

**PENENTUAN VANADIUM(IV) DAN VANADIUM(V) MENGGUNAKAN
TEKNIK VOLTAMMETRI PERLUCUTAN KATODIK GELOMBANG SEGI
EMPAT**

MOLLY CHIEW CHIN YIN

**UNIVERSITI TEKNOLOGI MALAYSIA
2006**

BORANG PENGESAHAN STATUS TESIS

JUDUL : PENENTUAN VANADIUM(IV) DAN VANADIUM(V) MENGGUNAKAN
 TEKNIK VOLTAMMETRI PERLUCUTAN KATODIK GELOMBANG
 SEGI EMPAT

SESI PENGAJIAN : 2005/2006

Saya : MOLLY CHIEW CHIN YIN

(HURUF BESAR)

mengaku membenarkan tesis ini disimpan di Perpustakaan Universiti Teknologi Malaysia dengan syarat-syarat kegunaan seperti berikut :

1. Hakmilik tesis adalah dibawah nama penulis melainkan penulisan sebagai projek bersama dan dibiayai oleh UTM, hakmiliknya adalah kepunyaan UTM.
2. Naskah salinan di dalam bentuk kertas atau mikro hanya boleh dibuat dengan kebenaran bertulis daripada penulis.
3. Perpustakaan Universiti Teknologi Malaysia dibenarkan membuat salinan untuk tujuan pengajian mereka.
4. Tesis hanya boleh diterbitkan dengan kebenaran penulis. Bayaran royalti adalah mengikut kadar yang dipersetujui kelak.
5. *Saya membenarkan/tidak membenarkan Perpustakaan membuat salinan tesis ini sebagai bahan pertukaran di antara institusi pengajian tinggi.
6. **Sila tandakan (✓)

SULIT (Mengandungi maklumat yang berdarjah keselamatan atau kepentingan Malaysia seperti yang termaktub di dalam AKTA RAHSIA RASMI 1972)

TERHAD (Mengandungi maklumat TERHAD yang telah ditentukan oleh organisasi/ badan di mana penyelidikan dijalankan)

TIDAK TERHAD

Disahkan oleh

(TANDATANGAN PENULIS)

(TANDATANGAN PENYELIA)

Alamat Tetap : LOT 1508, BLOK 15 G8, TMN

 P.M. Dr. Abdull Rahim Hj. Mohd. Yusoff

 FLORA INDAH, JLN ARANG,

 (NAMA PENYELIA)

 93250 KUCHING, SARAWAK.

Tarikh : 8 Mei 2006

Tarikh : 8 Mei 2006

CATATAN : * Potong yang tidak berkenaan.

** Jika Tesis ini SULIT atau TERHAD, sila lampirkan surat daripada pihak berkuasa/organisasi berkenaan dengan menyatakan sekali tempoh tesis ini perlu dikelaskan sebagai SULIT atau TERHAD.

**PENENTUAN VANADIUM(IV) DAN VANADIUM(V) MENGGUNAKAN
TEKNIK VOLTAMMETRI PERLUCUTAN KATODIK GELOMBANG SEGI
EMPAT**

MOLLY CHIEW CHIN YIN

**TESIS INI DISAMPAIKAN SEBAGAI MEMENUHI SYARAT
PENGANUGERAHAN IJAZAH SARJANA MUDA SAINS DAN KOMPUTER
SERTA PENDIDIKAN (KIMIA)**

**FAKULTI PENDIDIKAN
UNIVERSITI TEKNOLOGI MALAYSIA**

2006

“Saya mengakui bahawa saya telah membaca tesis ini dan pada pandangan saya tesis ini adalah memadai dari segi skop dan kualiti untuk tujuan penganugerahan Ijazah Sarjana Muda Sains dan Komputer serta Pendidikan (Kimia)”

Tandatangan : _____
Nama Penyelia : P.M. Dr. Abdull Rahim Hj. Mohd. Yusoff
Tarikh : 8 Mei 2006

“Saya akui karya ini adalah hasil kerja saya sendiri
kecuali nukilan dan ringkasan yang tiap-tiap satunya
telah saya jelaskan sumbernya”.

Tandatangan : _____

Nama Penulis : MOLLY CHIEW CHIN YIN

Tarikh : 8 Mei 2006

Untuk ayah, Chiew Swoi Kee, ibu, Jacqueline Teli Jusiang, Squall Kong dan keluarga serta rakan-rakan yang tersayang. Akhir sekali kepada Tuhan yang telah memberkatiku selama ini.

PENGHARGAAN

Ribuan terima kasih diucapkan kepada penyelia Projek Sarjana Muda, Profesor Madya Dr. Abdull Rahim Hj. Mohd. Yusoff yang telah banyak memberi bimbingan, sokongan dan nasihat di sepanjang projek ini dalam usaha untuk menjalankan dan menjayakan Projek Sarjana Muda ini.

Ucapan terima kasih juga ingin ditujukan kepada Tengku Syarifah Marliza bt. Tengku Azmi yang telah banyak memberi bimbingan dan idea yang memberangsangkan sepanjang pelaksanaan projek ini serta membantu saya dalam mencari maklumat apabila saya dalam keadaan kebuntuan. Selain itu, saya juga ingin mengucapkan terima kasih kepada Mohd. Firdaus Abdul Wahab yang telah meluangkan masanya untuk menunjuk ajar tentang penggunaan alat analisis voltammetri.

Tidak dilupakan juga kepada staf-staf dari Jabatan Kimia, Fakulti Sains iaitu Encik Abd. Rahim Ali selaku pembantu makmal bagi Makmal Voltammetri dan Puan Zahratul 'Ain Jalil selaku pembantu makmal bagi Stor Makmal Kimia yang telah banyak membantu saya dalam urusan-urusan makmal di sepanjang pelaksanaan kerja di makmal.

Penghargaan juga ditujukan kepada rakan-rakan saya yang telah menyumbang sedikit sebanyak idea yang berkaitan dengan projek ini. Akhir sekali, saya juga ingin mengambil kesempatan ini untuk merakamkan setinggi-tinggi penghargaan kepada mereka yang terlibat sama ada secara langsung atau tidak langsung dalam membantu menjayakan projek penyelidikan ini.

