

**ANALISIS DIAZINON SECARA DIFERENSIAL PULSA VOLTAMETRI
DIBANDINGKAN DENGAN KROMATOGRAFI**
(Diazinon Analysis with Differential Pulse Voltametry Compared to Chromatography)

Pirim Setiarso*, Buchari, Indra Noviandri**, dan Didin Mujahidin****

*Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Surabaya.

*Ds. Ngepeh RT. 03/RW 03, Kec. Loceret, Kab. Nganjuk, Jawa Timur 64471
Pirim_setiarso@yahoo.co.id

**Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Bandung.

Diterima: 20 Mei 2011

Disetujui: 28 Juni 2011

Abstrak

Telah dilakukan penelitian penentuan diazinon dari sampel tanah pertanian di beberapa kecamatan Kabupaten Nganjuk Jawa Timur menggunakan elektroda kerja tembaga amalgam padat (CuSAE) secara diferensial pulsa voltametri (DPV) dibandingkan dengan metode kromatografi. 100 g sampel tanah pertanian yang dihaluskan dengan ukuran 100 mesh diekstraksi menggunakan aseton. Ekstraksi dilakukan menggunakan ekstraktor soxhlet dengan 10 kali sirkulasi. Hasil ekstraksi sebagian ditambahkan surfaktan SDS untuk dianalisis secara voltametri menggunakan elektroda CuSAE dan sebagian dianalisis menggunakan kromatografi cair kinerja tinggi (HPLC). Analisis voltametri dilakukan pada pH 3 dengan elektrolit pendukung CaCl_2 menggunakan standar adisi. sedangkan analisis dengan HPLC menggunakan grafik standar. Berdasarkan data voltamogram dan kromatogram yang telah diolah dengan program origin 7.0 menghasilkan perolehan kembali rata-rata diazinon (97.40 ± 1.02 %) pada voltametri dan (100.98 ± 7.10 %) pada HPLC. Analisis diazinon kedua metode dibandingkan dengan uji t ($t_{\text{hitung}} = 0.4785 < t_{\text{tabel}} = 2.31$) sehingga tidak ada perbedaan hasil antara metode voltametri dan HPLC.

Kata kunci: diazinon, elektroda CuSAE, voltametri, HPLC

Abstract

The research has been done for determination of diazinon in agricultural soil samples from several districts in Nganjuk, East Java. Solid copper amalgam (CuSAE) used as a working electrode using differential pulse voltammetry (DPV) compared with chromatographic method. Around 100 g sample of agricultural soil with a size 100 mesh was extracted using 100 ml acetone. The extraction was done using extractor soxhlet with 10 times the circulation. A part of the extraction yield was added SDS surfactant for analysis by DPV, and another part analyzed by using high performance liquid chromatography (HPLC). Voltammetric analysis carried out at pH 3 with CaCl_2 as a supporting electrolyte using standard addition method, while the analysis by HPLC using calibration curve (standard graphic). Based on the data from voltammograms and chromatograms after processing data using Origin 7.0 programme, the average of recovery of diazinon found to be 97.40 ± 1.02 % and 100.98 ± 7.10 % using voltammetry and HPLC methods, respectively. The results from both of methods compared using t test ($t_{\text{count}} = 0.4785 < t_{\text{table}} = 2.31$). Therefore, there is no differences between the results from voltammetry method compared with HPLC method.

Keywords: diazinon, copper solid amalgam electrode, voltammetry, HPLC

PENDAHULUAN

Analisis pestisida dari berbagai sampel seperti air atau spesies dari makhluk hidup umumnya dilakukan dengan menggunakan teknik kromatografi, diantaranya kromatografi gas kromatografi cair kinerja tinggi dan kromatografi gas yang digabung dengan spektroskopi massa (GC-MS) (Buser, 1995). Teknik analisis pestisida lainnya adalah menggunakan biosensor berdasarkan *enzyme linked immunosorbent assay* (ELISA) yang digunakan untuk memonitor pestisida di lingkungan (Marty, *et al*, 1988). Gankin telah melakukan analisis pestisida menggunakan kromatografi kolom yang berisi resin XAD-2 yang dilanjutkan dengan teknik GC-MS untuk menentukan senyawa pestisida dalam air dan hewan air *Catfish* (Gankin, 1995).

