

ANALISIS SENYAWA DIFENILTIMAH(IV) DIBENZOAT VOLTAMMETRI GELOMBANG PERSEGI

Eka Hurwaningsih^{1*}, dan Hardoko Insan Qudus²

¹ Mahasiswa Jurusan Kimia, Universitas Lampung, Bandar Lampung, 35145

² Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Lampung, Bandar Lampung, 35145

hardoko.insan@fmipa.unila.ac.id

Artikel Info

Diterima
tanggal
31.01.2017

Disetujui
publikasi
tanggal
31.03.2017

Kata kunci :
difeniltimah(IV)
dibenzoat,
gelombang
persegi,
voltammetri

ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian tentang analisis voltammetri terhadap senyawa difeniltimah(IV) dibenzoat menggunakan teknik voltammetri gelombang persegi. Senyawa difeniltimah(IV) dibenzoat $[(C_6H_5)_2Sn(OCOC_6H_5)_2]$ merupakan senyawa baru turunan dari difeniltimah(IV) diklorida yang telah disintesis. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk menyiapkan metode analisis kimia senyawa baru tersebut dengan menggunakan teknik voltammetri gelombang persegi yang kedepannya dapat dimanfaatkan untuk mengevaluasi daya guna dan tingkat bahayanya. Validitas metode dipelajari melalui pengukuran larutan standar difeniltimah(IV) dibenzoat dengan konsentrasi 0,0 ; $6,4 \times 10^{-4}$; 12×10^{-4} ; $19,2 \times 10^{-4}$; $25,6 \times 10^{-4}$; dan 32×10^{-4} M; dalam sistim pelarut air-DMSO dan konsentrasi elektrolit pendukung NaCl 0,02 M; pada kondisi potensiostat : jendela potensial +700 mV hingga +1400 mV, laju selusur 100 mV/s. Uji tersebut dilakukan dengan sistem tiga elektrode yaitu Au sebagai elektroda kerja planar, kawat Ag sebagai elektroda pembanding *pseudo*, dan Pt sebagai elektrode bantu. Hasil penelitian menunjukkan bahwa metode analisis dengan teknik voltammetri gelombang persegi untuk senyawa difeniltimah(IV) dibenzoat memberikan persamaan regresi $i_p = 2,26 C + 4,62$ dengan koefisien korelasi $r = 0,99499$; RSD = 2,39 %; sensitivitas $S = 2,26 \mu A/mM$ dan limit deteksi $L_D = 1,42 \times 10^{-4}$ M.

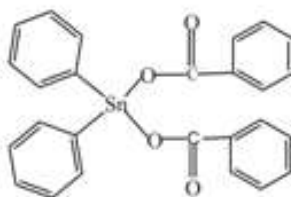
ABSTRACT

A study of voltammetric analysis of diphenyltin(IV) dibenzoate compound has been done using square wave voltammetry technique. The compound of diphenyltin(IV) dibenzoate $[(C_6H_5)_2Sn(OCOC_6H_5)_2]$ is a novel compound derived from diphenyltin(IV) dichloride which has been synthesized. The purpose of this study is to prepare a method of chemical analysis of the new compound by using a square wave voltammetry. In the future can be utilized to evaluate the usefulness and the level of danger. The validity of the method was studied by measurement of standard solution of diphenyltin(IV) dibenzoate with a concentration of 0.0; 6.4×10^{-4} ; 12×10^{-4} ; 19.2×10^{-4} ; 25.6×10^{-4} ; and 32×10^{-4} M; In a water-DMSO solvent system and supporting electrolyte concentration of 0.02 M NaCl; At potentiostat conditions: potential window +700 mV to +1400 mV, scan rate potential of 100 mV/s. The test was performed with a three electrode system that is Au as a planar working electrode, Ag wire as pseudo reference electrode, and Pt as auxiliary electrode. The results showed that the method of analysis with square wave voltammetry technique for diphenyltin(IV) dibenzoate compound gave the regression equation $i_p = 2.26 C + 4.62$ with correlation coefficient $r = 0.99499$; RSD = 2.39%; Sensitivity $S = 2.26 \mu A/mM$ and detection of limit LOD = 1.42×10^{-4} M.