ABSTRAK

Penentuan ion vanadium (IV), V^{4+} dan vanadium (V), V^{5+} boleh dilakukan dengan menggunakan teknik voltammetri perlucutan katodik gelombang segi empat. Dalam penentuan ini, katekol (2-hidroksifenol) digunakan sebagai ligan untuk membentuk kompleks dengan ion V^{4+} dan V^{5+} dan didapati kedua-dua vanadium tersebut masing-masing memberikan satu puncak arus yang jelas pada keupayaan -0.59 V dan -0.58 V. Ini bermakna adalah sukar untuk membezakan antara kedua-dua vanadium tersebut melalui teknik ini. Walau bagaimanapun, ion V^{5+} menunjukkan puncak arus yang lebih tinggi daripada ion V^{4+} dengan kepekatan yang sama. Larutan piawai ion V^{4+} dan V^{5+} dengan kepekatan 1.0×10^{-5} M telah disediakan sebagai larutan stok untuk digunakan dalam kajian pengoptimuman. Antara parameter analisis voltammetri yang telah dikaji ialah pH larutan penimbal, kadar imbasan dan keupayaan pengumpulan. Keupayaan awal dan akhir yang digunakan adalah sama di sepanjang kajian iaitu dari 0 V dan -1.0 V. Dalam hasil kajian yang diperolehi, didapati keadaan yang paling optimum bagi penentuan ion V^{4+} dan V^{5+} adalah sama iaitu pada pH 6 yang dikesan pada kadar imbasan 100 mV/s dan pengumpulan pada 0 mV. Kedua-dua ion tersebut menunjukkan peningkatan arus yang hampir linear dari kepekatan 2.0×10^{-8} M ke 20.0×10^{-8} M. Had pengesanan bagi ion V^{4+} dan V^{5+} yang diperolehi masing-masing adalah 11.2×10^{-8} M dan 20.7×10^{-8} M. Seterusnya, sampel larutan *Benfield* yang diperolehi daripada Petronas Kompleks A Kerteh, Terengganu digunakan bagi menentukan kandungan vanadium dengan menggunakan keadaan optimum yang telah diperolehi dan kemudian kepekatan vanadium ditentukan. Daripada hasil yang diperolehi, kepekatan vanadium sebenar yang terkandung dalam sampel tersebut adalah 2.43×10^{-4} M (12.4 ppm).

ABSTRACT

Vanadium(IV) and vanadium(V) can be determined using square wave cathodic stripping voltammetry technique. In this determination, catechol (2-hydroxyphenol) was used as ligand to form a complex compound with V(IV) and V(V). Both of the vanadium complex compounds gave a clear current peak at -0.59 V and -0.58 V respectively. Thus, V(IV) and V(V) were hardly to differentiate by this technique. However, V(V) shows a higher current peak compare to V(IV) with the same concentration for both of the vanadium. The V(IV) and V(V) standard stock solution with the concentration of 1.0×10^{-5} M were prepared to be used in the optimizations analysis. The parameters of voltammetric analysis used in the optimizations include pH of buffer solution, scan rate and accumulation potential. The initial and end potential in the whole analysis were set to 0 V and -1.0 V. The optimum condition for both V(IV) and V(V) were the same which was found at pH 6 with the scan rate of 100 mV/s and accumulation at 0 mV. Both of the vanadium species show a linear increase of current from 2.0×10^{-8} M to 20.0×10^{-8} M. The detection limit of V(IV) and V(V) was 11.2×10^{-8} M and 20.7×10^{-8} M respectively. A *Benfield* sample solution which was obtained from Petronas Kompleks A Kerteh, Terengganu was use to determine the content of vanadium in the sample using the optimum condition obtained and the concentration of vanadium were calculated. From the result, the exact concentration of vanadium in the sample was 2.43×10^{-4} M (12.4 ppm).

KANDUNGAN

BAB	PERKARA	MUKA SURAT
	TAJUK	i
	PENGESAHAN PENYELIA	ii
	PENGAKUAN	iii
	DEDIKASI	iv
	PENGHARGAAN	v
	ABSTRAK	vi
	ABSTRACT	vii
	KANDUNGAN	viii
	DAFTAR SINGKATAN/SIMBOL/ISTILAH	xii
	SENARAI JADUAL	xiii
	SENARAI RAJAH	xiv
	SENARAI LAMPIRAN	xvi
BAB I	Pengenalan	
	1.1 Pendahuluan	1
	1.2 Vanadium	2
	1.2.1 Sejarah Vanadium	2
	1.2.2 Ciri-ciri Vanadium	3
	1.2.3 Vanadium di Persekitaran	3
	1.2.4 Penghasilan Vanadium	4
	1.2.5 Kesan Pengambilan Vanadium yang Berlebihan	4
	1.3 Penentuan Vanadium melalui Kaedah	

Analisis	5
1.3.1 Spektroskopi Serapan dan Pancaran Atom	5
1.3.2 Analisis Pengaktifan Neutron	6
1.3.3 Spektrometri Jisim	6
1.3.4 Analisis Spektrofotometrik	6
1.3.5 Kromatografi	7
1.3.6 Kolorimetrik	7
1.3.7 Volummetrik	8
1.3.8 Gravimetrik	8
1.3.9 Elektroforesis Kapilari	8
1.3.10 Voltammetri	9
1.4 Instrumentasi	9
1.5 Voltammetri Perlucutan Katodik Gelombang Segi Empat	11
1.5.1 Kebaikan Voltammetri Gelombang Segi Empat	13
1.6 Objektif Kajian	14

BAB II EKSPERIMENTAL

2.1 Bahan Kimia	15
2.2 Alat Radas	16
2.3 Instrumentasi	16
2.4 Prosedur	17
2.4.1 Penyediaan Larutan	18
2.4.1.1 Penyediaan Larutan Stok V^{4+} 0.001 M	18
2.4.1.2 Penyediaan Larutan Stok V^{5+} 0.01 M	18
2.4.1.3 Penyediaan Larutan Katekol 0.01 M	18