Analisis pestisida tersebut diperlukan untuk memantau pestisida mengingat keberadaannya di lingkungan dapat meracuni makhluk hidup apabila melampaui ambang batas yang diijinkan. Ambang batas pestisida di lingkungan yang diijinkan, berbeda di beberapa negara. Sebagai contoh *Brazilian National Council for the Environment* menetapkan 50 ug L⁻¹ pada air limbah sedangkan *Environmental Protection Agency of the United States* menerapkan 10 ug L⁻¹ pada air alam (Souza, *et al*, 2007) dan Indonesia memberi ambang batas pestisida 2 mg L⁻¹.

Teknik analisis pestisida dengan HPLC dan gas kromatografi relatif sering digunakan dibandingkan dengan teknik spektrometri dan elektrometri. Analisis pestisida menggunakan kromatografi gas dipandang cepat dan memerlukan sampel dalam ukuran μL , terlebih lagi bila digunakan GC-MS dilengkapi dengan

katalog senyawa maka jenis dan struktur molekul pestisida dapat ditentukan dalam satu kali pengerjaan.

Sejak mulai dikembangkan metode elektrometri untuk menganalisis pestisida antara lain metode polarografi dan voltametri. Elektroda tetes merkuri (DME) mulai digunakan untuk analisis pestisida. Metode ini dapat mendeteksi pestisida sampai konsentrasi 10⁻⁷ M (Barek, *et al*, 2005). Karena sifat racun dari merkuri yang dianggap dapat mencemari lingkungan kerja maka dikembangkan elektroda amalgam yang diharapkan dapat menurunkan efek racun tersebut. Elektroda amalgam yang telah dibuat dan digunakan untuk analisis pestisida di antaranya elektroda amalgam perak padat (AgSAE), elektroda amalgam tembaga padat (CuSAE) dan elektroda amalgam emas padat (AuSAE).

Pada analisis secara kromatografi, sampel diperlakukan secara fisika maupun secara kimia dengan tujuan agar sampel dapat dibaca dengan kromatografi. Perlakuan secara fisika tidak rumit namun perlakuan secara kimia mungkin sangat rumit melalui beberapa langkah di antaranya ekstraksi, distilasi, kompleksasi, atau dibuat turunannya agar dapat dibaca oleh detektor yang digunakan pada alat kromatografi. Langkah-langkah itu sudah barang tentu membawa kesalahan masing-masing kemudian terjadi penumpukan kesalahan pada proses analisis secara keseluruhan. Hal itu diharapkan tidak terjadi pada analisis dengan metode voltametri karena tanpa melalui langkah-langkah di atas kalau memang diperlukan tidak serumit yang telah disebutkan, pengukuran dapat dilakukan secara langsung sehingga tidak banyak memerlukan pereaksi kimia dan lebih murah dengan limit deteksi sama bahkan lebih baik.

Tabel 1. Analisis pestisida dan metode yang telah dilakukan

Jenis Pestisida	Elektroda dan Metode	Limit Deteksi	Peneliti dan Tahun
Paraoxon, Ethilparation, M4etilparation, diazinon	pH dimodifikasi Potensiometri	2. 10 ⁻⁸ M	Mulchandani, <i>et al</i> , 1999
Paraquat	AuME Voltametri (SWV)	0,044 ppb	Souza, <i>et al</i> , 2007
Atrazine	CuSAE Voltametri (SWV)	8,16 10 ⁻⁸ M	Dos Santos, <i>et al</i> , 2006
Gyphosate	HMDE Voltametri (SWV)	0,08 mg/L	Teo'filo, <i>et al</i> , 2004
Cypermethrin, Deltametrin	HMDE voltametri (DPV)	2,5 ug/L	Oudu, <i>et al</i> , 2001 dan 2004

