

MODIFIKASI ELEKTRODA PASTA KARBON MENGGUNAKAN KITOSAN UNTUK ANALISIS ION Cd^{2+} DENGAN ION PENGGANGGU Mn^{2+} DAN Ni^{2+} SECARA CYCLIC STRIPPING VOLTAMMETRY

MODIFIED CARBON PASTE ELECTRODE USING CHITOSAN FOR ANALYSIS Cd^{2+} ION WITH DISRUPTORS ION Mn^{2+} AND Ni^{2+} IN CYCLIC STRIPPING VOLTAMMETRY

Achmad Sulfani* dan Pirim Setiarso

Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences

State University of Surabaya

Jl. Ketintang Surabaya (60231), Telp. 031-8298761

*Corresponding author, email: achmadsulfani@gmail.com

Abstrak. Penelitian ini bertujuan memanfaatkan kitosan yang merupakan pengkhelat ion yang sangat baik untuk menambah sensitivitas elektroda pasta karbon dalam mengkhelat ion logam Cd. Pembuatan elektroda pasta karbon kitosan dengan cara mencampurkan material karbon aktif, minyak parafin, dan kitosan dengan perbandingan 3:2:5, 3:3:4, 3:4:3, dan 3:5:2. Pengukuran menggunakan instrumen voltametri dengan metode cyclic stripping voltammetry. Komposisi optimum diukur dalam larutan Cd^{2+} variasi buffer pH 3, 4, 5, dan 6, komposisi optimum yang didapat 3:5:2. Penentuan pH optimum variasi pH 3, 4, 5, dan 6 dengan variasi konsentrasi larutan Cd^{2+} 5, 10, 20, 40, dan 80 ppm. pH optimum yang diperoleh adalah pH 6 menunjukkan arus puncak I_{pc} -7.22 mA pada potensial -0.613 V. Kemudian pengukuran waktu deposisi optimum variasi waktu deposisi 0, 10, 20, 40, dan 80 s. Diperoleh waktu optimum 20 s dengan arus puncak I_{pc} -6.84 mA pada potensial -0.655 V. Kemudian penentuan kecepatan scan optimum variasi scan 0,01; 0,02; 0,04; 0,05; 0,06; dan 0,08 V/s. Diperoleh kecepatan scan optimum pada 0,06 V/s dengan arus puncak I_{pc} -8.19 mA pada potensial -0.637 V. Kemudian penentuan interferensi ion pengganggu Mn^{2+} dan Ni^{2+} . Hasil pengukuran larutan Cd^{2+} tidak diperkenankan ada ion logam lain. Karena dapat mengubah sinyal arus puncak akibat menempelnya ion pengganggu pada permukaan elektroda.

Kata kunci: elektroda pasta karbon, voltametri, cyclic stripping voltammetry, arus puncak I_{pc}

Abstract. This research aims to utilize chitosan chelating ion which is very good to increase the sensitivity of the carbon paste electrode in metal ion chelating Cd. Preparation of chitosan-carbon electrode paste by mixing activated carbon material, paraffin oil, and chitosan in the ratio 3:2:5, 3:3:4, 3:4:3, and 3:5:2. Measurements using the method of cyclic voltammetry instrument stripping voltammetry. The optimum composition was measured in a buffer solution of Cd^{2+} variations of pH 3, 4, 5, and 6, obtained the optimum composition of 3:5:2. Determination of optimum pH variation of pH 3, 4, 5, and 6 with variation of solution concentration Cd^{2+} 5, 10, 20, 40, and 80 ppm. The optimum pH was pH 6 obtained showed I_{pc} -7.22 mA peak current at a potential of -0.613 V. Then the optimum deposition time measurement of deposition time variation of 0, 10, 20, 40, and 80 s. The optimum time of 20 s obtained with I_{pc} -6.84 mA peak current at a potential of -0.655 V. Then the determination of the optimum scan speed of 0.01 scan variation; 0.02; 0.04; 0.05; 0.06; and 0.08 V/s. Optimum scan speed is obtained at 0.06 V/s with a peak current I_{pc} -8.19 mA at a potential -0.637 V. Then the determination of the interference bullies ions Mn^{2+} and Ni^{2+} . The results of measurements of Cd^{2+} solution is not allowed no other metal ions. Since the peak current signal can change due to the attachment of ions on the surface of the electrode bullies.

Keywords: carbon paste electrodes, voltammetry, cyclic voltammetry stripping, the peak current I_{pc}

PENDAHULUAN

Pada saat ini, pencemaran lingkungan merupakan salah satu topik yang sangat banyak diperbincangkan di dunia dan juga termasuk di Indonesia. Pencemaran lingkungan merupakan permasalahan yang kompleks. Pertambahan penduduk selalu berbanding lurus dengan

pertambahan masalah pencemaran lingkungan. Dampak yang terlihat adalah penurunan kualitas dari lingkungan dan timbul banyak penyakit baru sejalan dengan kualitas kehidupan manusia yang menurun.

Pencemaran air merupakan salah satu pencemaran lingkungan yang membuat penurunan

kualitas hidup. Air merupakan bagian kebutuhan yang tidak bisa dipisahkan dalam kehidupan manusia. Kompleksitas kebutuhan akan air ternyata juga sejalan dengan meningkatnya pencemaran air. Salah satu faktor utama dari pencemaran air adalah limbah logam – logam berat hasil pembuangan dari industri. Logam – logam pembuangan dari industri ini merupakan hal yang berbahaya. Limbah logam dari industri dapat menjadi racun dalam air dan mematikan biota – biota yang ada dalam air, memperburuk kualitas air dan tanah di area jalur alir. Apabila dikonsumsi oleh manusia, maka akan menimbulkan efek yang berbahaya dalam tubuh manusia. Logam – logam berat seperti Pb, Cu, Cd, Fe, dan Hg merupakan logam – logam yang mempunyai sifat toksik yang apabila terakumulasi dalam tubuh manusia dan makhluk hidup lainnya akan menimbulkan penyakit bahkan kematian.

Selama ini penentuan kadar logam berat dalam air biasanya menggunakan metode *atomic absorption spectrophotometry* (AAS) atau metode *inductively coupled plasma atomic emission spectrophotometry* (ICPAES). Metode AAS memiliki limit deteksi ppm sampai persen berat, sedangkan untuk ICPAES memiliki limit deteksi ppb sampai ppm. Kedua metode tersebut memiliki kelemahan, yakni analisis berdasar atomisasi bahan terhadap larutan sehingga kurang spesifik untuk ion, selain itu biayanya yang mahal. Demi mengatasi keterbatasan metode tersebut, maka perlu dikaji metode alternatif lainnya.

Voltametri adalah metode merupakan salah satu teknik analisis yang didasarkan pada pengukuran arus sebagai fungsi dari potensial. Teknik voltametri yang banyak digunakan dalam pengukuran kadar logam – logam berat adalah teknik *stripping voltammetry*. Keunggulan dari teknik ini karena memiliki sensitivitas yang sangat baik dan memiliki limit deteksi hingga ke tingkat konsentrasi *part per billion* (ppb) [1].

Kitosan adalah produk deasetilasi kitin yang merupakan polimer rantai panjang glukosamin (2-amino-2-deoksi-D-Glukosa), memiliki rumus molekul $[C_6H_{11}NO_4]_n$ dengan bobot molekul $2,5 \times 10^5$ Dalton. Kitosan berbentuk serpihan putih kekuningan, tidak berbau dan tidak berasa [2].