2.4.1.4	Penyediaan Larutan Penimbal <i>Britton</i> <i>Robinson</i> 0.04 M	19
2.4.1.5	Penyediaan Larutan Asid Hidroklorik 0.1 M	19
2.4.1.6	Penyediaan Larutan Natrium Hidroksida 0.1 M	19
2.4.1.7	Penyediaan Larutan Asid Sulfurik 1.0 M	19
2.4.2	Prosedur Analisis Voltammetri	20
2.4.3	Langkah Pengoptimuman	20
2.4.3.1	Pengubahan pH Larutan Penimbal	20
2.4.3.2	Pengubahan Kadar Imbasan	20
2.4.3.3	Pengubahan Keupayaan Pengumpulan	21
2.4.4	Had Pengesanan	21
2.4.5	Penentuan Kandungan Vanadium dalam Sampel Larutan <i>Benfield</i>	21

BAB III KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

3.1	Penentuan Vanadium(IV) dan Vanadium(V) Menggunakan Voltammetri Perlucutan Katodik Gelombang Segi Empat	22
3.2	Analisis Pengoptimuman	23
3.2.1	Kesan Pengubahan pH Larutan Penimbal	23
3.2.1.1	Kesan Pengubahan pH Larutan Penimbal bagi	

Penentuan Ion V^{4+}	24
3.2.1.2 Kesan Pengubahan pH Larutan Penimbal bagi Penentuan Ion V^{5+}	27
3.2.1.3 Perbandingan Nilai Arus bagi Penentuan Ion V^{4+} dan V^{5+}	30
3.2.2 Kesan Pengubahan Kadar Imbasan	33
3.2.3 Kesan Pengubahan Keupayaan Pengumpulan	35
3.3 Had Pengesanan	40
3.4 Penentuan Kandungan Vanadium dalam Sampel Larutan <i>Benfield</i>	42
BAB VI KESIMPULAN DAN CADANGAN	
4.1 Kesimpulan	46
4.2 Cadangan	48
RUJUKAN	49
LAMPIRAN	53

DAFTAR SINGKATAN/SIMBOL/ISTILAH

EDTA	-	asid etilenadiaminatetraasetik
SWCSV	-	voltammetri perlucutan katodik gelombang segi empat
n	-	bilangan elektron
ppb	-	bahagian per bilion
ppm	-	bahagian per juta
HMDE	-	elektrod titisan raksa tergantung
e ⁻	-	elektron
BRB	-	larutan penimbal <i>Britton Robinson</i>
E _i	-	keupayaan awal
E _{acc}	-	keupayaan pengumpulan
t _{acc}	-	masa pengumpulan
LOD	-	had pengesanan
R ²	-	nilai kolerasi
PIPES	-	piperazine-N,N'-bis-(2-ethanesulfonic acid)

SENARAI JADUAL

NO. JADUAL	TAJUK	MUKA SURAT
3.1	Jadual puncak arus bagi ion V^{4+} pada pH 2 dan pH 3	24
3.2	Jadual puncak arus bagi ion V^{4+} pada pH 4 ke pH 7	25
3.3	Jadual puncak arus bagi ion V^{4+} pada pH 8 ke pH 13	26
3.4	Jadual puncak arus bagi ion V^{5+} pada pH 2 dan pH 3	27
3.5	Jadual puncak arus bagi ion V^{5+} pada pH 4 ke pH 7	28
3.6	Jadual puncak arus bagi ion V^{5+} pada pH 8 ke pH 13	29

SENARAI RAJAH

NO. RAJAH	TAJUK	MUKA SURAT
1.1	Sel voltammetri	10
1.2	Lengkuk gelombang segi empat	11
1.3	Voltammogram gelombang segi empat	12
2.1	Penganalisis voltammetri Metrohm, Autolab	16
2.2	Sel voltammetri	17
2.3	pH meter Cyber Scan 500	17
3.7	Voltammetri perlucutan katodik gelombang segi empat bagi ion V^{4+}	25
3.8	Voltammetri perlucutan katodik gelombang segi empat bagi ion V^{5+}	29
3.9	Voltammetri perlucutan katodik gelombang segi empat bagi ion V^{4+} pada pH berlainan	31
3.10	Voltammetri perlucutan katodik gelombang segi empat bagi ion V^{5+} pada pH berlainan	32
3.11	Kesan perubahan pH larutan penimbal terhadap arus bagi ion V^{4+} dan V^{5+}	33
3.12	Voltammetri perlucutan katodik gelombang segi empat bagi ion V^{4+} pada kadar imbasan berbeza	34
3.13	Voltammetri perlucutan katodik gelombang segi empat bagi ion V^{5+} pada kadar imbasan berbeza	34
3.14	Kesan perubahan kadar imbasan terhadap arus bagi ion V^{4+} dan V^{5+}	35
3.15	Voltammetri perlucutan katodik gelombang segi empat bagi ion V^{4+} pada keupayaan pengumpulan	

	berbeza	36
3.16	Voltammetri perlucutan katodik gelombang segi empat bagi ion V^{5+} pada keupayaan pengumpulan berbeza	36
3.17	Kesan keupayaan pengumpulan terhadap arus bagi ion V^{4+} dan V^{5+}	37
3.18	Voltammetri perlucutan katodik gelombang segi empat bagi ion V^{4+} pada pH 6	38
3.19	Voltammetri perlucutan katodik gelombang segi empat bagi ion V^{5+} pada pH 6	38
3.20	Kesan kepekatan ion V^{4+} terhadap puncak arus katekol	39
3.21	Kesan kepekatan ion V^{5+} terhadap puncak arus katekol	40
3.22	Keluk kalibrasi bagi ion V^{4+}	41
3.23	Keluk kalibrasi bagi ion V^{5+}	41
3.24	Voltammetri perlucutan katodik gelombang segi empat bagi sampel larutan <i>Benfield</i> tanpa tindak balas dengan asid sulfurik	43
3.25	Voltammetri perlucutan katodik gelombang segi empat bagi sampel larutan <i>Benfield</i> yang ditindakbalaskan oleh asid sulfurik dengan nisbah 1:2	44
3.26	Voltammetri perlucutan katodik gelombang segi empat bagi sampel larutan <i>Benfield</i> yang ditindakbalaskan oleh asid sulfurik dengan nisbah 1:5	45