PENDAHULUAN

Telah diketahui bahwa logam timah atau *Stannum* (Sn) bersifat racun, hal ini merupakan ancaman berbahaya bagi manusia. Dalam bentuk kompleksnya, seperti organotimah, khususnya organotimah(IV) memiliki aktivitas biologis yang sangat kuat. Sebagian besar senyawa organotimah(IV) bersifat toksik walaupun pada konsentrasi rendah. Aktivitas biologis ini ditentukan oleh jumlah gugus organik yang terikat pada pusat atom Sn. Senyawa organotimah karboksilat diberikan perhatian khusus dikarenakan senyawa ini memiliki kemampuan biologis yang kuat dibandingkan senyawa organotimah lainnya (Mahmood *et al.*, 2003; Pallerito and Nagy, 2002).

Selain itu organotimah(IV) mempunyai aktivitas sebagai penstabil dalam produksi plastik, pestisida dalam pertanian, katalis, pelapis kaca, *stabilizer* polivinilklorida, antikanker dan antitumor (Gielen, 2003), *antifouling agents* pada cat (Blunden and Hill, 1991), antimikroba dan antifungi (Bonire *et al.*, 1998), serta inhibitor korosi (Rastogi *et al.*, 2005; Singh *et al.*, 2010; Rastogi *et al.*, 2011; Hadi *et al.*, 2009). Hingga saat ini, telah dsintesis turunan senyawa organotimah, yaitu senyawa difeniltimah(IV) oksida yang direaksikan dengan asam benzoat menghasilkan senyawa baru difeniltimah(IV) dibenzoat dengan aktivitas yang baik sebagai antikorosi, dengan struktur molekulnya dapat dilihat pada Gambar 1 (Sukamto, 2016).



Gambar 1. Struktur molekul senyawa difeniltimah(IV) dibenzoat (Sukamto, 2016)

Sejauh ini fabrikasi terhadap senyawa baru difeniltimah(IV) dibenzoat belum dilakukan, namun demikian perlu disiapkan metode analisisnya guna mengevaluasi daya guna dan tingkat bahaya secara kimiawi. Pada penelitian ini, analisis kimia senyawa baru difeniltimah(IV) dibenzoat dilakukan secara voltametri gelombang persegi dengan menggunakan elektrode kerja emas. Metode tersebut sebelumnya telah diaplikasikan untuk analisis senyawa difeniltimah(IV) klorida (Oktiana, 2015) dan senyawa trifeniltimah(IV) klorida (Nainggolan dan Qudus, 2016). Teknik pengukuran arus pada voltametri gelombang persegi dibagi menjadi dua

bagian yaitu bagian pertama di akhir puncak dan pengukuran kedua di akhir lembah. Kelebihan teknik voltammetri gelombang persegi ini bila dibandingkan dengan teknik voltammetri lainnya yaitu dapat mengukur arus sangat cepat dan memiliki sensitivitas yang tinggi juga limit deteksi yang rendah (Wang, 2000). Berdasarkan pada uraian di atas, maka pada penelitian ini akan disiapkan metode analisis kimia terhadap senyawa baru difeniltimah(IV) dibenzoat dengan memodifikasi metode yang telah dilakukan oleh Oktiana (2015) serta Nainggolan dan Qudus (2016). Manfaat dari penelitian ini yaitu memberi informasi mengenai metode analisis kimia senyawa baru difeniltimah(IV) dibenzoat secara voltammetri gelombang persegi.

METODE

Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini adalah neraca analitik, *magnetic stirrer*, labu takar 10 mL, gelas beker 50 mL, pipet tetes, potensiostat eDAQ sistem tiga elektrode, elektrode emas sebagai elektrode kerja (*working electrode*), kawat Ag sebagai elektrode pembanding *pseudo* (*pseudo reference electrode*), dan Pt sebagai elektrode bantu (*counter electrode*).