Pemanfaatan kitosan dilakukan karena kitosan merupakan pengkelat ion yang sangat baik [3]. Karena sifat kitosan sebagai pengkelat ion yang sangat baik sehingga kitosan dapat digunakan sebagai adsorben untuk mengikat logam berat dari perairan yang terkontaminasi atau juga dari limbah industri. Kitosan dapat dimanfaatkan sebagai penyerap logam Cu, Pb, Ni, Hg, Cd, Cr [4].

Pada penelitian ini akan dilakukan analisis Cd (II) dengan penambahan ion pengganggu Mn (II) dan Ni (II) menggunakan elektroda pasta karbon dimodifikasi kitosan secara *cyclic stripping voltammetry*. Elektroda pasta karbon dimodifikasi kitosan dibuat dari campuran antara minyak parafin, grafit, serta kitosan.

METODE PENELITIAN

Alat

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah Instrumen Voltametri, elektroda platina, elektroda Ag/AgCl (KCl jenuh), pH meter, neraca analitik, peralatan gelas dan plastik, spatula, sedotan plastik kecil, penjepit buaya, kabel listrik kecil, tembaga kabel, ampelas, kain bludru.

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah minyak paraffin, serbuk karbon, kitosan, $CdSO_4 \cdot 8H_2O$ (E. Merck), $MnSO_4 \cdot H_2O$ (E. Merck), $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (E. Merck), Padatan $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ (E. Merck), asam sitrat ($C_6H_8O_7$) (E. Merck), Padatan KCl (E. Merck), kabel kawat tembaga, dan Akuades (Lokal).

PROSEDUR PENELITIAN

Pembuatan elektroda pasta karbon termodifikasi kitosan

Karbon aktif, minyak parafin, dan kitosan dengan empat variasi perbandingan persentase berat, yaitu 3:5:2, 3:4:3, 3:3:4, dan 3:2:5 masing-masing dimasukkan ke dalam gelas beker 50 mL. Campuran tersebut diaduk hingga homogen kemudian dimasukkan ke dalam badan elektroda secara manual dengan spatula sambil ditekan, kemudian permukaan elektroda digosok sampai halus, rata, dan mengkilap.

Penentuan komposisi elektroda terbaik

Elektroda dengan variasi komposisi yang telah dibuat secara bergantian dimasukkan ke dalam sel voltametri yang berisi 25 mL larutan (Cd^{2+}) 5 ppm dengan larutan KCl 50-100 kali lebih besar dari larutan utama dalam larutan buffer sitrat pH 6, kemudian dilakukan pengukuran arus pada potensial -1V sampai 1V. Voltamogram yang diperoleh dibandingkan untuk memperoleh komposisi elektroda pasta karbon termodifikasi kitosan yang terbaik.

Penentuan pH optimum pengukuran

Elektroda dengan komposisi terbaik dimasukkan ke dalam sel voltametri yang berisi 25 mL larutan (Cd^{2+}) 5, 10, 20, 40, dan 80 ppm dengan larutan KCl 50-100 kali lebih besar dari larutan utama dalam buffer sitrat dengan variasi pH 3, 4, 5, dan 6 lalu dilakukan pengukuran arus pada potensial -1 V sampai 1V. Hasil voltamogram dibandingkan untuk mendapatkan kondisi pH optimum.

Penentuan waktu deposisi optimum

Elektroda dengan komposisi terbaik dimasukkan ke dalam sel voltametri yang berisi 25 mL larutan (Cd^{2+}) 5 ppm dengan larutan elektrolit KCl 50-100 kali lebih besar dari larutan utama dalam buffer sitrat pada kondisi pH terbaik lalu dilakukan pengukuran arus pada potensial -1 V sampai 1 V dengan variasi waktu deposisi yaitu 0, 10, 20, 40, dan 80 detik dengan kecepatan *scan* 0,05 V/detik. Hasil voltamogram dibandingkan untuk mendapatkan kondisi waktu deposisi optimum.

Penentuan kecepatan *scan* optimum

Elektroda dengan komposisi terbaik dimasukkan ke dalam sel voltametri yang berisi 25 mL larutan (Cd^{2+}) 5 ppm dengan larutan elektrolit KCl 50-100 kali lebih besar dari dalam buffer sitrat pH terbaik kemudian dilakukan pengukuran arus pada potensial -1 V sampai 1 V, waktu deposisi yang optimum dengan variasi kecepatan *scan* yang akan dilakukan yaitu 0,01; 0,02; 0,04; 0,05; 0,06; dan 0,08 V/detik. Voltamogram yang diperoleh kemudian

dibandingkan untuk memperoleh kecepatan *scan* terbaik.

Penentuan interferensi logam pengganggu

Interferensi logam lain diamati dengan mengukur arus 25 mL larutan (Cd^{2+}) 5, 20, dan 80 ppm dalam buffer sitrat pada kondisi pH terbaik diukur arusnya pada kondisi pengukuran optimum. Kemudian ditambahkan larutan (Mn^{2+}) konsentrasi di atas dan di bawah konsentrasi (Cd^{2+}) yang dianalisis dan dilakukan pengukuran arus dengan kondisi yang sama. Perlakuan yang sama dilakukan untuk logam pengganggu (Ni^{2+}).

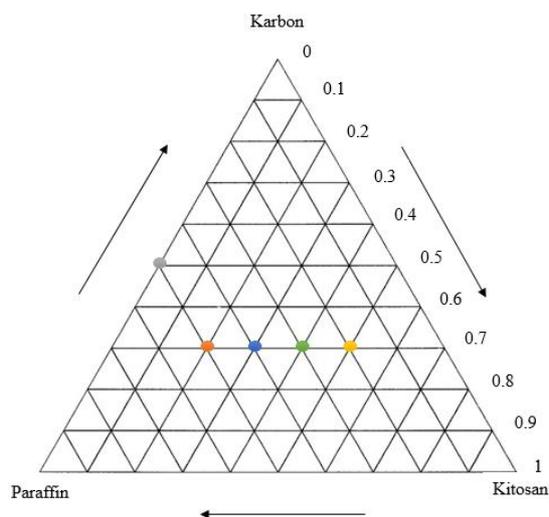
HASIL DAN PEMBAHASAN

Data hasil penelitian menjelaskan mengenai modifikasi elektroda pasta karbon menggunakan kitosan untuk analisis ion Cd^{2+} dengan ion pengganggu Mn^{2+} dan Ni^{2+} secara *cyclic stripping voltammetry*. Hasil penelitian yang dibahas yakni pembuatan elektroda pasta karbon dimodifikasi kitosan, penentuan komposisi elektroda optimum, pengujian pH optimum, pengujian waktu deposisi optimum, pengujian kecepatan *scan* optimum, dan pengujian interferensi (pengaruh) ion pengganggu Mn^{2+} dan Ni^{2+} terhadap pengukuran ion Cd^{2+} .

Pembuatan elektroda pasta karbon termodifikasi kitosan

Pembuatan elektroda pasta karbon dan pembuatan elektroda pasta karbon dimodifikasi dengan kitosan ini dibuat dari campuran karbon, minyak paraffin, dan kitosan dengan variasi komposisi berbeda – beda. Pencampuran bahan – bahan tersebut akan membentuk pasta karbon dan pasta karbon kitosan. Perbandingan elektroda pasta karbon yang dibuat yakni 5:5, sedangkan untuk perbandingan elektroda pasta karbon kitosan yang dibuat yakni 3:2:5, 3:3:4, 3:4:3, dan 3:5:2.

Teori yang mendasari untuk menentukan pembuatan perbandingan komposisi adalah kesetimbangan 3 fasa. Berikut adalah gambar diagram fasa dari perbandingan komposisi EPK dan EPKKi.