SENARAI LAMPIRAN

NO. LAMPIRAN	TAJUK	MUKA SURAT
1	Voltammogram bagi ion V^{4+} pada pH 2	53
2	Voltammogram bagi ion V^{4+} pada pH 9	53
3	Voltammogram bagi ion V^{4+} pada pH 11	54
4	Voltammogram bagi ion V^{4+} pada pH 13	54
5	Voltammogram bagi ion V^{5+} pada pH 3	55
6	Voltammogram bagi ion V^{5+} pada pH 12	55

BAB 1

PENGENALAN

1.1 Pendahuluan

Vanadium merupakan unsur yang wujud secara semula jadi dalam bentuk logam yang berwarna putih-kelabu, dan ada kalanya ditemui dalam bentuk hablur [1]. Biasanya ia bergabung dengan unsur-unsur yang lain seperti oksigen, natrium, sulfur, atau klorida. Vanadium dan sebatian vanadium boleh ditemui dalam kerak bumi dan batu-batan, sebilangan bijih besi serta di sesetengah endapan petroleum [2, 3].

Kebanyakan vanadium yang terdapat dalam industri di Amerika Syarikat digunakan dalam pembuatan keluli [4]. Vanadium biasanya bergabung dengan logam-logam yang lain untuk membentuk aloi. Vanadium juga digunakan dalam komponen keluli untuk bahagian-bahagian kenderaan seperti spring, gelas bebola serta bahagian-bahagian enjin kapal terbang. Vanadium oksida boleh wujud sebagai serbuk yang berwarna kuning-kejinggaan, serpihan berwarna kelabu gelap, atau hablur berwarna kuning. Sebilangan kecil vanadium juga digunakan dalam pembuatan getah, plastik, seramik, dan bahan-bahan kimia yang lain.

Vanadium biasanya memasuki ke alam sekitar daripada sumber-sumber semula jadi dan daripada pembakaran minyak bahan bakar. Ia akan berada di dalam udara, air, dan tanah pada jangka masa yang lama. Ia tidak larut sempurna dalam air tetapi ia boleh bergabung dengan unsur-unsur dan zarah-zarah yang lain. Ia juga

terlekat pada enapan tanah dan juga boleh didapati dalam tumbuh-tumbuhan dengan kepekatan yang rendah tetapi ia tidak terjana dalam tisu-tisu haiwan.

Disebabkan vanadium mempunyai daya ketahanan terhadap karat, ia banyak digunakan untuk membentuk keluli aloi atau ferrovanadium. Kira-kira 80% vanadium digunakan sebagai bahan tambah keluli untuk membantu mencegah pengarat dan menguatkan keluli tersebut. Vanadium juga banyak ditambah dalam kebanyakan alat-alat perkakas yang berhalaju tinggi dan alat pemotong. Ia juga sering kali ditambah ke dalam bahagian-bahagian enjin seperti gear dalam kenderaan [2].

1.2 Vanadium

1.2.1 Sejarah Vanadium

Vanadium merupakan unsur yang ke-23 dalam Jadual Berkala Unsur. Unsur ini telah ditemui untuk kali pertama oleh profesor dari Universiti Mexico yang bernama Andrés Manuel del Rio pada tahun 1801, yang beranggapan bahawa ia hadir dalam bijih plumbum. Disebabkan unsur tersebut memberikan warna garam yang pelbagai, del Rio telah menamakan unsur tersebut sebagai *Panchromium* kemudian ditukar kepada *Erythronium* kerana garam unsur tersebut bertukar kepada warna merah apabila dipanaskan. Namun, apabila beliau menghantar laporan mengenai penemuannya, seorang ahli kimia berbangsa Perancis telah melaporkan bahawa penemuan del Rio hanya merupakan unsur kromium yang tidak tulen. Berikutan itu, del Rio telah memberhentikan kajian terhadap logam ini. Kemudian pada tahun 1830, unsur vanadium ditemui semula oleh Nils Gabriel Sefström dari Sweden, yang menamakan unsur tersebut sebagai vanadium sebagai satu penghormatan kepada “*Vanadis*” iaitu dewa *Scandinavian* disebabkan oleh kecantikan kepelbagaian warna sebatian unsur tersebut [1, 3, 5, 6].

1.2.2 Ciri-ciri Vanadium

Vanadium, V adalah logam peralihan yang berwarna kelabu dan berkilat, mudah ditempa serta tidak bermagnet. Ia juga merupakan logam yang tahan karat. Keadaan pengoksidaan maksimum bagi vanadium adalah +5. Sebatian vanadium yang terbentuk mungkin dengan keadaan pengoksidaan -1, 0, +2, +3, +4, dan +5. Vanadium yang tulen jarang didapati kerana ia agak reaktif terhadap oksigen, nitrogen dan karbon. Biasanya, vanadium yang ditemui adalah dalam bentuk sebatian oksida dan cenderung untuk mengalami pengkompleksan dengan ligan yang berpolar seperti fosforus dan sulfur [2].

1.2.3 Vanadium di Persekitaran

Vanadium boleh ditemui di persekitaran dalam alga, tumbuh-tumbuhan, invertebrata, ikan dan spesies-spesies yang lain. Vanadium juga terlekat kuat dalam kupang dan ketam, yang boleh mencapai kepekatan kira-kira 10^5 hingga 10^6 kali lebih besar daripada kepekatan yang ditemui di dalam rumput laut [7].

Vanadium boleh merencatkan enzim-enzim tertentu dalam haiwan, yang mana ia mempunyai beberapa kesan terhadap sistem urat saraf. Kesan ini boleh menyebabkan gangguan pernafasan, lumpuh, dan kesan yang negatif terhadap hati dan ginjal.

