumban tidak dapat terbangkitkan, seperti ditunjukkan oleh tidak teramatinya signal atomik Pb. Secara stoikiometri, jumlah NaBH_4 yang tersedia adalah lebih dari cukup untuk membangkitkan sempurna PbH_4 . Hal ini didukung pula oleh teramatinya gejala yang sama pada penggunaan $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ dengan konsentrasi rendah. Gejala-gejala ini memberi petunjuk kuat bahwa

pembangkitan PbH_4 hanya dapat dilakukan pada kondisi basa.

Pembangkitan PbH_4 tidak dapat dilakukan tanpa langkah pra-oksidasi terhadap analit. Peningkatan konsentrasi $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ternyata menaikkan absorbansi atomik Pb. Hal ini sesuai dengan asumsi bahwa pada langkah ini terbentuk Pb^{4+} . Hal ini berarti bahwa dalam pembangkitan PbH_4 , Peningkatan konsentrasi $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ dapat digunakan pula sebagai suatu cara sederhana untuk meningkatkan efisiensi pembangkitan PbH_4 , pembentukkan dan evolusi gelombang gas hidrogen yang terlalu cepat, disamping dapat menimbulkan *noise* signal yang tinggi, ketidak teraturan proses evolusi ini dapat mempengaruhi kondisi atomisasi PbH_4 dalam reaktor tabung kuarsa panas (kira-kira 800 °C). Perlu diketahui bahwa plumban, PbH_4 telah dikenal sebagai senyawa volatil yang sangat tidak stabil, dan dapat mudah terdekomposisi (titik didih relatif tinggi).

Proses Dekomposisi Termal PbH_4

Gangguan pada proses atomisasi dapat terjadi terutama bila waktu tinggal ("*residence time*") uap atom timbal dalam reaktor terlalu lama. Waktu tinggal yang terlalu lama dapat terjadi karena laju alir gas pembawa yang terlalu rendah dan/atau dekomposisi termal PbH_4 yang terlalu dini. Untuk menghindari kemungkinan terjadinya kondensasi timbal dalam reaktor dapat ditempuh melalui dua cara, yaitu (1) memperbesar laju alir gas pembawa, dan/atau (2) menunda saat dekomposisi PbH_4 . Akan tetapi harus diperhatikan bahwa cara pertama akan mengakibatkan penurunan sensitivitas pengukuran sebagai konsekuensi turunnya konsentrasi uap atom timbal dalam reaktor akibat dari meningkatnya faktor pengenceran.

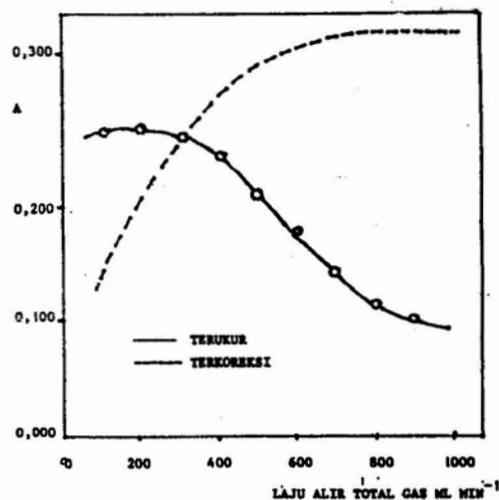
Stabilitas PbH_4 yang rendah memberikan inspirasi kepada peneliti bahwa pemanasan inlet reaktor dapat mengakibatkan kekomposisi dini bagi PbH_4 . Oleh karena itu, untuk menghindari kondensasi uap timbal dalam reaktor tanpa mengakibatkan penurunan sensitivitas pengukuran diduga dapat dilakukan secara sederhana, yaitu dengan menghentikan pemanasan inlet reaktor. Hasil percobaan menunjukkan bahwa apabila pengukuran absorbansi atomik Pb dilakukan dengan

menggunakan 1,0 % (b/v) NaBH_4 dan 10 % (b/v) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, akan diperoleh signal absorbansi dengan kualitas yang baik tanpa disertai perubahan sensitivitas. Oleh karena itu, cara dan kondisi ini diterapkan pada percobaan-percobaan selanjutnya.

Pengaruh Waktu Tinggal PbH_4 dalam Reaktor. Percobaan ini dilaksanakan dengan mengukur absorbansi atomik Pb sebagai hasil dekomposisi termal PbH_4 , yang diperoleh dengan mereaksikan secara kontinyu disambungkan R-2 sebanyak 4 mL per menit larutan 1,0 % (b/v) NaBH_4 dengan larutan hasil pencampuran langsung 4 mL per menit larutan standar (analit) yang mengandung 50 ng ml^{-1} Pb dan 4 mL menit⁻¹ larutan 10 % (b/v) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ pada sambungan R-1.