Berdasarkan uraian di atas akan dilakukan penelitian analisis pestisida secara voltametri menggunakan elektroda amalgam tembaga padat yang dibuat lebih sederhana dari pembuatan CuSAE yang terdahulu. Elektroda amalgam tembaga padat yang selama ini digunakan dibuat dengan mencampurkan serbuk tembaga dan raksa. Campuran tembaga dan raksa dipanaskan pada suhu sekitar 80 °C dalam suasana asam sulfat hingga terbentuk amalgam. Berdasarkan penelitian pendahuluan terungkap bahwa pembentukan amalgam dari campuran di atas tidak sempurna. Hal ini terbukti bahwa masih tersisanya logam tembaga yang belum membentuk amalgam, selain itu warna campuran masih hitam yang diduga dari oksida merkuri dan oksida tembaga. Secara fisik amalgam hasil pembuatan ini tidak melekat dengan baik pada badan elektroda. Hal tersebut akan mempengaruhi respon elektroda terhadap analit. Adapun elektroda amalgam CuHg pada penelitian ini dibuat dari kawat tembaga yang telah dielektrodeposisi menggunakan larutan CuSO_4 0.1 M dengan waktu 25 detik. Penghantar kawat tembaga yang telah terdeposisi Cu selanjutnya diamalgamkan menggunakan larutan $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ jenuh. Cara ini diharapkan lebih sederhana dan lebih cepat. Elektroda amalgam tembaga padat hasil pembuatan dikarakterisasi secara kimia untuk menganalisis pestisida *diazinon* dari kelompok organofosfat secara voltametri. Adapun alasan dipilihnya sebagai sampel pestisida diazinon tersebut karena banyak digunakan dalam mengendalikan hama pertanian di Indonesia. Oleh karena itu penggunaan pestisida tersebut perlu pengawasan agar residu pestisida tidak mencemari lingkungan dan hasil pertanian.

Pada tahap akhir dari penelitian ini elektroda kerja amalgam tembaga padat akan diuji cobakan untuk analisis residu pestisida pada sampel nyata pestisida di lingkungan pertanian.

METODE PENELITIAN

Bahan

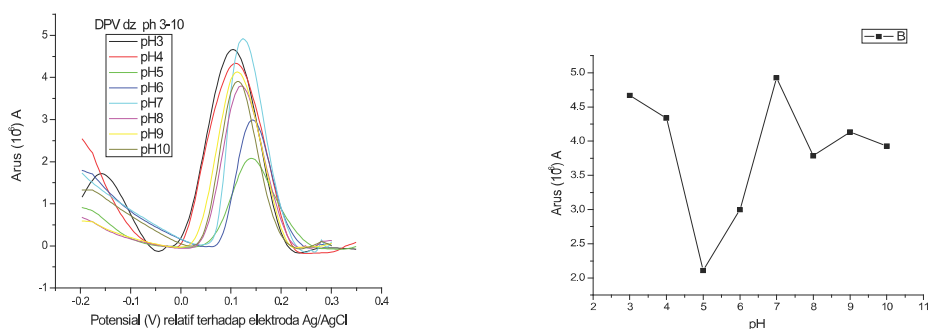
Bahan yang digunakan dalam penelitian ini di antaranya: Asetonitril pa, diazinon pa, aseton pa, SDS 98%, CaCl_2 pa, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ pa, CuSO_4 0.1 M, kawat penghantar panjang 4 cm diameter 1.2 mm, bufer Briton Robinson, sampel tanah pertanian, air suling.

Alat

Epsilon potensiostat, Waters HPLC, spectrometer UV-Vis Hp, ekstraktor soxhlet, evaporator Buchii, elektroda pembanding Ag/AgCl, elektroda Pt.