Dalam kajian pada haiwan, didapati bahawa vanadium boleh menyebabkan kerosakan terhadap sistem pembiakan bagi haiwan jantan dan ini boleh bertimbun di dalam plasenta bagi haiwan betina. Vanadium boleh juga menyebabkan perubahan pada DNA dalam beberapa kes yang tertentu, tetapi ia tidak menyebabkan penyakit kanser kepada haiwan.

1.2.4 Penghasilan Vanadium

Kelimpahan vanadium secara semula jadi di dalam kerak bumi adalah 0.02%. Vanadium boleh dijumpai dalam lebih daripada 65 galian yang berbeza. Beberapa galian yang boleh menemui vanadium di dalamnya ialah patronit, VS_4 , vanadinit, $3Pb_3(VO_4)_2 \cdot PbCl_2$, karnotit, $K(UO_2)(VO_4) \cdot 1.5H_2O$ dan sebagainya [2, 6]. Unsur vanadium boleh diperolehi dengan memanaskan salah satu galian tersebut, bersama kalsium dan gas klorin. Pemanasan ini akan membentuk suatu sebatian yang bernama vanadium triklorida, VCl_3 . Setelah sebatian tersebut diperolehi, ia akan dipanaskan dengan magnesium dalam gas argon dari atmosfera. Vanadium dalam bentuk vanadium pentaoksida boleh diasingkan dengan menambahkan kalsium ke dalam vanadium pentaoksida. Kalsium akan bergabung dengan oksigen dengan meninggalkan vanadium secara individu [6].

1.2.5 Kesan Pengambilan Vanadium yang Berlebihan

Sehingga kini, masih tiada laporan yang jelas mengenai peranan vanadium dalam kesihatan manusia. Walau bagaimanapun, terdapat kajian yang telah dilaporkan bahawa garam vanadium boleh merencatkan pembentukan kolesterol dalam serum tetapi mekanisme bagi proses tersebut masih belum ditentukan [8]. Makanan-makanan seperti lada hitam, cendawan dan kerang merupakan sumber makanan yang baik bagi vanadium. Jumlah pengambilan vanadium yang disyorkan dalam makanan adalah kurang daripada 1.8 mg sehari. Pengambilan vanadium yang tinggi akan memberi pelbagai kesan kepada kesihatan badan manusia yang memudaratkan. Sekiranya pengambilan vanadium adalah melalui udara, ia akan menyebabkan penyakit brokitis dan pneumonia. Kesan pengambilan vanadium yang sangat teruk adalah gangguan pada peparu, kerongkong, mata, dan rongga hidung [9].

Pendedahan vanadium dalam paras yang tinggi boleh membahayakan kesihatan kita. Kesan yang paling ketara hasil daripada pernafasan yang mempunyai kandungan vanadium yang tinggi adalah pada peparu, kerongkong dan mata. Pekerja-pekerja yang terdedah pada vanadium dalam tempoh masa yang pendek dan panjang ada kalanya akan mengalami kerengsaan pada peparu, batuk, bernafas

terengah-engah, kesakitan pada dada, seselma dan sakit kerongkong. Kesan ini akan terhenti setelah mereka berhenti bernafas udara yang tercemar itu. Kesan yang hampir sama telah ditemui dalam haiwan-haiwan yang dikaji [4].

1.3 Penentuan Vanadium melalui Kaedah Analisis

Banyak kajian telah dilaksanakan untuk menentukan vanadium dalam pelbagai medium. Berikut merupakan antara teknik-teknik yang telah dijalankan dalam penentuan vanadium.

1.3.1 Spektroskopi Serapan dan Pancaran Atom

Spektroskopi serapan atom merupakan kaedah yang paling luas digunakan bagi penentuan vanadium dalam pelbagai medium [7]. Vanadium membentuk sebatian oksida yang stabil terhadap haba dan tidak mudah terpisah dalam nyalaan. Nyala oksiasetilena yang bersuhu tinggi biasa digunakan untuk meningkatkan kepekaan kaedah tersebut. Spektroskopi serapan atom juga digunakan dalam menentukan vanadium dalam sampel-sampel biologi, mineral, keluli dan tanah menggunakan terbitan-terbitan fenotiazina [10]. Selain itu, kaedah ini juga boleh digunakan untuk menentukan vanadium dalam medium lain seperti dalam petroleum mentah dan endapan pembuangan kotoran. Terdapat kajian yang telah dilakukan bagi penentuan vanadium dalam sampel minyak [11].

Spektroskopi pancaran atom-plasma gandingan aruhan telah digunakan untuk menentukan beberapa unsur secara serentak dalam sampel aerosol [7]. Selain itu, spektroskopi serapan atom elektroterma juga digunakan untuk menentukan perubahan keadaan pengoksidaan vanadium dalam air laut [12].

1.3.2 Analisis Pengaktifan Neutron

Analisis pengaktifan neutron adalah lebih cepat dan jitu berbanding dengan kaedah yang lain. Dengan menggunakan kaedah ini, ia boleh menentukan sebanyak 70 unsur dalam 10-12 g air [7]. Dalam melaksanakan analisis ini, suatu sampel yang telah ditimbang beratnya atau larutan yang hendak dikaji perlu disinari oleh aliran haba neutron dalam suatu reaktor atom, dalam tempoh masa tertentu. Semasa penyinaran tersebut, satu atau beberapa isotop unsur yang dikaji akan terbentuk. Kepekaan kaedah tersebut adalah bergantung kepada beberapa faktor termasuk saiz aliran zarah, tempoh masa penyinaran sampel, kecekapan kaunter, masa berlalu sejak bermulanya penyinaran, respon latar belakang daripada kaunter, dan sebagainya. Kaedah ini boleh digunakan untuk menentukan vanadium dalam udara, serum, dan tisu-tisu badan. Selain itu, kaedah ini juga digunakan dalam penentuan vanadium dalam air semula jadi [13, 14].