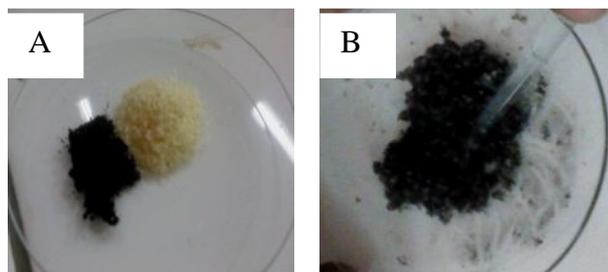


Gambar 1. Diagram kesetimbangan 3 fasa dengan komposisi EPK dan variasi komposisi EPKKi

Keterangan :

- = komposisi EPKKi 3:2:5
- = komposisi EPKKi 3:3:4
- = komposisi EPKKi 3:4:3
- = komposisi EPKKi 3:5:2
- = komposisi EPK 5:5

Gambar 1 menunjukkan komposisi setiap perbandingan. Bahan yang dikontrol adalah karbon yakni sebanyak 0.3 g. Kemudian untuk menentukan komposisi dari bahan lainnya yakni minyak paraffin dan kitosan bisa menggunakan rumus % berat dan juga bisa dibuktikan langsung dalam diagram kesetimbangan 3 fasa. Ketika minyak paraffin dalam komposisi sebanyak 0.2 g, maka dalam grafik kesetimbangan 3 fasa didapatkan titik kesetimbangan yang sejajar dengan komposisi kitosan sebanyak 0.5 g. Dalam gambar diagram kesetimbangan 3 fasa perbandingan 3:2:5 ditunjukkan dengan lingkaran kuning. Untuk komposisi elektroda 3:3:4 Dalam gambar diagram kesetimbangan 3 fasa komposisi dengan perbandingan 3:3:4 ditunjukkan dengan lingkaran hijau. Begitu pula dengan perbandingan 3:4:3, dan juga 3:5:2 akan sesuai bila dibuktikan dalam diagram kesetimbangan 3 fasa. Perbandingan 3:4:3 ditunjukkan dengan lingkaran warna biru sedangkan untuk perbandingan 3:5:2 ditunjukkan dengan lingkaran warna jingga.



Gambar 2. A= material pengisi elektroda (karbon: minyak parafin: kitosan) yang belum dicampur dan B= material pengisi elektroda (karbon: minyak parafin: kitosan) yang telah dicampur.

Elektroda sebelumnya disiapkan terlebih dahulu sebelum proses pencampuran. Elektroda terbuat dari kabel tembaga (Cu) yang dipotong berukuran 10 cm, pada ujung bagian bawah elektroda dikelupas kulit luarnya berukuran 1 cm agar tembaga (Cu) bagian kabel terlihat, kemudian ujung dari tembaga dan bagian kabel yang telah terkelupas tersebut diampelas terlebih dahulu agar dalam pengukuran dapat mengalirkan arus dengan baik, setelah itu di bersihkan dengan menggunakan kain bludru sisa-sisa ampelas yang menempel pada permukaan tembaga (Cu) tersebut. Pada bagian tersebut dipergunakan sebagai tempat pengisi material. Kemudian elektroda tembaga itu diberi badan elektroda berupa potongan sedotan berukuran 3 cm dan dimasukkan hingga ujung elektroda yang terkelupas tertutupi, pada bagian ujung elektroda yang terkelupas disisakan sedikit ruang kosong atau permukaan elektroda tidak menyentuh permukaan badan elektroda agar ketika sudah terisi dengan bahan-bahan pengisi elektroda pada saat pengukuran, tembaga (Cu) tidak kontak langsung dengan larutan melainkan pasta karbon yang akan kontak dengan larutan, karena apabila tembaga (Cu) langsung kontak dengan larutan maka akan dapat mempengaruhi pengukuran. Untuk ujung atas juga dikelupas kulitnya 0.5 cm, bagian ini digunakan sebagai tempat penjepit buaya dijepitkan untuk menyambungkan komponen dari alat voltametri dengan elektroda agar dapat menyalurkan arus dari instrumentasi. Setelah elektroda jadi, material pengisi elektroda dimasukkan ke dalam badan elektroda dengan mentotolkan material tersebut ke permukaan

elektroda hingga bagian dalam elektroda terisi penuh dan padat.

Penentuan komposisi elektroda optimum

Perlakuan penentuan elektroda pasta karbon kitosan (EPKKi) optimum yakni dengan menguji 4 komposisi elektroda dengan perbandingan karbon: minyak paraffin: kitosan yang meliputi 3:2:5, 3:3:4, 3:4:3, dan 3:5:2. Elektroda tersebut diukur dalam larutan Cd^{2+} 5 ppm dalam larutan buffer sitrat dengan variasi pH (3, 4, 5, dan 6) dan juga ditambah larutan KCl dengan konsentrasi 50-100 kali lebih besar dari sampel utama yang diukur. KCl merupakan elektrolit pendukung yang gunanya untuk mempertahankan kekuatan ion dalam larutan dan memperkecil arus migrasi. Dalam hal ini penambahan elektrolit pendukung dalam larutan biasanya (50 s/d 100) kali konsentrasi analit dalam larutan [5]. Terdapat 4 larutan sampel yang disiapkan dalam pengujian berturut-turut yakni, larutan Cd^{2+} 5 ppm pH 3, ppm pH 4, pH 5, dan pH 6.

Metode pengukuran yang dipakai dalam instrumentasi voltametri untuk penelitian ini, *Cyclic Stripping Voltammetry*. Parameter pengukuran pada instrumentasi dalam penelitian ini sebagai berikut :

CVS - Cyclic Voltammetric Stripping

[Measurement parameters begin]

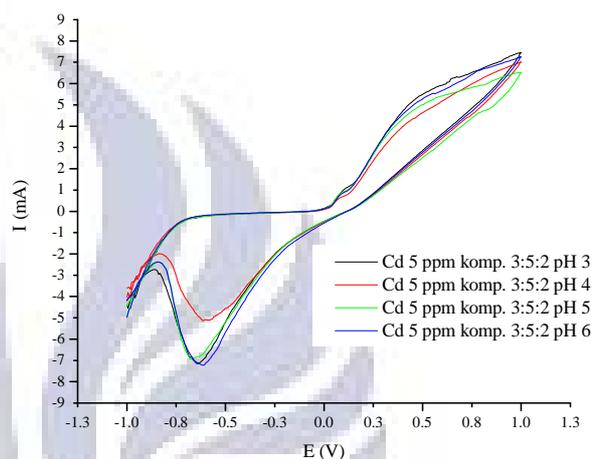
Initial mixing time (s): 10.000.
Conditioning cycles meliputi. *Start potential (V):* 0.000. *End potential (V):* 1.000. *No. of cycles:* 0.
Hydrodynamic (measurement): Yes meliputi.
Cleaning potential (V): 1.625. *Cleaning time (s):* 0.000. *Equilibration potential (V):* 1.625.
Equilibration time (s): 5.000. *Sweep* meliputi. *Start potential (V):* 0.000. *First vertex potential (V):* 1.000. *Second vertex potential (V):* 0.000. *Voltage step (V):* 0.006. *Sweep rate (V/s):* 0.010. *No. of sweeps:* 1. *No. of sweeps to save:* 1.