Selanjutnya, dengan bantuan gas pembawa 300 mL per menit gas N_2 campuran reaksi ini mengandung gas PbH_4 dipindahkan kedalan pemisah gas cair. Setelah gas hasil reaksi terpisah, pengaruh tinggal PbH_4 dalam reaktor terhadap sensitivitas pengukuran absorbansi dipelajari dengan memvariasi laju alir gas dalam reaktor. Dalam pelaksanaannya, hal ini dilakukan dengan memvariasi jumlah gas N_2 ekstra yang ditambahkan melalui inlet gas ekstra sesuai dengan jumlah yang diinginkan. Hasil percobaan ini disajikan dalam Gambar-5.

Dalam gambar-5, data hasil pengukuran disajikan dalam kurva tebal, sedangkan kurva patah menggambarkan data setelah dikenakan koreksi untuk pengenceran dengan laju alir total gas sebesar 500 mL per menit sebagai pembanding. Data tersaji dalam gambar-5 menunjukkan bahwa kenaikan laju alir (pemendekan waktu tinggal PbH_4 dalam reaktor) sampai dengan laju alir 400 mL per menit menghasilkan sensitivitas pengukuran absorbansi atomik Pb. Kenaikkan laju alir lebih lanjut mengakibatkan penurunan sensitivitas, dan seakan-akan keadaan optimum tercapai pada laju alir 300 - 500 mL per menit. Apabila diperhatikan secara seksama data terkoreksi (kurva patah), terlihat bahwa kenaikan laju alir gas disertai pula kenaikan sensitivitas. Hal ini dapat diterangkan sebagai berikut.



Gambar-5 Pengaruh Waktu Tinggal (laju alir gas total) PbH_4

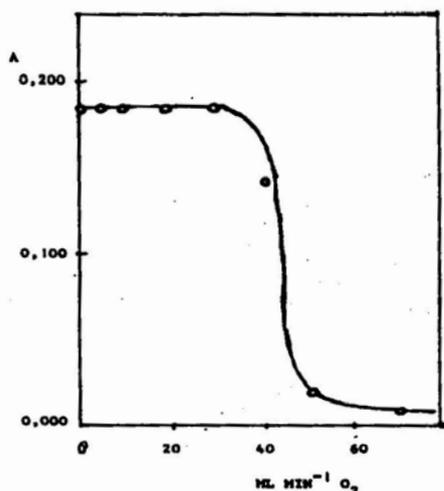
Diasumsikan bahwa dalam reaktor PbH_4 terdekomposisi sangat cepat tanpa diikuti reaksi lanjut yang menyebabkan lenyapnya atom Pb yang dihasilkan. Apabila asumsi ini benar, dapat diharapkan bahwa sensitivitas data terkoreksi tidak akan terpengaruh oleh variasi laju alir gas. Gambar-5 menunjukkan bahwa hal ini dijumpai pada laju alir gas yang relatif tinggi.

Kenaikkan laju alir gas akan memperpendek waktu tinggal PbH_4 dalam reaktor. Akibatnya, apabila laju dekomposisi terlalu lambat, kenaikan laju alir gas akan menurunkan sensitivitas data terkoreksi karena waktu dekomposisi yang terlalu pendek. Oleh karena itu tidak beralsan untuk menyatakan bahwa dekomposisi PbH_4 berlangsung lambat. Makin rendah laju alir total gas (makin lama waktu tinggal PbH_4 dalam reaktor), akan menjamin kesempurnaan dekomposisi PbH_4 . Akan tetapi, pengamatan di atas telah menunjukkan bahwa dekomposisi PbH_4 adalah reaksi yang cepat, sehingga rendahnya sensitivitas laju alir total gas yang rendah tidak disebabkan ketidak sempurnaan dekomposisi, melainkan oleh lenyapnya atom Pb dari "light path" pengukuran. Salah satu kemungkinan lenyapnya atom Pb ini adalah terjadinya kondensasi timbal dalam reaktor seaat setelah dekomposisi. Hal ini mengingat timbal memiliki titik didih yang relatif tinggi. Kemungkinan lain adalah keterlibatan atom

Pb dalam reaksi oksidasi dengan oksigen (sebagai kotoran dalam gas pembawa) membentuk timbal oksida yang relatif stabil dan non volatil.