Bahan yang digunakan pada penelitian ini yaitu senyawa difeniltimah(IV) dibenzoat, pelarut sistim akuabides-dimetil sulfoksida (DMSO), dan natrium klorida (NaCl) sebagai elektrolit pendukung.

Prosedur Penelitian

Prosedur penelitian ini memodifikasi metode penelitian analisis kimia terhadap senyawa baru difeniltimah(IV) dibenzoat yang telah dilakukan oleh Oktiana (2015) serta Nainggolan dan Qudus (2016).

1. Pembuatan Larutan Standar Difeniltimah(IV) dibenzoat 4×10^{-3} M

Untuk membuat larutan standar difeniltimah(IV) dibenzoat 4×10^{-3} M, diambil 103,4 mg difeniltimah(IV) dibenzoat dilarutkan dengan 8,4 mL DMSO selanjutnya *distirer* agar larut sempurna dan ditambahkan akuabides ke dalam labu takar 50 mL sampai tanda batas.

2. Pembuatan Larutan Standar Difeniltimah(IV) Dibenzoat

Pembuatan larutan standar difeniltimah(IV) dibenzoat pada konsentrasi $0,8 \times 10^{-3}$; $1,6 \times 10^{-3}$; $2,4 \times 10^{-3}$; $3,2 \times 10^{-3}$; dan 4×10^{-3} M dilakukan dengan cara pengenceran bertingkat dengan

akuabides dalam labu takar 10 mL dari larutan standar difeniltimah(IV) dibenzoat 4×10^{-3} M yang telah dibuat sebelumnya.

3. Pembuatan Larutan Elektrolit Pendukung Natrium Klorida 0,1 M

Sebanyak 0,585 g NaCl dilarutkan dengan akuabides dalam gelas beker, kemudian dimasukkan ke dalam labu takar 100 mL dan ditambah akuabides sampai tanda tera serta dihomogenkan.

4. Pengukuran Larutan Blangko

Larutan blangko dibuat dengan cara mencampurkan 2,5 mL DMSO dengan 7,5 mL akuabides dalam labu takar 10 mL sampai homogen. Sebanyak 2 mL larutan blangko dimasukkan ke dalam sel elektrolisis 2,5 mL. Kemudian ditambahkan 0,5 mL larutan elektrolit pendukung NaCl 0,1 M. Selanjutnya larutan tersebut diukur dengan potensiostat pada jendela potensial + 700 mV hingga + 1400 mV dengan laju selusur 100 mV/s.

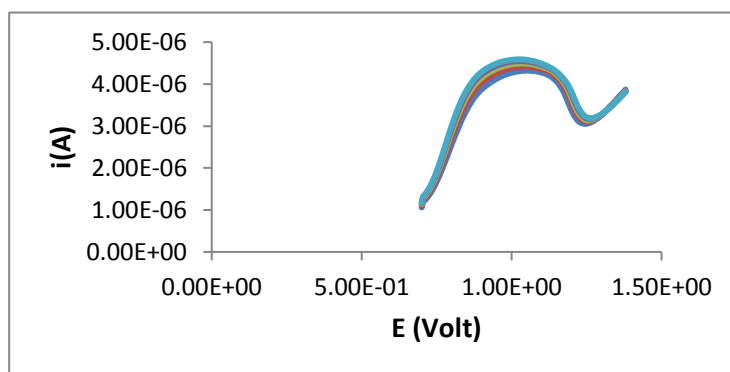
5. Uji Senyawa Difeniltimah(IV) dibenzoat

Pada uji ini, dilakukan pengukuran menggunakan potensiostat eDAQ dengan teknik voltammetri gelombang persegi menggunakan larutan standar difeniltimah(IV) dibenzoat yang telah dibuat dengan variasi konsentrasi $0,8 \times 10^{-3}$; $1,6 \times 10^{-3}$; $2,4 \times 10^{-3}$; $3,2 \times 10^{-3}$; dan 4×10^{-3} M. Sebanyak 2 mL larutan standar dimasukkan ke dalam sel elektrolisis 2,5 mL, kemudian ditambahkan 0,5 mL larutan elektrolit pendukung NaCl 0,1 M. Selanjutnya larutan tersebut diukur dengan potensiostat pada jendela potensial + 700 mV hingga + 1400 mV dengan laju selusur 100 mV/s.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Voltammogram Larutan Blangko