Cell off after measurement: Yes

[Measurement parameters end]

Parameter tersebut akan dipakai sampai uji akhir dari pengujian sampel dengan metode yang telah ditentukan. Hasil dari pengukuran berupa voltamogram dari tiap-tiap larutan yang diuji. Logam yang dianalisis terdeteksi dalam

instrumentasi ketika dalam pengukuran elektroda pasta karbon kitosan (EPKKi), hasil dari voltamogram menunjukkan puncak, dapat berupa puncak oksidasi, atau puncak reduksi, atau muncul kedua puncak yakni oksidasi dan reduksi. Hasil dikatakan bagus ketika terbentuk puncak yang tinggi dan puncak yang dihasilkan mengerucut, apabila puncak yang didapatkan melebar atau terbentuk puncak kecil berarti pengukuran kurang bagus dan kurang selektif. Berikut adalah hasil pengukuran dari komposisi elektroda optimum.



Gambar 3. Voltamogram EPKKi komposisi 3:5:2 variasi pH

Gambar 3 merupakan pengukuran EPKKi komposisi 3:5:2. Komposisi ini menunjukkan arus puncak oksidasi (I_{pa}) maupun reduksi (I_{pc}) dalam variasi pH. Pengukuran komposisi 3:5:2 menunjukkan bahwa elektroda ini sensitif dengan larutan Cd^{2+} karena menunjukkan arus puncak yang tinggi. Pengukuran menghasilkan puncak I_{pc} yang tertinggi yakni pada larutan Cd^{2+} 5 ppm pH 6 sebesar -7.22 mA pada daerah -0.613 V dan puncak I_{pa} nya sebesar 5.11 mA pada daerah 0.470 V. Tabel 3 berikut merupakan tabel pengukuran komposisi EPKKi 3:5:2 dengan variasi pH.

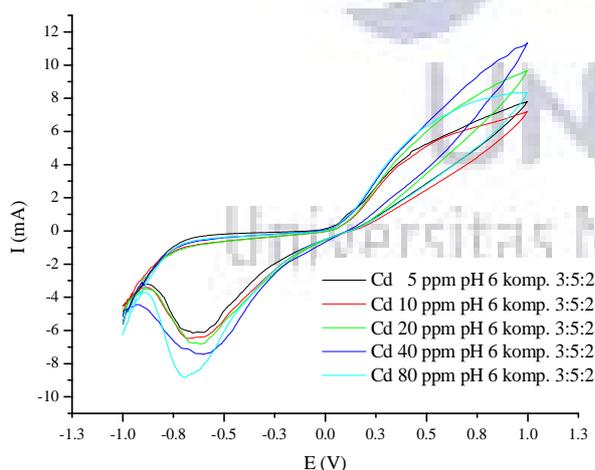
Tabel 1. Data voltamogram larutan Cd^{2+} 5 ppm komposisi EPKKi 3:5:2 variasi pH

Cd 5 ppm komposisi 3:5:2	I_{pa} (mA)	E_{pa} (V)	I_{pc} (mA)	E_{pc} (V)	I_{pa}/I_{pc}
pH 3	5.40	0.482	-7.16	-0.631	-0.75
pH 4	4.16	0.422	-5.14	-0.613	-0.80
pH 5	4.71	0.446	-6.95	-0.678	-0.67
pH 6	5.11	0.470	-7.22	-0.613	-0.70

Penentuan pH optimum

Penentuan variasi pH merupakan tahapan selanjutnya setelah penentuan komposisi optimum. Sebelumnya didapatkan komposisi optimum dari pengukuran variasi 4 elektroda yakni 3:2:5, 3:3:4, 3:4:3, dan 3:5:2. Komposisi yang menunjukkan optimum untuk dipakai dalam tahapan tersebut adalah komposisi EPKKi 3:5:2 (karbon:minyak parafin:kitosan). Perlakuan yang dilakukan untuk penentuan pH optimum yaitu komposisi EPKKi optimum 3:5:2 diujikan dalam larutan Cd^{2+} dengan berbagai variasi konsentrasi (5, 10, 20, 40, dan 80) ppm dalam buffer sitrat dengan variasi pH (3, 4, 5, dan 6) dan penambahan KCl 50-100 kali dari konsentrasi larutan ion utama yang diujikan.

pH mempunyai pengaruh dalam pengukuran, karena kondisi pH bisa berpengaruh dengan pembentukan kompleks antara ion Cd^{2+} dengan modifier kitosan. Pada kondisi pengukuran dengan pH tertentu terhadap ion Cd^{2+} dan kondisi tersebut merupakan kondisi yang tepat, diharapkan akan menghasilkan tinggi arus puncak yang optimum karena pada kondisi pH yang tertentu akan banyak terbentuk kompleks antara Cd dan kitosan. Dalam teori, pH berpengaruh dalam pembentukan spesi kimia dari suatu logam, pada pH tertentu akan membentuk ion bebas yang jumlahnya bisa sedikit, bisa banyak, atau akan berikatan dengan ion OH^- untuk membentuk hidroksi.



Gambar 4. Voltamogram EPKKi 3:5:2 variasi konsentrasi pH 6.

Gambar 4 merupakan voltamogram pengukuran EPKKi 3:5:2 pada larutan Cd^{2+} pH 6. Pada pengukuran ini sesuai dengan pengukuran penentuan EPKKi terbaik, bahwa pH 6 merupakan

pengukuran yang menghasilkan puncak tertinggi dari larutan dengan pH lainnya (3, 4, dan 5). Pada pengukuran ini konsentrasi Cd^{2+} 80 ppm menghasilkan arus puncak I_{pc} sebesar -8.84 mA dan merupakan arus puncak tertinggi dari lainnya. Berikut adalah tabel pengukuran EPKKi 3:5:2 pada larutan Cd^{2+} pH 6.

Tabel 2. Data voltamogram larutan Cd^{2+} pH 6 komposisi EPKKi 3:5:2 variasi konsentrasi

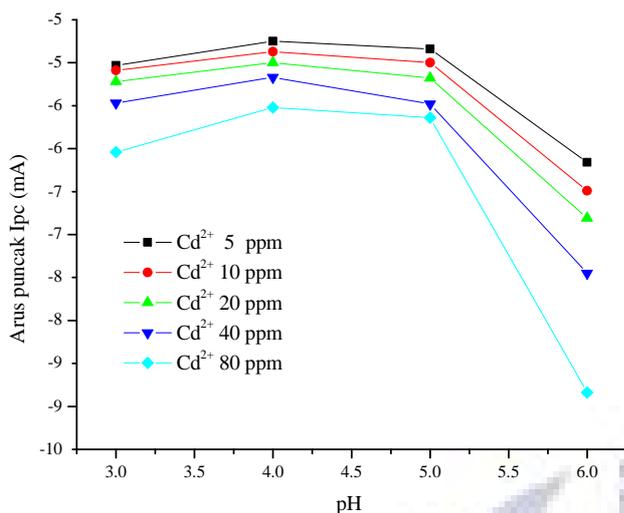
Cd pH 6 komposisi 3:5:2 konsentrasi (ppm)	I_{pa} (mA)	E_{pa} (V)	I_{pc} (mA)	E_{pc} (V)	I_{pa} / I_{pc}
5	3.95	0.363	-6.16	-0.655	-0.64
10	4.86	0.434	-6.49	-0.678	-0.75
20	5.06	0.417	-6.81	-0.613	-0.74
40	5.15	0.393	-7.45	-0.601	-0.69
80	5.73	0.434	-8.84	-0.690	-0.65

Berikut merupakan tabel arus puncak dari setiap variasi konsentrasi larutan Cd^{2+} dan variasi pH hasil pengukuran EPKKi 3:5:2.