1.3.3 Spektrometri Jisim

Spektrometri jisim sumber percikan merupakan alat analisis yang baik. Kepekaan mutlak bagi kaedah tersebut adalah 10^{-11} - 10^{-12} g, dan kepekaan relatif adalah 10^{-7} g/atom [7]. Sebanyak 70 unsur boleh dirakam secara serentak di atas piring fotografik dan hanya beberapa miligram sampel yang diperlukan. Kaedah ini digunakan untuk analisis berbilang unsur dalam udara dan bahan-bahan biologi.

Terdapat masalah yang dihadapi semasa analisis vanadium dalam sampel-sampel biologi berbentuk abu. Abu tersebut mesti bebas daripada campuran organik, kerana vanadium termasuk dalam kategori yang mana sebatian-sebatian tak organiknya boleh berikatan sempurna dengan bahan-bahan biologi.

1.3.4 Analisis Spektrofotometrik

Bahan organik biasanya digunakan untuk memperbaiki pengkhususan analisis spektrofotometrik. Lebih daripada 80 jenis bahan organik telah dicadangkan untuk

penentuan vanadium kuantitatif secara langsung [7]. Pengkhususan bahan-bahan organik boleh ditingkatkan apabila agen pengkompleksan digunakan untuk berikatan dengan ion yang terganggu. Dalam kebanyakan keadaan, tindak balas pengkompleksan, pengkhususan dan kepekaan dipertingkatkan sebelum pemisahan vanadium, biasanya secara pengekstakan dilakukan.

Terdapat juga analisis spektrofotometrik yang berasaskan tindak balas pemangkinan. Sebagai contoh, vanadium(V) boleh ditentukan dalam tindak balas pengoksidaan amina beraromatik dan aminofenol dengan klorat, bromat, periodat, dan persulfat. Kaedah ini juga boleh digunakan untuk menentukan perbezaan antara vanadium dan kromium [15].

1.3.5 Kromatografi

Kaedah kromatografi jarang digunakan untuk menentukan vanadium [7]. Walau bagaimanapun, kaedah ion kromatografi telah digunakan dalam penentuan vanadium. Didapati hasil yang diperolehi adalah vanadium(IV) boleh dipisahkan daripada vanadium(V) setelah vanadium(IV) membentuk sebatian kompleks dengan asid (1,2-sikloheksilenadinitro)tetraasetik melalui kromatografi penukarganti anion [16].

1.3.6 Kolorimetrik

Hidrogen peroksida merupakan reagen yang paling biasa digunakan untuk penentuan vanadium menggunakan kaedah ini [6]. Apabila hidrogen peroksida ditambahkan ke dalam larutan asid sulfurik yang mengandungi vanadium sebanyak 0.1 mg/mL, sebatian kompleks perokso berwarna merah-keperangan terbentuk. Hidrogen peroksida yang berlebihan perlu dielakkan kerana ia akan mengurangkan keamatan warna dan akan menukarkan warna sebatian tersebut kepada kuning.

1.3.7 Volummetrik

Kaedah ini telah digunakan untuk menentukan proses penurunan bagi vanadium menggunakan sulfur dioksida dan ferum(II) sulfat [6]. Dalam kajian lepas, larutan vanadium(V) yang hampir mendidih dirawat menggunakan sulfur dioksida kemudian disejukkan dan dititrat menggunakan larutan permanganat piawai. Terdapat banyak langkah melibatkan proses penurunan secara langsung bagi vanadium(V) kepada vanadium(IV) juga telah digunakan. Antara agen penurunan yang boleh menunjukkan kesan tersebut adalah ferum(II) sulfat, ferrion, asid N-fenilntranilik, difenilamina atau barium difenilamina sulfat telah digunakan sebagai penunjuk.

1.3.8 Gravimetrik

Umumnya, penentuan vanadium menggunakan kaedah ini adalah kurang tepat dan khusus berbanding dengan kaedah kolorimetrik dan volummetrik. Terdapat satu kaedah gravimetrik yang melibatkan penyalaan bahan yang mengandungi vanadium kepada sebatian pentoksida. Kaedah ini tidak begitu memuaskan kerana sebatian oksida tersebut melebur pada suhu 658 °C dan menyebabkan pegewapan yang lambat. Malah, wap yang dibebaskan adalah sangat beracun [6].

1.3.9 Elektroforesis Kapilari

Penentuan vanadium telah dilaporkan menggunakan kaedah ini yang mana kaedah ini diaplikasikan secara serentak untuk menentukan V(IV) dan V(V) sebagai kompleks bercas negatif dengan asid etilenadiaminatetraasetik (EDTA), memberikan had pengesanan 0.1 $\mu\text{L}/\text{mL}$ dan 0.4 $\mu\text{L}/\text{mL}$ masing-masing bagi V(V) dan V(IV) [17].

1.3.10 Voltammetri

Vanadium boleh ditentukan secara elektroanalisis melalui penitratan volummetrik dengan pengesan elektrometrik, penitratan koulometrik, polarografi, dan koulometri. Tindak balas pemangkinan dengan pengesan polarografik, potentiometrik atau amperometrik juga digunakan [7].

Voltammetri perlucutan dan modifikasi polarografi yang lain, termasuk kaedah elektrometrik berasaskan tindak balas pemangkinan bukan sahaja mempunyai kepekaan yang tinggi tetapi juga boleh meminimalkan gangguan unsur-unsur yang lain yang terdapat dalam sampel bergantung kepada komposisi sampel.

Terdapat juga beberapa kajian yang dilaporkan telah menggunakan kaedah voltammetri dalam penentuan vanadium. Di Jepun, kaedah ini digunakan untuk menentukan vanadium(IV) dan vanadium(V) melalui pembentukan kompleks dengan 1,2-molybdovanadat. Dalam kajian ini, didapati kepekatan bagi V(IV) diperolehi melalui perbezaan antara jumlah kepekatan vanadium dengan kepekatan V(V) sebelum dioksidakan [18]. Selain itu, kaedah voltammetri perlucutan penjerapan denyut pembezaan pernah digunakan dalam penentuan vanadium(V) menggunakan asid kloroanalik sebagai agen pengkompleksan dengan had pengesanan 21 ng/L [19].