Prosedur Kerja

Pembuatan elektroda kerja CuSAE dibuat dari kawat penghantar panjang 4 cm diameter 1.2 mm dielektrodeposisi dengan Cu menggunakan larutan CuSO_4 0.1M selama 25 detik secara *control potential electrolysis* pada potensial 400 mV arus 100 μA . Selanjutnya diamalgamkan dengan mencelupkan ke dalam larutan $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ jenuh selama 1 menit. Elektroda dengan karakter terbaik diuji cobakan untuk menganalisis diazinon. Sampel pestisida diambil dari ekstraksi 100 g tanah pertanian yang telah ditambahkan 20 ml diazinon 10^{-3} M dalam aseton. Analisis diazinon hasil ekstraksi dari tanah pertanian dengan standar adisi secara diferensial pulsa voltametri. Pada analisis diazinon secara diferensial voltametri digunakan buffer Briton Robinson pH 3, elektrolit pendukung 10^{-3} M CaCl_2 , SDS 10^{-2} M. Adapun kondisi alat potensiostat epsilon pada analisis diazinon jendela potensial (-400 s/d 400) mV, laju selusur potensial 4 mV/ det, amplitudo 50, arus 100 μA , elektroda CuSAE sebagai elektroda kerja, Ag/AgCl sebagai elektroda pembanding dan Pt sebagai elektroda pembantu. Pada tahap akhir dari penelitian ini dilakukan validasi analisis diazinon hasil ekstraksi dari tanah pertanian dengan diferensial pulsa voltametri dibandingkan dengan kromatografi cair kinerja tinggi.



Gambar 1. Voltamogram DPV 10^{-5} M diazinon variasi pH (3 s/d 10) (kiri) dan plot antara pH lawan arus puncak (kanan)

HASIL DAN PEMBAHASAN

Optimasi kondisi kerja elektroda kerja CuSAE terhadap diazinon dicari pada variasi pH (3 s/d 10). Berdasarkan pengukuran 10^{-5} M diazinon dengan variasi pH didapat voltamogram.

Berdasarkan voltamogram diazinon 10^{-5} M tampak pH 3 dan pH 7 memberikan arus tinggi namun dalam penelitian ini dipilih pH 3 karena memberikan koefisien regresi tertinggi, hal ini dapat dilihat dari persamaan regresi voltamogram diazinon dengan variasi konsentrasi (Tabel 2).

Tabel 2. Persamaan regresi diazinon dengan variasi konsentrasi dan pH

pH	Persamaan Regresi	R
3	$Y=4.456+51196X$	0.99774
4	$Y=96275+46431X$	0.985681
5	$Y=1.4922+2.4700X$	0.988101
6	$Y=-11.1426+5.2628X$	0.886213
7	$Y=4.6353+5.3581X$	0.988198
8	$Y=7.8940+3.7451X$	0.959021
9	$Y=72226+4.2306X$	0.985773
10	$Y=4.4313+4.3843X$	0.995447

Adapun elektrolit pendukung untuk menurunkan arus migrasi pada pengukuran diazinon akan dipilih dari (CaCl_2 , KCl, AlCl_3) dan memberikan voltamogram seperti terlihat pada Gambar 2.:

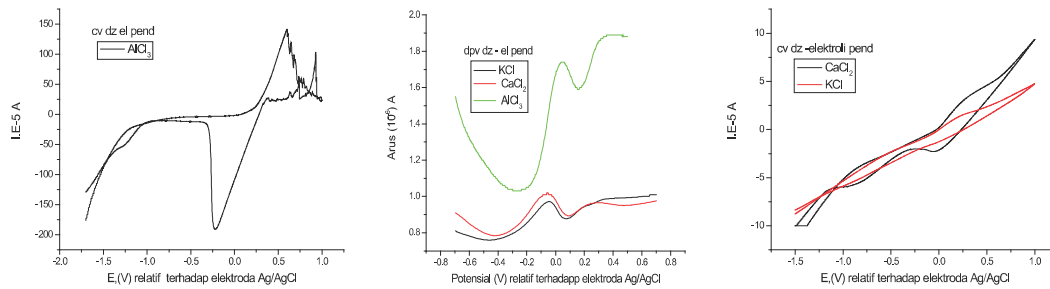
Berdasarkan voltamogram DPV elektrolit pendukung AlCl_3 memberikan arus puncak tertinggi akan tetapi pada voltamogram CV memberikan arus puncak oksidasi tidak baik disekitar (400 s/d 1000) mV sehingga untuk pengukuran diazinon dipilih elektrolit pendukung CaCl_2 . Elektrolit pendukung KCl tidak dipilih karena memberikan arus puncak DPV paling rendah.