Tabel 3. Data arus puncak I_{pc} larutan Cd^{2+} variasi pH komposisi EPKKi 3:5:2

Konsentrasi (ppm)	Arus Puncak I_{pc} (mA)			
	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6
5	-5.03	-4.75	-4.84	-6.16
10	-5.09	-4.87	-5.00	-6.49
20	-5.22	-5.00	-5.18	-6.81
40	-5.47	-5.17	-5.48	-7.45
80	-6.04	-5.52	-5.64	-8.84

Tabel 3. menunjukkan data hasil arus puncak dari variasi pH pada konsentrasi larutan yang divariasi yang merupakan data penunjang penjelasan dari gambar 5. Berikut ini merupakan grafik yang dibuat berdasar tabel 3. yang menunjukkan hubungan tinggi arus puncak I_{pc} yang dipengaruhi oleh kondisi variasi pH analit.



Gambar 5. Grafik hubungan antara pH analit terhadap tinggi arus puncak pengukuran Cd²⁺ pada variasi konsentrasi

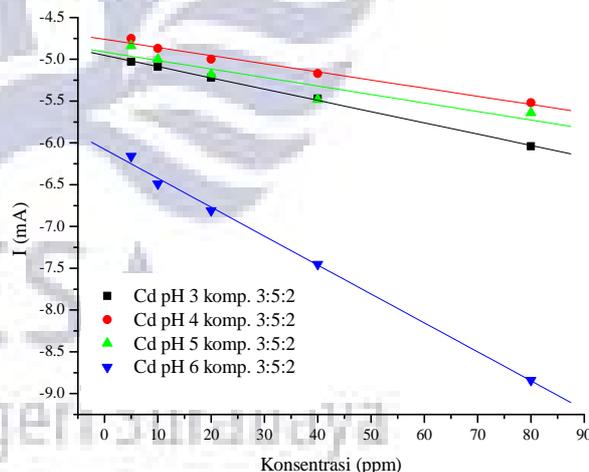
Gambar 5. menunjukkan pada pH 3 membentuk arus puncak yang rendah tetapi pada pH 4 arus puncak yang terbentuk lebih rendah tetapi penurunan arus puncak yang terbentuk tidak signifikan, lalu pada pH 5 arus puncak pengukuran mengalami kenaikan tetapi juga tidak terlalu signifikan, hal ini menjelaskan bahwa pada kondisi larutan dengan pH tersebut kondisi larutan terlalu asam sehingga kemungkinan jumlah proton (H⁺) pada larutan pH tersebut banyak. Akibatnya proton (H⁺) lebih banyak diikat/ dikhelat oleh modifier kitosan dari pada ion Cd²⁺. Pada pH 6 arus puncak yang terbentuk mengalami peningkatan yang signifikan karena didapati arus puncak yang tinggi, hal ini dapat disimpulkan bahwa pada pH 6, merupakan kondisi optimum kadmium dalam bentuk ion bebasnya, selain itu jumlah ion bebas pada pH 6 dalam keadaan banyak, sehingga ion Cd²⁺ banyak yang terikat/ terkhelat pada modifier kitosan dan membentuk kompleks dengan mofier kitosan. Jika dikaitkan dengan teori, pada rentang pH 3-8 kadmium akan terbentuk spesi ion bebas yaitu Cd²⁺, hal ini ditunjang dari hasil penelitian ini yang menjelaskan bahwa pada rentang pH 3-5 ion bebas Cd²⁺ telah terbentuk tetapi belum berada dalam jumlah yang banyak dan ketika memasuki rentak pH 6 ion bebas Cd²⁺ berada dalam jumlah yang banyak karena hasil pengukuran menunjukkan arus puncak yang terbentuk tinggi.

Dari setiap voltamogram pengukuran EPKki 3:5:2 dengan variasi konsentrasi larutan Cd²⁺ dan variasi pH. Didapatkan kurva linieritas dari masing – masing pengukuran. Berikut tabel 4 menunjukkan persamaan regresi linear variasi pH. Nilai regresi yang didapat merupakan ketepatan konsentrasi pengukuran. Semakin linear dari suatu pengukuran maka konsentrasi yang diukur menunjukkan kesesuaian dalam pembuatannya. Sedangkan untuk persamaan regresi linear digunakan dalam menghitung nilai dari y dan juga x.

Tabel 4. Persamaan regresi linear variasi pH

pH	Persamaan Linier	Nilai Regresi
3	y = -0.0135x – 4.9525	-0.999507
4	y = -0.0097x – 4.76	-0.991013
5	y = -0.0102x – 4.9125	-0.937848
6	y = -0.0346x – 6.0763	-0.998390

Berikut gambar 6. Merupakan gambar kurva linieritas dari keempat pengukuran dan gambar perbandingan kurva linieritas dari keempat pengukuran.

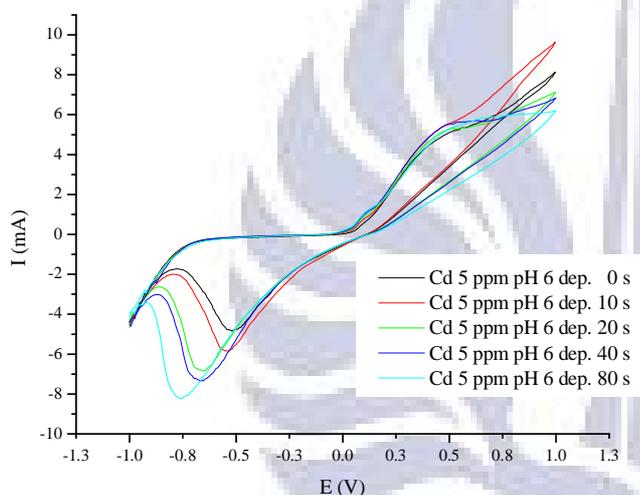


Gambar 6. Kurva perbandingan EPKki terbaik (3:5:2) variasi pH

Pengujian waktu deposisi optimum

Penentuan waktu deposisi optimum merupakan tahapan setelah EPKki optimum didapatkan dan penentuan pH larutan Cd²⁺ optimum dalam pengukuran. Penentuan waktu deposisi dimaksudkan untuk mengetahui pengaruh saat tahap deposisi terhadap hasil dari

voltamogram. Tahap deposisi disebut juga tahap prekonsentrasi. Waktu deposisi pada tahap prekonsentrasi ini fungsinya untuk meningkatkan sensitivitas dan menurunkan limit deteksi [6]. Waktu deposisi mempengaruhi kestabilan kompleks yang terbentuk pada permukaan dari elektroda terhadap sampel yang diujikan. Perlakuan dalam penentuan waktu deposisi adalah EPKKi optimum 3:5:2 digunakan dalam pengujian larutan Cd^{2+} konsentrasi 5 ppm dalam buffer sitrat pH 6 dan KCl 50-100 kali konsentrasi dari sampel utama. Kemudian diuji variasi waktu deposisi 0, 10, 20, 40, dan 80 detik. Berikut adalah hasil perbandingan pengukuran waktu deposisi optimum.