Pengaruh Penambahan Ekstra Oksigen dan Hidrogen. Seperti pada percobaan sebelumnya, Percobaan ini dilaksanakan dengan mengukur absorbansi atomik Pb sebagai hasil akhir dekomposisi termal PbH_4 , yang diperoleh dengan mereaksikan secara kontinyu pada sambungan R-2, sebanyak 4 mL per menit larutan 1,0 % (b/v) $NaBH_4$ dengan larutan hasil pencampuran langsung 4 mL per menit larutan standar analit, yang mengandung 50 ng mL^{-1} Pb dan 4 mL per menit larutan 10 % (b/v) $(NH_4)_2S_2O_8$ yang dipertemukan pada sambungan R-1.

Selanjutnya, dengan bantuan gas pembawa 300 mL per menit gas N_2 , campuran reaksi ini yang mengandung gas PbH_4 dipindahkan kedalam pemisah gas-cair. Setelah gas hasil reaksi terpisah, pengaruh oksigen dalam reaktor terhadap sensitivitas pengukuran absorbansi dipelajari dengan menambahkan gas O_2 ke dalam reaktor. Dalam pelaksanaannya, penambahan O_2 ini dilakukan dengan menambahkan sejumlah tertentu gas O_2 kedalam aliran 500 mL per menit gas N_2 ekstra yang ditambahkan melalui inlet gas ekstra, sehingga laju alir total gas yang melewati reaktor praktis konstan.



Gambar-6 Pengaruh Penambahan Gas Oksigen ke dalam Reaktor

Dengan cara serupa, pengaruh hidrogen dalam reaktor terhadap sensitivitas pengukuran absorbansi dipelajari dengan menambahkan gas H_2 ke dalam reaktor (dekomposisi 4 mL per menit 1 % (b/v) $NaBH_4$ selama pembangkitan PbH_4 menghasilkan 80 ml per menit gas H_2). Dalam pelaksanaannya, penambahan H_2 ini dilakukan sebagai berikut. Laju alir gas dipertahankan konstan pada 800 mL per menit, yang terdiri atas 300 ml per menit gas N_2 sebagai gas pembawa, yang ditambahkan melalui sambungan R-2; gas H_2 (0 - 500 mL per menit) yang ditambahkan bersama dengan gas N_2 ekstra (500 - 0 mL per menit) melalui inlet gas ekstra. Hasil percobaan ini disajikan dalam gambar-6.

Data dalam gambar-6 menunjukkan bahwa pada kondisi eksperimen yang digunakan, adanya gas oksigen dalam reaktor praktis tidak mempengaruhi sensitivitas pengukuran apabila jumlah hidrogen yang ditambahkan tidak melampaui setengah dari jumlah hidrogen yang dihasilkan oleh dekomposisi $NaBH_4$ (kira-kira 80 ml per menit). Gejala serupa dijumpai pula pada dekomposisi SbH_3 , AsH_3 , dan SeH_2 (Narsito,1990). Hal ini memberi petunjuk kuat bahwa : (1) pada kondisi eksperimen yang digunakan, oksigen dan hidrogen bereaksi secara kuantitatif membentuk uap air, (2) gas hidrogen diperlukan agar dekomposisi PbH_4 dapat berlangsung dengan baik.

Pentingnya peranan gas hidrogen dalam dekomposisi PbH_4 dapat ditunjukkan lebih lanjut dalam gambar-6 di atas. Pada penambahan oksigen yang lebih besar daripada stoikiometri reaksi pembentukan uap air, terjadi penurunan sensitivitas pengukuran secara dramatik sehingga pada penambahan oksigen di atas 50 ml per menit dalam reaktor tidak dapat dijumpai atom Pb bebas. Pada keadaan ini atom Pb yang terbetuk telah teroksidasi menjadi oksida timbal. Lebih lanjut, hasil pengamatan ini petunjuk kuat bahwa adanya gas hidrogen dalam reaktor sangat diperlukan untuk melindungi Pb dari reaksi oksidasi dengan oksigen. Walaupun demikian, dalam pandangan analitik praktis adanya gas hidrogen adalah tidak relevan untuk dipermasalahkan karena gas ini selalu

terbentuk dalam setiap proses pembentukan senyawa hidrida.

Gambar-6 menunjukkan bahwa sensitivitas pengukuran absorbansi akan turun apabila dalam reaktor terdapat gas hidrogen dalam jumlah yang terlalu besar. Makin besar jumlah gas hidrogen yang ditambahkan ke dalam reaktor, makin besar pula penurunan sensitivitas yang terjadi. Kelakuan ini sesuai dengan asumsi bahwa reaksi dekomposisi termal plumban berlangsung menurut reaksi fasa gas : $\text{PbH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{Pb}(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g})$, mengikuti azas Le Chatelier. Makin tinggi konsentrasi hidrogen dalam reaktor akan memaksa kesetimbangan ke kiri, dan mengakibatkan penurunan absorbansi (konsentrasi) Pb (g) yang terukur.