Larutan blangko diukur pada jendela potensial +700 mV hingga +1400 mV dan laju selusur 100 mV/s dengan menggunakan teknik voltammetri gelombang persegi. Adapun voltammogramnya dapat dilihat pada Gambar 2. Data nilai i_p dan E_p hasil larutan blangko dengan elektrode kerja emas menggunakan voltammetri gelombang persegi dapat dilihat pada Tabel 1.



Gambar 2. Voltammogram Gelombang Persegi Larutan Blangko pada Laju Selusur Potensial 100 mV/s

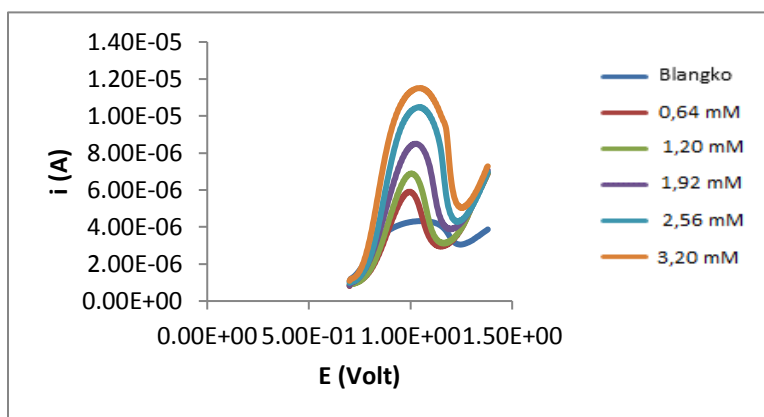
Tabel 1. Nilai E_p Dan i_p Blangko Menggunakan Teknik Voltametri Gelombang Persegi pada Laju Selusur Potensial 100 mV/s

Pengulangan	E_p (Volt)	i_p (μA)
1	1,040	4,32
2	1,035	4,42
3	1,040	4,49
4	1,035	4,55
5	1,035	4,59
Rata-rata	1,037	4,47
SD	0,003	0,107

Voltammogram Larutan Senyawa Difeniltimah(IV) Dibenzoat

Pada penelitian ini konsentrasi larutan standar difeniltimah(IV) dibenzoat yang diukur telah berubah menjadi $6,4 \times 10^{-4}$; 12×10^{-4} ; $19,2 \times 10^{-4}$; $25,6 \times 10^{-4}$; dan 32×10^{-4} M, karena terjadi pengenceran. Begitu pula dengan konsentrasi elektrolit pendukung NaCl menjadi 0,02 M. Voltammogram hasil pengukuran larutan standar difeniltimah(IV) dibenzoat dengan variasi konsentrasinya menggunakan voltametri gelombang persegi disajikan pada Gambar 3.

Terbentuknya voltammogram larutan standar difeniltimah(IV) dibenzoat diakibatkan adanya laju selusur potensial yang menaik (oksidasi) yang diberikan. Oksidasi pada senyawa tersebut terjadi pada salah satu ikatan Sn-O benzoat (lihat Gambar 1) yang diduga membentuk suatu radikal kation sehingga memunculkan nilai potensial puncak oksidasi (E_p) dan arus puncak oksidasi (i_p). Dari voltammogram larutan standar tersebut dapat diidentifikasi nilai i_p dan E_p seperti yang disajikan secara berturut-turut pada Tabel 2 dan Tabel 3.