Gambar 7. Voltamogram larutan Cd^{2+} 5 ppm pH 6 variasi waktu deposisi

Gambar voltamogram di atas menunjukkan pengaruh waktu deposisi terhadap arus puncak. Ketika waktu deposisi meningkat maka arus puncak dari ion Cd^{2+} semakin tinggi. Hal ini disebabkan adanya ion Cd^{2+} yang terakumulasi dan terikat dengan kitosan pada permukaan dari elektroda. Semakin lama waktu deposisi semakin banyak akumulasi dan terikatnya ion Cd^{2+} sehingga akhirnya jenuh dikarenakan seluruh ion Cd^{2+} sudah terikat dengan kitosan. Pada pengukuran waktu deposisi 0 detik hasil voltamogram menunjukkan bahwa arus puncak yang dihasilkan rendah sebesar -4.86 mA, hal ini disebabkan masih sedikit dari ion Cd^{2+} yang terikat pada permukaan elektroda, kemudian pada waktu deposisi 10 detik arus puncak mengalami peningkatan yang cukup tinggi menjadi -5.85 mA,

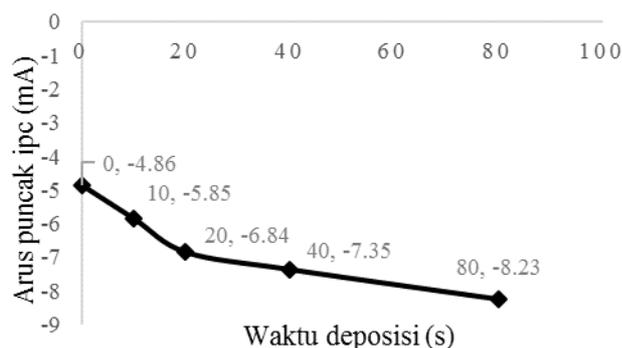
kemudian pada waktu deposisi 20 arus puncak menunjukkan -6.84 mA. Kemudian pada 40 detik meningkat tetapi hasil detik juga terjadi peningkatan arus puncak tetapi tidak signifikan, begitu pula dengan waktu deposisi 80 detik, jarak yang cukup panjang tetapi peningkatan tidak signifikan. Kondisi pengukuran yang bagus jika hasil pembacaan data voltamogram didapati arus puncak yang sejajar dan tidak mengalami pergeseran yang signifikan. Kemudian untuk waktu deposisi 80 detik arus mengalami pergeseran potensial dengan peningkatan cukup tinggi tetapi tidak signifikan jika dibandingkan dengan waktu deposisi 40 detik.

Pengukuran waktu deposisi yang optimum pada analisis sampel ion Cd^{2+} dalam buffer sitrat pH 6 dengan EPKKi optimum 3:5:2 adalah 20 detik. Hal ini disebabkan pada pengukuran waktu deposisi ini waktu pengukuran menghasilkan arus puncak yang cukup tinggi, sedangkan untuk pengukuran 40 dan 80 detik menunjukkan arus puncak yang lebih besar tetapi telah mengalami pergeseran potensial dan juga arus puncak yang terbentuk tidak bertambah tinggi secara signifikan. Sehingga pengukuran selanjutnya memakai waktu deposisi 20 detik. Berikut adalah tabel 5 tentang arus puncak larutan Cd^{2+} 5 ppm pH 6 variasi waktu deposisi dan kurva hubungan antara waktu deposisi terhadap tinggi arus puncak pengukuran Cd^{2+} 5 ppm pH 6.

Tabel 5. Data arus puncak larutan Cd^{2+} 5 ppm pH 6 variasi waktu deposisi

Konsentrasi Cd^{2+} 5 ppm pH 6 waktu deposisi (s)	I_{pa} (mA)	E_{pa} (V)	I_{pc} (mA)	E_{pc} (V)	I_{pa} / I_{pc}
5	4.65	0.429	-4.86	-0.518	-0.96
10	5.20	0.440	-5.85	-0.542	-0.89
20	5.04	0.452	-6.84	-0.655	-0.74
40	5.48	0.482	-7.35	-0.667	-0.75
80	5.39	0.518	-8.23	-0.756	-0.66

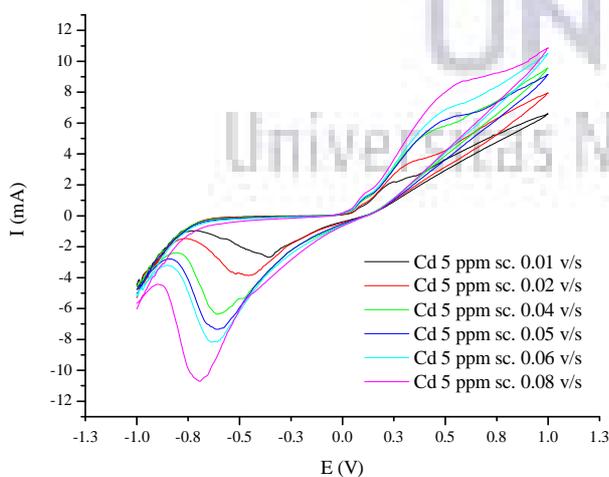
Berikut merupakan grafik dari data tabel 5. yang menunjukkan hubungan antara waktu deposisi terhadap tinggi arus puncak I_{pc} pengukuran Cd^{2+} .



Gambar 8. Kurva hubungan antara waktu deposisi terhadap tinggi arus puncak pengukuran Cd^{2+} 5 ppm pH 6.

Penentuan kecepatan *scan* optimum

Penentuan kecepatan *scan* dilakukan setelah mendapati EPPKi optimum dengan larutan utama dengan buffer optimum dan waktu deposisi optimum. Penentuan ini dilakukan karena pengaruh tinggi dari arus puncak dan lebar puncak ketika tahap pelucutan kembali (*stripping*) dapat dipengaruhi oleh kecepatan *scan*. Pada penentuan ini, perlakuan yang dilakukan yaitu EPKKi optimum 3:5:2 digunakan dalam pengujian larutan Cd^{2+} konsentrasi 5 ppm dalam buffer sitrat pH 6 dan KCl 50-100 kali konsentrasi dari sampel utama dengan waktu deposisi 10 detik. Kemudian diuji variasi kecepatan scan 0,01; 0,02; 0,04; 0,05; 0,06; dan 0,08 V/detik. Pengaruh kecepatan *scan* dalam pengukuran larutan Cd^{2+} konsentrasi 5 ppm dalam buffer sitrat pH 6 dapat dilihat dari gambar 9 berikut.



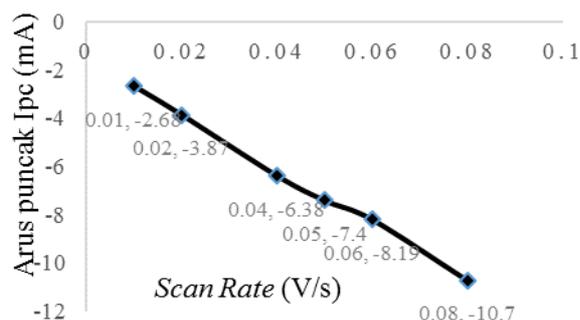
Gambar 9. Voltamogram larutan Cd^{2+} 5 ppm pH 6 variasi kecepatan *scan*

Pada gambar terlihat bahwa *scan rate* mempunyai pengaruh pada pengukuran. Semakin cepat kecepatan *scan* dalam pengukuran analit, maka semakin tinggi pula arus puncak yang dihasilkan. Berikut merupakan tabel 6. mengenai data arus puncak yang dihasilkan dalam pengukuran larutan Cd^{2+} terhadap kecepatan *scan*.