Ekstraksi diazinon dari sampel tanah pertanian

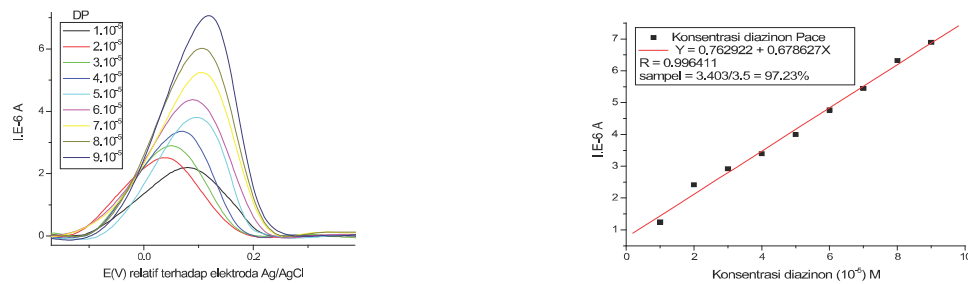
100 g tanah pertanian yang diambil dari lima kecamatan di Kabupaten Nganjuk Jawa Timur masing-masing dikeringkan dan dihaluskan serta ditambah diazinon 20 mL diazinon 10^{-3} M selanjutnya diekstraksi menggunakan 100 mL aseton pada suhu 80°C dengan ekstraksi soxhlet. Ekstraksi dijalankan 10 kali. Hasil ekstraksi diupayakan untuk menghilangkan pelarut aseton, hasilnya dibagi dua bagian, sebagian dianalisis dengan metode voltametri dan bagian lain dianalisis dengan metode kromatografi.

Tabel 3. Arus puncak DPV 10^{-5} M diazinon variasi elektrolit pendukung.

Elektrolit	I (10^{-6}) A
KCl	0.975
CaCl_2	1.017
AlCl_3	1.737



Gambar 2. Voltamogram CV dan DPV diazinon 10⁻⁵ M dengan elektrolit pendukung KCl, CaCl₂ dan AlCl₃.



Gambar 3. Voltamogram DPV dan persamaan regresi standar adisi diazinon dari sampel tanah pertanian di Kecamatan Pace Kabupaten Nganjuk Jawa Timur.

Analisis diazinon dengan metode deferensial pulsa voltametri

Hasil ekstraksi diazinon bagian satu ditentukan secara deferensial pulsa voltametri dengan standar adisi. Untuk itu dibuat 9 deret larutan yang masing-masing diisi 0.7 mL larutan hasil ekstraksi ditambah SDS 2 mL 10⁻¹ M, elektrolit pendukung CaCl₂ 2 mL 10⁻² M dan secara berurutan ditambah diazinon standar (0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8) mL 10⁻³ M dan 5 mL larutan bufer Brinton Robinson pH 3 selanjutnya diencerkan dengan air hingga 20mL. Selanjutnya larutan diukur dengan voltameter secara deferensial pulsa voltametri dengan kondisi pengukuran sebagai berikut:

- Jendela potensial: (-150 s/d 350) mV
- Arus: 100µA
- Amplitudo: 50
- Laju selusur potensial: 4 mV/detik

Elektroda: elektroda kerja CuSAE, elektroda pembantu Pt, elektroda pembanding Ag/AgCl. Berikut adalah tabel perolehan kembali diazinon yang ditentukan secara DPV menggunakan standar adisi dari sampel tanah pertanian di beberapa kecamatan kabupaten Nganjuk Jawa Timur. Persen perolehan kembali dihitung dari persamaan regresi standar adisi dan dibandingkan dengan konsentrasi diazinon yang diambil yaitu 3.5 10⁻⁵M.