Gambar 3. Voltammogram gelombang persegi larutan blangko dan senyawa difeniltimah(IV) dibenzoat pada variasi konsentrasinya

Tabel 2. Nilai E_p Larutan Standar Difeniltimah(IV) Dibenzoat pada Variasi Konsentrasi Menggunakan Teknik Voltammetri Gelombang Persegi

No	E_p (Volt)				
	$6,4 \times 10^{-4}$ M	$12,0 \times 10^{-4}$ M	$19,2 \times 10^{-4}$ M	$25,6 \times 10^{-4}$ M	$32,0 \times 10^{-4}$ M
1	1,070	1,005	1,035	1,045	1,040
2	1,075	1,015	1,030	1,050	1,040
3	1,075	1,015	1,035	1,050	1,040
4	1,080	1,015	1,030	1,045	1,040
5	1,070	1,000	1,030	1,045	1,055
Rata-rata	1,074	1,010	1,032	1,047	1,043
SD	0,004	0,007	0,003	0,003	0,007

Tabel 3. Nilai i_p Larutan Standar Difeniltimah(IV) Dibenzoat Pada Variasi Konsentrasi Menggunakan Teknik Voltammetri Gelombang Persegi

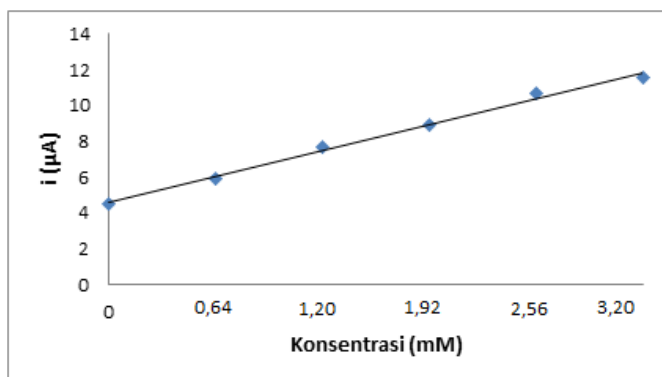
No	i_p (μA)				
	$6,4 \times 10^{-4}$ M	$12,0 \times 10^{-4}$ M	$19,2 \times 10^{-4}$ M	$25,6 \times 10^{-4}$ M	$32,0 \times 10^{-4}$ M
1	5,91	6,90	9,62	10,48	11,58
2	5,98	8,02	8,50	10,64	11,58
3	5,96	8,36	9,62	10,79	11,58
4	5,97	7,86	8,50	10,94	11,58
5	5,97	7,91	8,50	10,48	11,51
Rata-rata	5,96	7,81	8,95	10,67	11,57
SD	0,028	0,545	0,613	0,200	0,031

Berdasarkan Tabel 3, kenaikan arus puncak (i_p) oksidasi pada pengukuran larutan standar difeniltimah(IV) dibenzoat dipengaruhi oleh konsentrasi analit. Semakin tinggi konsentrasi analit, maka semakin tinggi pula arus yang dihasilkan. Jadi dapat disimpulkan bahwa meningkatnya arus puncak sebanding dengan meningkatnya konsentrasi analit (Wang, 2000). Sedangkan menurut Tabel 2, diperoleh nilai E_p teroksidasi senyawa difeniltimah(IV) dibenzoat berkisar di antara 1,041 V pada variasi konsentrasi senyawa uji. Pada senyawa induknya, difeniltimah(IV) diklorida dengan kondisi yang sama memberikan nilai E_p teroksidasi sekitar 0,974 V (Oktiana, 2015). Hal tersebut menunjukkan bahwa kenaikan nilai E_p sudah konsisten, sesuai akibat pengaruh penggantian dua substituen klorida oleh dua substituent benzoat.