Tabel 6. Data arus puncak larutan Cd^{2+} 5 ppm pH 6 variasi kecepatan scan

Konsentrasi Cd 5ppm pH 6 scan rate (v/s)	Ipa (mA)	Epa (V)	Ipc (mA)	Epc (V)	Ipa / Ipc
0.01	2.19	0.244	-2.68	-0.357	-0.82
0.02	3.43	0.327	-3.87	-0.458	-0.89
0.04	5.23	0.399	-6.38	-0.607	-0.82
0.05	7.52	0.524	-7.40	-0.649	-1.02
0.06	6.88	0.500	-8.19	-0.637	-0.84
0.08	8.57	0.560	-10.70	-0.696	-0.80

Data tabel 6. menunjukkan arus puncak yang mengalami pertambahan seiring penambahan kecepatan *scan*. Pada kecepatan *scan* 0.01 V/s didapatkan puncak Ipc -2.68 mA pada daerah -0.357 V. Pada kecepatan *scan* 0.02 V/s arus puncak meningkat menjadi -3.87 mA pada daerah -0.458 V. Pengukuran tersebut tidak stabil karena terjadi pergeseran dari potensial sehingga apabila dipakai variabel dalam pengukuran untuk mencari optimum, kecepatan 0.01 dan 0.02 V/s masih kurang tepat. Tetapi ketika pengukuran dari 0.04; 0.05; dan 0.06 arus puncak bertambah tinggi seiring dengan laju pindainya dan daerah potensial terbentuknya puncak relatif stabil. Laju pindai 0.06 v/detik menghasilkan arus puncak -8.19 mA pada daerah potensial -0.637 v/detik sudah bagus untuk dipergunakan dalam pengukuran untuk mencari optimum suatu variabel dan arus puncak yang dihasilkan juga sudah tinggi. Kecepatan *scan* 0.08 V/s arus puncak semakin tinggi tetapi terjadi pergeseran potensial. Berikut adalah gambar grafik hubungan antara kecepatan *scan* terhadap tinggi arus puncak pengukuran Cd^{2+} 5 ppm dalam buffer sitrat pH 6 dengan waktu deposisi 20 detik.



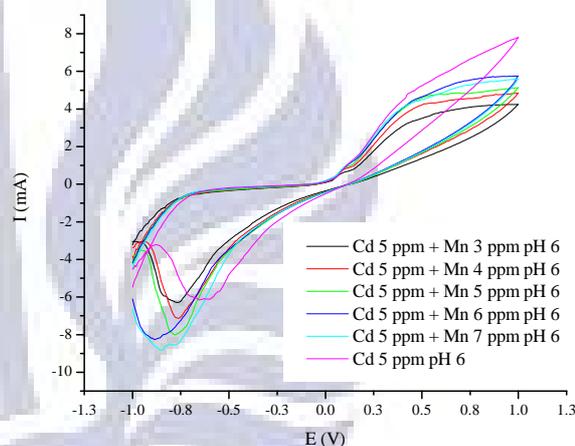
Gambar 10. Grafik hubungan antara kecepatan *scan* terhadap tinggi arus puncak pengukuran Cd^{2+} 5 ppm dalam buffer sitrat pH 6 dengan waktu deposisi 20 detik.

Gambar 10 menunjukkan arus puncak I_{pc} dari masing-masing variasi kecepatan *scan*. Menurut kajian teori, semakin tinggi kecepatan *scan* maka kecepatan reaksi elektrolisis semakin cepat sehingga tinggi arus puncak semakin bertambah [7]. Pada pengukuran berikutnya yakni interferensi ion pengganggu menggunakan kecepatan *scan* 0.05 V/s karena dari pengujian *scan* variabel 0.04; 0.05; dan 0.06 V/s arus puncak perubahannya relatif begitu pula daerah potensialnya. Selain itu, semakin tinggi kecepatan *scan* maka voltamogramnya semakin melebar dan dapat mengganggu pengukuran interferensi ion pengganggu.

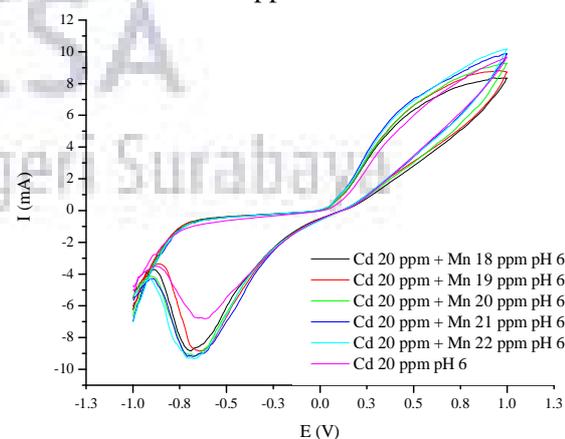
Penentuan interferensi (pengaruh) ion pengganggu Mn^{2+} dan Ni^{2+} terhadap pengukuran ion Cd^{2+}

Penentuan interferensi (pengaruh) ion pengganggu dalam pengukuran ion utama dilakukan bertujuan untuk mengetahui selektivitas dari elektroda. Pada penelitian ini, ion utama yang diuji dalam penelitian adalah ion Cd^{2+} dengan ion pengganggu Mn^{2+} dan Ni^{2+} , pemilihan ion pengganggu didasarkan pada deret volta. Dalam penelitian ini pemilihan ion pengganggu dipilih dari letak logamnya, antara logam Cd sehingga diambil satu logam yang terletak disebelah kiri logam Cd dan satu logam diambil dari sebelah kanan logam Cd. Kemudian untuk elektroda kerja menggunakan elektroda pasta karbon yang dimodifikasi dengan kitosan. Indikasi pengaruh adalah ion pengganggu lain dalam analisis dapat

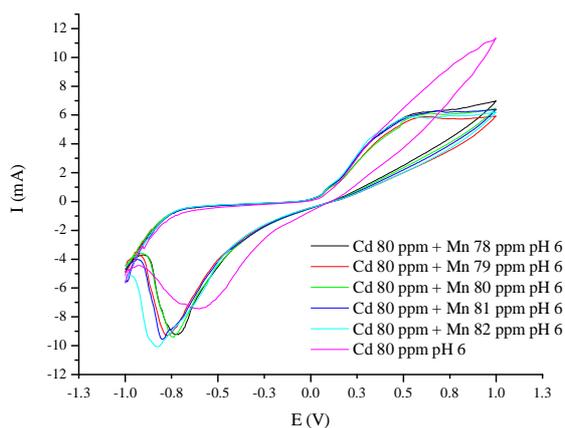
diketahui dari perubahan sinyal arus puncak yang terbentuk dalam pengukuran. Perlakuan untuk tahapan ini adalah EPKki optimum 3:5:2 digunakan sebagai elektroda kerja yang diuji dalam variasi analit Cd^{2+} 5, 20, dan 80 ppm. Pengujian Cd^{2+} 5 ppm dalam buffer optimum pH 6 dan KCl 50-100 lebih besar dari konsentrasi sampel utama, kemudian ditambahkan ion pengganggu Mn^{2+} atau Ni^{2+} variasi konsentrasi yaitu di bawah dan di atas dari ion utama yang diuji (3, 4, 5, 6, dan 7) ppm. Kemudian untuk larutan Cd^{2+} 20 ppm diuji dengan penambahan variasi konsentrasi ion pengganggu (18, 19, 20, 21, dan 22) ppm, lalu untuk larutan Cd^{2+} 80 ppm diuji dengan penambahan variasi konsentrasi ion pengganggu (78, 79, 80, 81, dan 82) ppm.