Satu lagi kaedah iaitu voltammetri perlucutan katodik gelombang segi empat (Square Wave Cathodic Stripping Voltammetry, SWCSV) sering digunakan di kebanyakan makmal kerana kaedah ini mempunyai kepekaan yang lebih tinggi dan tempoh analisis yang lebih singkat [20, 21].

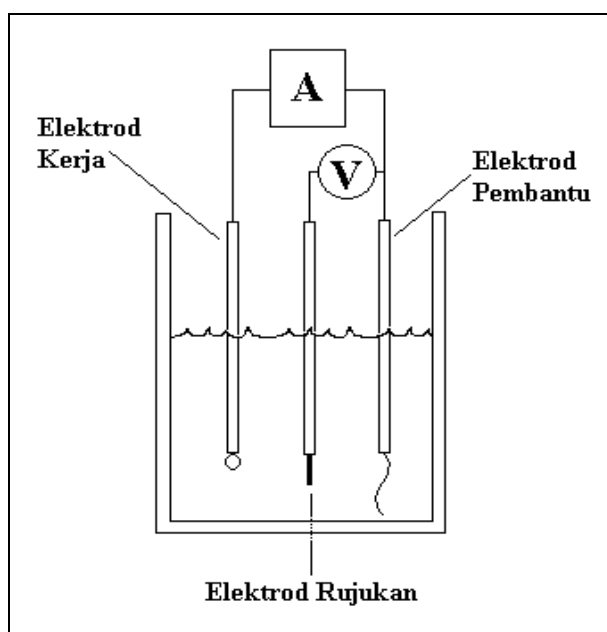
1.4 Instrumentasi

Instrumentasi voltammetri adalah terdiri daripada tiga elektrod sel yang biasanya direndam dalam larutan yang mengandungi analit dan elektrolit penyokong. Dalam kebanyakan teknik eksperimen, parameter yang digunakan adalah dikawal oleh keupayaan bagi elektrod kerja tersebut. Oleh itu, satu sistem potentiostat diperlukan untuk mengekalkan perbezaan keupayaan antara elektrod kerja dengan

elektrod rujukan yang dikehendaki. Arus elektrik mengalir menerusi larutan di antara elektrod kerja dan elektrod pembantu [20, 21].

Sel biasanya diperbuat daripada kaca atau kuarza. Kaca adalah lebih sesuai untuk digunakan disebabkan oleh kelebihannya dari segi kos, daya tahan bahan kimia yang tinggi, kededapan dan bersifat lutsinar. Untuk eksperimen yang melibatkan zat kimia yang boleh menyerang kaca, biasanya polimer seperti teflon, Kel-F atau polietilena adalah lebih sesuai digunakan [22].

Elektrolit penyokong yang digunakan adalah larutan garam yang berlebihan, iaitu 100 kali lebih pekat daripada analit. Biasanya terdiri daripada garam logam alkali atau larutan penimbal yang sesuai. Larutan ini ditambah ke dalam sel untuk memastikan bahawa analit dibawa ke permukaan elektrod hanya melalui proses resapan [23].

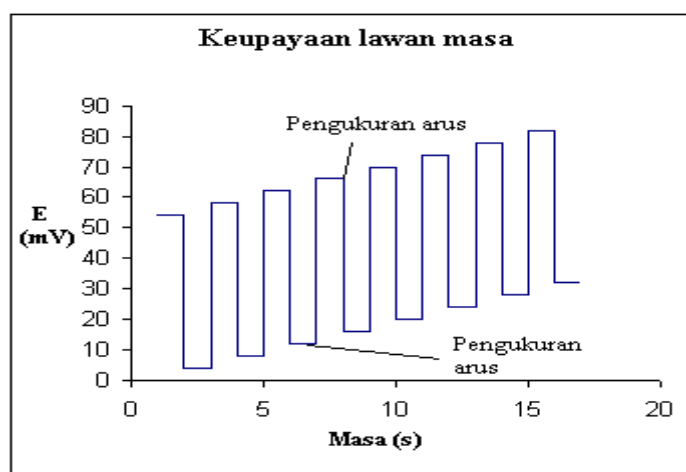


Rajah 1.1: Sel voltammetri

1.5 Voltametri Perlucutan Katodik Gelombang Segi Empat

Voltametri gelombang segi empat merupakan salah satu kaedah yang termasuk dalam kaedah voltametri denyutan. Ia boleh digunakan dalam analisis kualitatif dan kuantitatif. Kaedah ini juga luas digunakan dalam penentuan analit sampel dalam pelbagai medium disebabkan kepekaan yang tinggi.

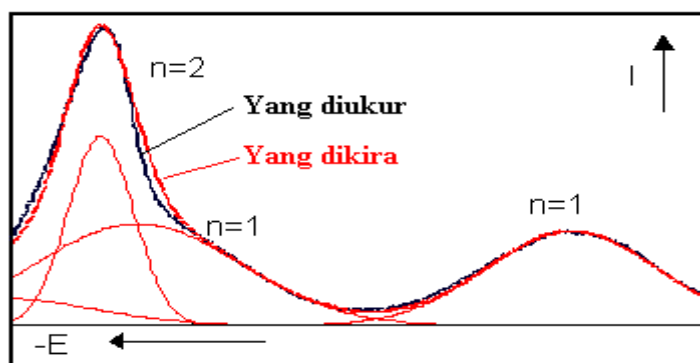
Voltametri gelombang segi empat ini diperkenalkan oleh Janet G. Osteryoung [21]. Beliau telah membuktikan bahawa kaedah ini adalah sangat berguna dalam mengkaji tindak balas redoks dengan gelombang yang bertindih. Beliau juga menyatakan bahawa kesemua prosedur imbasan dijalankan pada satu titisan raksa dengan imbasan keupayaan yang pantas. Rajah berikut merupakan lengkung bagi gelombang segi empat.