Validasi Metode

1. Linieritas

Linieritas dapat diartikan sebagai suatu parameter validasi metode yang menggambarkan korelasi antara konsentrasi larutan standar dengan sinyal hasil pengukuran. Pada uji linieritas dapat dilakukan dengan membuat kurva kalibrasi larutan standar terhadap sinyal hasil pengukuran. Kurva kalibrasi diperoleh dengan mengukur larutan standar difeniltimah(IV) dibenzoat pada variasi konsentrasi $6,4 \times 10^{-4}$; 12×10^{-4} ; $19,2 \times 10^{-4}$; $25,6 \times 10^{-4}$; dan 32×10^{-4} M dengan teknik voltametri gelombang persegi. Menurut Miller and Miller (2010), pada pengukuran secara analitik disyaratkan nilai koefisien korelasi dari kurva kalibrasi adalah $r > 0,99$. Kurva kalibrasi hasil pengukuran dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 4. Kurva Kalibrasi Pengukuran Difeniltimah(IV) Dibenzoat Menggunakan Teknik Voltametri Gelombang Persegi

Uji linieritas menghasilkan kurva kalibrasi seperti yang disajikan pada Gambar 4, dengan memberikan persamaan regresi yaitu $y = 2,26x + 4,62$ dan nilai koefisien korelasi (r) = 0,99499.

2. Presisi (Ketelitian)

Presisi (ketelitian) dapat diartikan sebagai suatu parameter validasi metode analisis yang menggambarkan derajat kesesuaian dari hasil pengukuran suatu sampel pada kondisi yang ditentukan. Untuk mengevaluasi ketelitian dari data analisis yaitu dengan menghitung nilai standar deviasi (SD) atau menghitung nilai standar deviasi relatif (RSD) yang menggunakan Persamaan 1, dengan nilai RSD yang baik adalah $< 5\%$ untuk tingkat kepercayaan 95% (Riyanto, 2014). Pada penelitian ini, untuk memperoleh nilai RSD dilakukan pengukuran larutan blangko sebanyak 5 kali dan penghitungannya dengan menggunakan Persamaan 1, kemudian nilai RSD yang diperoleh disajikan pada Tabel 4.

$$RSD = \frac{SD}{x} \times 100\% \quad (1)$$

3. Limit Deteksi (L_D)

Limit deteksi dapat diartikan sebagai suatu parameter validasi metode untuk mengetahui batas terkecil analit yang dapat dideteksi. Limit deteksi ditentukan dengan menggunakan persamaan regresi pada kurva kalibrasi. Pada uji limit deteksi ditentukan dengan mengukur larutan standar secara berulang-ulang (*repeatability*), penentuan limit deteksi dengan Persamaan 2 (Miller dan Miller, 2010). Hasil pengukuran yang diperoleh dapat dilihat pada Tabel 4.

$$L_D = \frac{3 \times SD}{b} \quad (2)$$

4. Sensitivitas (S)

Sensitivitas adalah perubahan sinyal yang linier pada variasi atau perubahan konsentrasi dari larutan standar. Nilai sensitivitas dalam hal ini ekuivalen dengan konstanta yang merupakan nilai *slope* atau kemiringan dari kurva kalibrasi atau pada persamaan regresi liniernya (Harvey, 2000). Pada penelitian ini, nilai sensitivitasnya disajikan pada Tabel 4.

Tabel 4. Nilai Validasi Senyawa Difeniltilmah(IV) Dibenzoat Menggunakan Teknik Voltametri Gelombang Persegi

$y = ax + b$	R	L_D (M)	S ($\mu\text{A}/\text{mM}$)	SD	RSD (%)
$i_p = 2,26 C + 4,62$	0,99499	$1,42 \times 10^{-4}$	2,26	0,107	2,39

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, maka dapat disimpulkan bahwa (1) metode gelombang persegi dapat digunakan untuk menganalisis senyawa baru difeniltilmah(IV) dibenzoat; (2) validasi metode dengan teknik voltametri gelombang persegi menunjukkan bahwa persamaan regresi linier ($i_p = 2,26 C + 4,62$); nilai koefisien korelasi ($r = 0,99499$), sensitivitas ($S = 2,26 \mu\text{A}/\text{mM}$); limit deteksi ($L_D = 1,42 \times 10^{-4} \text{ M}$); standar deviasi ($SD = 0,107$); dan standar deviasi relatif ($RSD = 2,39 \%$).