KESIMPULAN

Berdasarkan pada data dan informasi yang diperoleh dalam penelitian ini, dapat disimpulkan beberapa hal berikut :

1. Langkah pra-oksidasi yang bertujuan untuk mengkonversi Pb^{2+} merupakan langkah yang sangat penting yang menentukan keberhasilan pembangkitan PbH_4 . Penelitian ini menunjukkan bahwa oksidator 10 % (b/v) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ dapat digunakan untuk keperluan ini. Perlu diperhatikan bahwa penggunaan oksidator akan meningkatkan konsumsi NaBH_4 yang dapat menurunkan sensitivitas pengukuran akibat dari peningkatan faktor pengenceran oleh gas H_2 yang secara simultan dihasilkan.
2. Penggunaan gas pembawa pada laju alir rendah, yang diharapkan digunakan sebagai dasar untuk meningkatkan sensitivitas pengukuran, tidak dapat diterapkan dalam determinasi timbal secara AAS pembangkitan hidrida, karena dekomposisi termal PbH_4 yang berlangsung sangat cepat memperbesar peluang keterlibatan proses kondensasi logam Pb yang mengakibatkan lenyapnya uap atom Pb dari sistem pengukuran AAS.
3. Data yang dapat diperoleh dalam penelitian ini sejalan dengan asumsi bahwa dekomposisi termal plumban

mengikuti pola reaksi : $\text{PbH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{Pb}(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g})$. Pemurnian nitrogen sebagai gas pembawa terhadap impurities oksigen tidak diperlukan dalam deteksi timbal secara AAS pembangkitan hidrida. Eksistensi oksigen sistem ini tidak akan mengganggu kualitas pengukuran sepanjang jumlah absolut oksigen tersebut secara stoikiometrik tidak melampaui jumlah absolut hidrogen hasil hidrolisis NaBH_4 , yang terdapat dalam reaktor.

DAFTAR PUSTAKA

1. Chapman, J.F. dan L.S. Dale, 1979; *Atomic Absorption Spectrometric Determination of Some Elements Forming Volatile Hydrides with a Heated Cell Atomizer and Gas Handling System, Analytica Chimica Acta*, 111, 137 - 144.
2. Dedina, J. dan I. Rubeska, 1980; *Hydride Atomization in a Cool Hydrogen-Oxygen Flame Burning in a Quartz Tube Atomizer, Spectrochimica Acta*, 35 B, 119 - 128
3. Fleming, H.D. dan R.G. Ide, 1976; *Determination of Hydride Forming Metals in Steel by Atomic Absorption Spectrometry, Analytica Chimica Acta*, 83, 67 - 82.
4. Godden, R.G. dan D.R. Thomerson, 1980; *Generation of Covalent Hydrides in Atomic Absorption Spectroscopy, A Review, The Analyst (London)*, 105, 1137 - 1154.
5. Holak, W., 1969; *Gas Sampling Technique for Arsenic Determination by Atomic Absorption Spectrometry, Analytical Chemistry*, 41(12), 1712 - 1723.
6. Hon, P.K., O.W. Lau, W.C. Cheung, dan M.C. Wong, 1980; *An Atomic Absorption Spectrometric Determination of Arsenic, Bismuth, Lead, Antimony, Selenium, and Tin with a Flame Heated Silica T Tube*

- after Hydride Generation, *Analytica Chimica Acta*, **115**, 355 - 359.
7. Nakahara, T., 1983; *Application of Hydride Generation Techniques in Atomic Absorption, Atomic Fluorescence, and Plasma Atomic Emission Spectroscopy*, *Progress in Analytical Atomic Spectroscopy*, **6**, 163 - 223
 8. Narsito, 1996; *Evaluasi Kandungan Arsen, Antimon, dan Selenium dalam Batubara, Dalam Rangka Pemantauan terhadap Potensinya sebagai Salah Satu Sumber Pencemaran*, *IndoKimia*, **Volume 2**, No. 1, ISSN: 0854-3410.
 9. Siemer, D.D, dan P. Koteel, 1977; *Comparisons of Methods of Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometric Determination of Arsenic and Selenium*, *Analytical Chemistry*, **49**, 1096 - 1099.
 10. Sutarno dan Narsito, 1994, *Karakteristik Pembangkitan Senyawa Hidrida Volatil Beberapa Spesies Arsenik*, *Buletin Penelitian Pasca Sarjana UGM*, Seri B : Kelompok Ilmu Pengetahuan Alam dan Teknologi, **Volume 7, No. 1B**. ISSN: 0215-7268.