Analisis diazinon dengan metode kromatografi.

Hasil ekstraksi bagian ke dua dari tanah pertanian dianalisis menggunakan kromatografi cair kinerja tinggi secara kurva standar. Untuk keperluan tersebut dibuat sederetan konsentrasi diazinon standar (1 s/d 7) 10⁻⁵ M dalam aseton selanjutnya diinjeksikan ke dalam alat HPLC. Adapun sampel

diazinon dari masing-masing kecamatan di Kabupaten Nganjuk diambil $3.5 \cdot 10^{-5}$ M dan kondisi alat HPLC pada saat analisis sebagai berikut:

Nama alat HPLC: Waters

Pengembang: Asetonitril (60): Air (40)

Kec Alir: 1 mL/ menit

Suhu operasi: 25°C

Volume injeksi: 20 μ L

Jenis kolom dan panjang kolom: RP 18,

Panjang: 20 cm; \varnothing : 0.4 mm

Detektor: UV (330 nm)

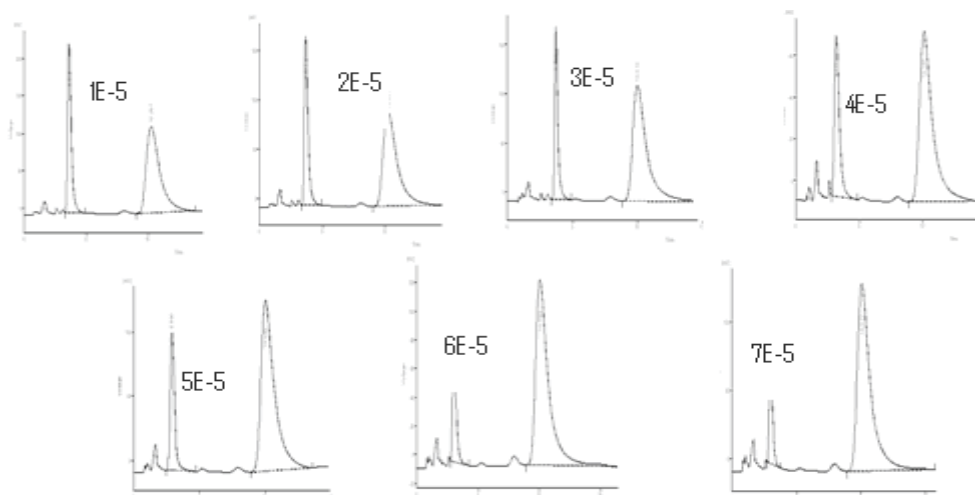
Berikut adalah kromatogram diazinon standar:

Untuk menentukan perolehan kembali sampel diazinon hasil ekstraksi secara kurva standar dialurkan antara konsentrasi lawan luas puncak kromatogram pada Gambar 4