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih kepada Laboratorium Kimia Analitik dan Instrumentasi Jurusan Kimia FMIPA Universitas Lampung yang telah memfasilitasi penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Blunden, S.J., and Hill, R., 1991, *Bis(tributyltin) Oxide As A Wood Preservative: Its Conversion To Tributyltin Carboxylates in Pinus sylvestris*. *Applied Organometallic Chemistry*, 4: 63-68.
- Bonire, J.J., Ayoko, G.A., Olurinola, P.F., Ehinmidu, J.O., Jalil N.S.N., and Omachi A.A., 1998, *Syntheses and Antifungal Activity of Some Organotin(IV) Carboxylates*. *Metal-Based Drugs*. 5(4), 233-236.
- Gielen, M., 2003, *An Overview of Forty Years Organotin Chemistry Developed at The Free Universities of Brussels ULB and VUB*. *J. Braz. Chem. Soc.* 14 (6): 870-877.
- Hadi, S., Rilyanti, M., and Nurhasanah. 2009, Comparative Study on The Antifungal Activity of Some Di- and Tributyltin(IV) Carboxylate Compounds. *Modern Applied Science*. 3 (2): 12-17.
- Harvey, D., 2000, *Modern Analytical Chemistry*, The McGraw-Hill Companies, Inc., New York.

- Mahmood, S., Ali, Bhatti, M. H., Mazhar, M., and Iqbal, R., 2003, *Synthesis, Characterization, and Biological Application of Organotin(IV) Derivates of 2-(2-Fluoro-4-biphenyl) Propanoid Acid*. Turkish Journal of Chemistry. 27: 657-666.
- Miller, J.C. and Miller, J.N., 2010, *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, Sixth Edition. Perason Education Limited. Essex.
- Nainggolan, T. dan Qudus, H.I., 2016, *Analisis senyawa trifeniltimah(IV) klorida menggunakan variasi elektrode kerja emas dengan teknik voltammetri gelombang persegi*. *Anal.Environ.Chem.*, Vol.1, No.1: 47-60. Jurusan Kimia FMIPA Universitas Lampung. Bandar Lampung.
- Oktiana, S., 2015, *Analisis Senyawa Difeniltimah(IV) Diklorida Dengan Variasi Elektrode Kerja Emas Menggunakan Teknik Voltammetri Siklik dan Voltammetri Gelombang Persegi*. (Skripsi). Universitas Lampung. Bandar Lampung.
- Pallerito, L. and Nagy, L., 2002, *Organotin(IV)ⁿ⁺ Complexes Formed with Biologically Active Ligands Equilibrium and Structural Studies, and Some Biological Aspects*. *Coord Chem. Rev.* 224: 111-150.
- Rastogi, R. B., M. M. Singh, K. Singh and Yadav, M., 2005, *Organotin Dithiohydrazodicarbonamides as Corrosion Inhibitors for Mild Steel Dimethyl Sulfoxide Containing HCl*. *Port, Electrochim. Acta.* 22: 315-332.
- Rastogi, R.B., Singh, M.M., Singh, K., and Yadav, M., 2011, *Organotin Dithiobiuretsas Corrosion Inhibitors for Mild Steel-Dimethyl Sulfoxide Containing HCl*. *Afr. J. of Pure Appl. Chem.* 5(2): 19-33.
- Riyanto, 2014, *Validasi dan Verifikasi metode Uji*, Penerbit Deeppublish, Yogyakarta.
- Singh, R.P., Chaudary and Khausik, N.K., 2010, *A Review Organotin Compounds in Corrosion Inhibitor*. *Rev, Inorg, Chem.* 30 (4): 275-294.
- Sukamto, 2016, *Sintesis dan Karakterisasi Serta Uji Aktivitas Antikorosi Senyawa Turunan Organotimah(IV) Benzoat Terhadap Baja Lunak Dalam Medium Korosif NaCl*. (Skripsi). Universitas Lampung. Bandar Lampung.
- Wang, J., 2000, *Analytical Electrochemistry*. Second Edition, Willey-VCH. New York. 68-74.