Rajah 1.2: Lengkuk gelombang segi empat

Rajah 1.3 merupakan voltammogram bagi gelombang segi empat. Dalam kes proses berbalik, puncak-puncak tersebut adalah berbentuk Gussian dan puncak-puncak keupayaan tersebut adalah sama dengan setengah daripada tenaga keupayaan tersebut ($E_{1/2}$) bagi proses redoks. Keadaan ini mungkin dapat memisahkan voltammogram yang diperolehi kepada lengkung Gussian secara individu seperti yang ditunjukkan. Anggaran kasar bagi bilangan elektron, n yang terlibat boleh diperolehi daripada ketinggian puncak (contohnya puncak arus), yang hampir sepadan dengan bilangan elektron. Penilaian yang lebih tepat bagi bilangan elektron yang terlibat

boleh dikira daripada kelebaran setengah puncak ($W_{1/2}$). Kelebaran setengah puncak tersebut bergantung kepada suhu, bilangan elektron yang terlibat dan amplitud gelombang segi empat yang dikenakan. Untuk keadaan terhad, $1/n$ adalah sepadan dengan $W_{1/2}$.

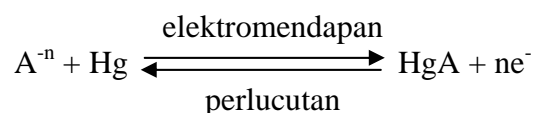


Rajah 1.3: Voltammogram gelombang segi empat

Data yang diperoleh melalui voltametri gelombang segi empat kelihatan serupa dengan data bagi polarografi pembeza denyutan, walaupun ketinggian dan kelebaran bagi sesuatu gelombang bergantung kepada kombinasi parameter yang digunakan. Seperti polarografi pembeza denyutan, denyutan arus elektrik pada permulaan ditolak dengan denyutan arus elektrik di akhiran.

Dalam perbandingan voltametri pembeza denyutan dengan gelombang segi empat bagi kes berbalik dan tak berbalik, didapati bahawa arus daripada gelombang segi empat bagi kedua-dua kes tersebut masing-masing adalah 4 dan 3.3 kali lebih tinggi daripada pembeza denyutan [20]. Kelebihan utama bagi voltametri gelombang segi empat adalah dari segi kelajuan, yang mana kaedah ini hanya memerlukan masa imbasan dalam beberapa saat berbanding dengan kaedah voltametri pembeza denyutan yang memerlukan masa imbasan selama 2-3 minit. Disebabkan oleh kadar imbasan yang pantas, keseluruhan voltammogram direkod melalui satu titisan raksa. Dengan itu, kaedah ini hanya memerlukan beberapa titik raksa sahaja di sepanjang eksperimen.

Voltametri perlucutan katodik melibatkan pengelektromendapan analit diikuti oleh perlucutan apabila keupayaan diimbas ke arah yang semakin negatif:



Larutan yang mengandungi analit biasanya dikacau dengan sempurna semasa langkah elektromendapan.

Puncak arus yang diperolehi akibat penurunan raksa akan diimbangi untuk menunjukkan maklumat kuantitatif yang dikehendaki. Kaedah ini digunakan untuk mengukur sebatian organik dan tak organik yang berkemampuan untuk membentuk garam yang tak larut dengan raksa.

1.5.1 Kebaikan Voltammetri Gelombang Segi Empat

Kebaikan menggunakan kaedah voltammetri gelombang segi empat adalah rakaman voltammogram boleh dilaksanakan dengan satu titisan raksa di sepanjang rakaman selama 10 saat. Kaedah ini boleh menjimatkan masa, yang mana ia boleh merakamkan voltammogram dalam masa beberapa saat sahaja (sekiranya pra-pemekatan tidak dilakukan) dan mengurangkan amaun raksa yang digunakan. Jika digunakan pada langkah pra-penurunan, had pengesanan boleh mencapai sehingga 1-10 ppb, yang boleh menyaingi kepekaan bagi spektroskopi serapan atom yang menggunakan relau grafit. Kepekaan kaedah ini boleh dipertingkatkan dengan mengulangi proses pengoksidaan dan penurunan dengan menggunakan spesies analit yang sama. Voltammetri gelombang segi empat ini merupakan teknik pengurangan (subtractive technique) semata-mata. Maka, arus yang terbatas disebabkan oleh spesies yang terlarut seperti oksigen tidak akan mengganggu isyarat analitikal. Ini kerana ia berupaya untuk menganalisis kedua-dua arus ke depan dan ke belakang termasuk arus bersih. Maklumat mengenai tindak balas berbalik dan struktur elektrod juga boleh diperolehi dengan mudah [20, 21, 22].

1.6 Objektif Kajian

Objektif utama kajian ini adalah untuk menentukan vanadium(IV) dan vanadium(V) dengan menggunakan kaedah voltammetri perlucutan katodik gelombang segi empat. Dalam kajian ini, satu agen pegkompleksan diperlukan untuk membentuk sebatian kompleks dengan kedua-dua vanadium tersebut supaya boleh dikesan melalui kaedah ini. Agen pengkompleksan yang akan digunakan dalam kajian ini adalah katekol yang mana ia merupakan spesies yang paling penting kerana ia boleh memindahkan elektron dan berinteraksi dengan ion logam peralihan [24]. Larutan penimbal *Britton-Robinson* digunakan sebagai elektrolit penyokong untuk meningkatkan konduktiviti, meminimumkan berlakunya lapisan dedua dan kesan penghijrahan arus [20]. Selain itu, kajian ini juga bertujuan untuk menentukan kandungan vanadium dalam sampel larutan Benfield dengan menggunakan keadaan optimum yang diperolehi. Larutan Benfield adalah larutan yang digunakan dalam proses penyingkiran gas karbon dioksida secara penyerapan [25]. Larutan ini mengandungi 30% kalium karbonat (K_2CO_3), bahan pengaktif dietanolamina (DEA) dan perencat pengakisan. Diketahui bahawa vanadium dengan jumlah kepekatan tertentu digunakan sebagai perencat pengakisan dalam larutan Benfield. Kandungan nisbah V(IV) dan V(V) juga akan menunjukkan keadaan pengakisan di dalam paip gas. Kaedah yang digunakan untuk menentukan kandungan vanadium sehingga kini adalah dengan teknik penitratan. Walau bagaimanapun, kaedah ini tidak mempunyai had pengesanan yang rendah.