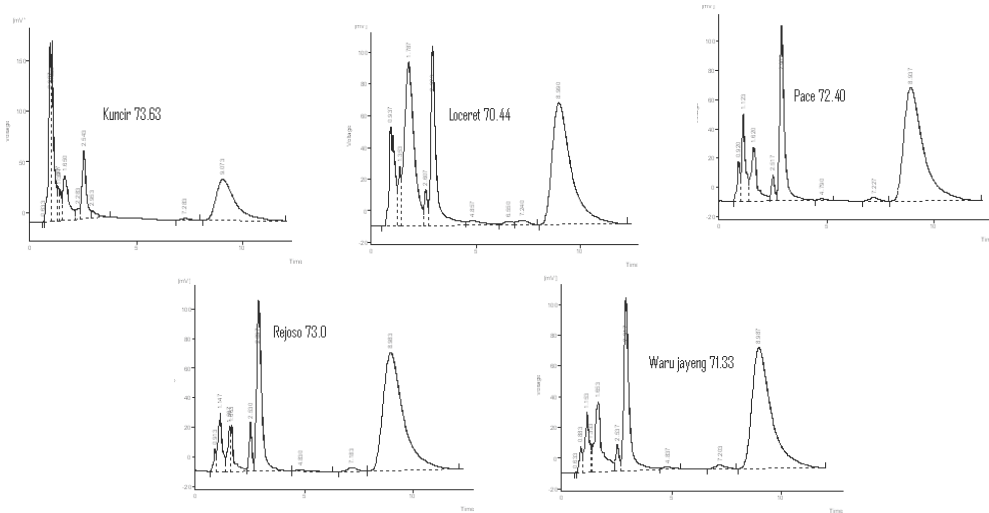
Untuk mendapatkan konsentrasi sampel diazinon hasil ekstraksi dari tanah pertanian dengan memplotkan persen luas puncak kromatogram pada Gambar 5 ke dalam persamaan regresi standar diazinon $Y = 54.1714 + 5.0893 X$ pada Gambar 6.

Tabel 3. Perolehan kembali dari diazinon secara DPV di beberapa kecamatan Kabupaten Nganjuk Jawa Timur.

Lokasi	Persamaan regresi	Konsentrasi (10^{-5}) M	% perolehan kembali
Kuncir	$Y = 0.5989 + 0.5182X$	3.467	99.06
Loceret	$Y = 0.1539 + 0.4533 X$	3.396	97.04
Pace	$Y = 0.7629 + 0.6786X$	3.403	97.23
Rejoso	$Y = 0.8197 + 0.7313X$	3.369	96.28
Waru Jayeng	$Y = 0.5896 + 0.5188X$	3.409	97.40

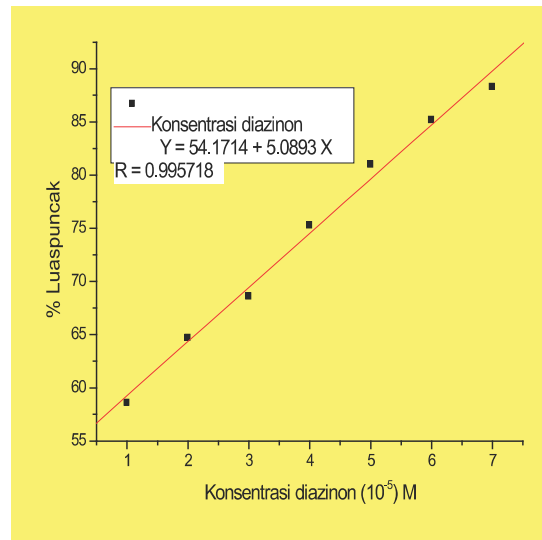


Gambar 4. Kromatogram kromatografi cair kinerja tinggi diazinon standar (1 s/d 7) 10^{-5} M dalam pelarut aseton.



Gambar 5. Kromatogram sampel diazinon hasil ekstraksi dari tanah pertanian di beberapa kecamatan Kab Nganjuk Jawa Timur

Konsentrasidiazinon (10 ⁻⁵) M	% Luas Puncak
1	58.6
2	64.7
3	68.6
4	75.3
5	81.0
6	85.2
7	88.3



Gambar 6. Kurva standar diazinon

Tabel 4. Perolehan kembali diazinon secara HPLC di beberapa kecamatan Kab Nganjuk Jawa Timur

Lokasi	Konsentrasi (10 ⁻⁵) M	% perolehan kembali
Kuncir	3.82	109.24
Loceret	3.20	91.33
Pace	3.58	102.30
Rejoso	3.69	105.70
Waru Jayeng	3.37	96.33

Untuk memvalidasi metode voltametri dan metode kromatografi, hasil perolehan kembali antara metode voltametri pada Tabel (3) dan kromatografi cair kinerja tinggi pada Tabel (4) dibandingkan dengan uji t. Adapun persamaan yang digunakan adalah:

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{s^2 \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)}} \dots\dots\dots (1)$$

Berdasarkan perhitungan jumlah $n_1 = n_2 = 5$, $t_{hitung} = 0.4785 < t_{tabel} = 2.31$ untuk 8 derajat kebebasan dan $P = 0.05$ maka dikatakan di antara dua metode kromatografi (HPLC) dan voltametri (DPV) untuk analisis diazinon dengan harga rata-rata perolehan kembali tidak ada perbedaan yang berarti.

KESIMPULAN

Berdasarkan data yang diperoleh pada penelitian ini dapat diambil kesimpulan sebagai berikut :

pH 3 dan elektrolit pendukung CaCl_2 dapat digunakan pada analisis diazinon dengan metode diferensial pulsa voltametri menggunakan elektroda kerja CuSAE, elektroda pembantu Pt dan elektroda pembanding Ag/AgCl.

Rata-rata perolehan kembali analisis diazinon dengan diferensial pulsa voltametri secara standar adisi adalah $(97.40 \pm 1.02) \%$.

Rata-rata perolehan kembali analisis diazinon dengan kromatografi cair kinerja tinggi secara kurva standar adalah $(100.98 \pm 7.10) \%$.

Tidak ada perbedaan yang berarti pada analisis diazinon menggunakan metode diferensial pulsa voltametri dan kromatografi cair kinerja tinggi melalui uji

$$t (t_{hitung} = 0.4785 < t_{tabel} = 2.31).$$

DAFTAR PUSTAKA

- Barek, J., Moreira, J.C., and Zima. J., 2005, Modern Electrochemical method for Monitoring of Chemical Carcinogen, *Sensor*, 5, 148-158
- Buser, H.R., 1995, Isomer-Selective and Enantiomere-selective Determination of DDT and Related Compounds Using Chiral High-Resolution GC/MS and Chiral HPLC, *Anal. Chem*, 67 2691-2698
- dos Santos Luciana, B.O., Abate, G., and Masini, J.C., 2006, Developing a Continuous Flow-SquareWave Voltammetry Method for Determination of Atrazine in Soil Solutions Using the Hanging Mercury Drop Electrode, *J. Braz. Chem. Soc.*, 17, 36-42.
- Gankin, Y.V., 1995, Identification of PCB Congeners by Gas Chromatography-Electron Capture Detection Employing a Quantitative Structure-Retention Model, *Anal. Chem*, 67, 2548-2555.
- Marty, J. L., Leca, B., and Noguera, T., 1998, Biosensors for the detection of pesticides, *Analisis Magazine*, 26, 144 -149.
- Mulchandani, A., Mulchandani, P., Kaneva, I., and Chen, W., 1999, Biosensor for direct determination of organophosphate nerve agents. 1. Potentiometric enzyme electrode, *Biosensors & Bioelectronics*, 14 77-85.
- Oudu, H.C., Alonso, R.M., and Jimenes, R.M., 2001, Voltammetric Study of Synthetic Pyrethroid Insecticides Cypermethrin and Deltamethrin and Their Determination in Environmental Samples, *Electroanalysis*, 13, 72-77.
- Oudu, H.C., Alonso, R.M., and Bruun Hansen, H.C., 2004, Voltammetric Behavior of The Synthetic Pyrethroid Lambda-Cyhalothrin and Its Determination in Soil and Well Water, *Analytica Chimica Acta*. 523, 69-74.
- Souza, D.D., de Toledo, R.A., and Galli, A., 2007, Determination of Triazine Herbicide: development of an electrochemical

method utilizing a solid amalgam electrode that minimizes toxic waste residues, and comparative study between voltammetric and chromatographic techniques, *Anal Bioanal Chem*, 387, 2245-2253.

Teofilo, R.F., Reis, E.L., Reis, C., da Silva, G.A., and Kubota, L.T., 2004, Experimental Design Employed to Square Wave Voltammetry Response Optimization for the Glyphosate Determination, *J. Braz. Chem. Soc*, 15, 865-871