Gambar 11. Voltamogram hasil pengukuran Cd^{2+} 5 ppm dengan ion pengganggu Mn^{2+} variasi konsentrasi dibandingkan Cd^{2+} 5 ppm

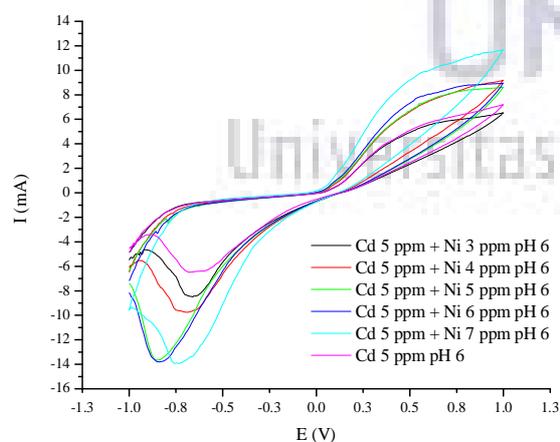


Gambar 12. Voltamogram hasil pengukuran Cd^{2+} 20 ppm dengan ion pengganggu Mn^{2+} variasi konsentrasi dibandingkan Cd^{2+} 20 ppm

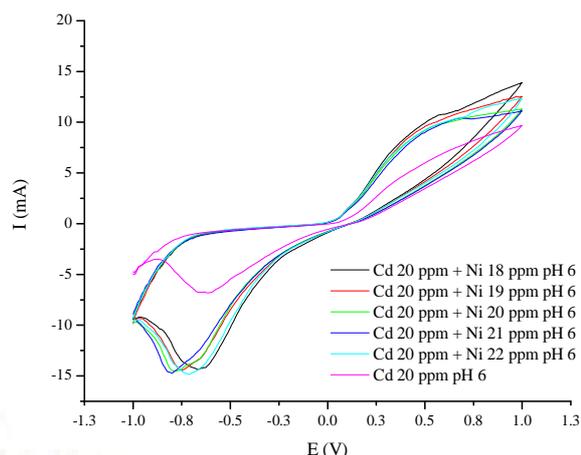


Gambar 13. Voltamogram hasil pengukuran Cd^{2+} 80 ppm dengan ion pengganggu Mn^{2+} variasi konsentrasi dibandingkan Cd^{2+} 80 ppm

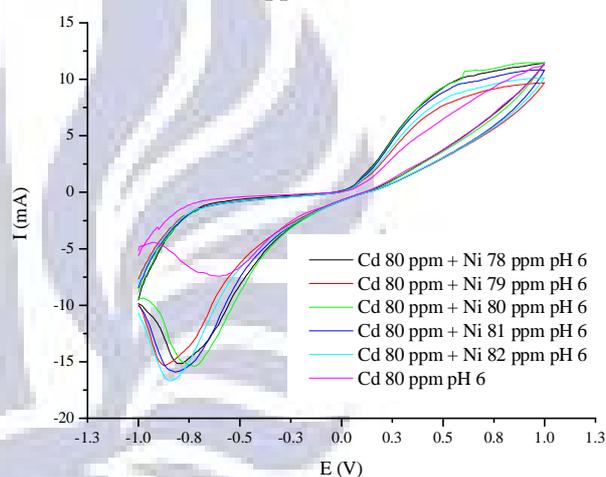
Dari gambar 11, 12, dan 13. dapat terlihat perbedaan atau perubahan sinyal arus puncak pengukuran dari larutan Cd^{2+} yang telah ditambahkan ion pengganggu Mn^{2+} dengan larutan Cd^{2+} tanpa penambahan ion pengganggu Mn^{2+} . Antara logam Cd dengan Mn memiliki potensial reduksi yang berdekatan, Cd -0.403 V sedangkan Mn -1.180 V sehingga pada saat pengukuran larutan Cd^{2+} dengan terdapat ion pengganggu Mn^{2+} , ion logam pengganggu ikut menempel pada saat tahap akumulasi, akibatnya jumlah ion Cd^{2+} pada permukaan elektroda berkurang karena ion pengganggu juga ikut menempel di elektroda. Sehingga dalam pengukuran larutan Cd^{2+} dengan elektroda EPKKi tidak boleh terdapat ion pengganggu karena akan mengganggu proses pengukuran.



Gambar 14. Voltamogram hasil pengukuran Cd^{2+} 5 ppm dengan ion pengganggu Ni^{2+} variasi konsentrasi dibandingkan Cd^{2+} 5 ppm



Gambar 15. Voltamogram hasil pengukuran Cd^{2+} 20 ppm dengan ion pengganggu Ni^{2+} variasi konsentrasi dibandingkan Cd^{2+} 20 ppm



Gambar 16. Voltamogram hasil pengukuran Cd^{2+} 80 ppm dengan ion pengganggu Ni^{2+} variasi konsentrasi dibandingkan Cd^{2+} 80 ppm

Dari gambar 14, 15, dan 16. dapat terlihat perbedaan atau perubahan sinyal arus puncak pengukuran dari larutan Cd^{2+} yang telah ditambahkan ion pengganggu Ni^{2+} dengan larutan Cd^{2+} tanpa penambahan ion pengganggu Ni^{2+} . Antara logam Cd dengan Ni memiliki potensial reduksi yang berdekatan, Cd -0.403 V sedangkan Ni -0.250 V sehingga pada saat pengukuran larutan Cd^{2+} dengan terdapat ion pengganggu Ni^{2+} , ion logam pengganggu ikut menempel pada saat tahap akumulasi, akibatnya jumlah ion Cd^{2+} pada permukaan elektroda berkurang karena ion pengganggu menempel di elektroda. Sehingga

dalam pengukuran larutan Cd^{2+} dengan elektroda EPKki tidak boleh terdapat ion pengganggu.

PENUTUP

Simpulan

Komposisi elektroda pasta karbon kitosan optimum adalah 3:5:2 (karbon aktif: minyak parafin: kitosan). pH optimum larutan Cd^{2+} dalam pengukuran adalah pH 6 menunjukkan arus puncak I_{pc} sebesar -7.22 mA pada daerah potensial -0.613 V. waktu depasosi optimum dalam pengukuran larutan Cd^{2+} adalah 20 s dengan arus puncak I_{pc} sebesar -6.84 mA dengan daerah potensial -0.655 V. kecepatan *scan* optimum yang dihasilkan pada pengukuran yakni pada 0.06 V/s dengan arus puncak I_{pc} sebesar -8.19 mA pada daerah potensial -0.637 V. Kemudian dalam penentuan interferensi ion pengganggu Mn^{2+} dan Ni^{2+} . Pengukuran larutan Cd^{2+} tidak diperkenankan ada ion logam lain. Karena dapat mengubah sinyal dari arus puncak pengukuran akibat dari menempelnya ion pengganggu pada permukaan elektroda.

Saran

Dari hasil penelitian ini hal-hal yang dapat disarankan adalah sebagai berikut:

1. Analisis elektroda pasta karbon kitosan digunakan dalam larutan skala ppb.
2. Analisis menggunakan elektroda pasta karbon dalam sampel alam.

DAFTAR PUSTAKA

1. Pebrianti, Tina. 2008. *Elektroda Lapis Tipis Bismut Pada Pasta Karbon Termodifikasi Silika Untuk Analisis Pb^{2+} dan Cd^{2+} Secara Voltametri*. Skripsi. Bandung: Institut Teknologi Bandung.
2. Amalia, Ade dan Refdinal Nawfa. 2010. *Amobilisasi Bromelin Dengan Menggunakan Kitosan Sebagai Matriks Pendukung*. Skripsi. Surabaya: Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
3. Kamelia, Susi. 2009. *Pengaruh Derajat Deasetilasi Nano Kitosan Untuk Menyerap Ion Zn^{2+} Dari Limbah Cair Industri Karet*. Tesis. Medan: Universitas Sumatera Utara.
4. Suharsih. 2008. *Pengaruh Derajat Deasetilasi Kitosan Terhadap Kadar Plumbum (Pb) Darah dan Aktivitas Enzim Delta AminoLevulinic Acid (α -Alad) Dehidratase Mencit Albino (*Mus musculus L.*)*. Tesis. Medan: Universitas Sumatera Utara
5. Setiarso, Pirim. 2011. *Pengembangan Elektroda Amalgam Tembaga Padat (CuSAE) Untuk Analisis Pestisida Sedara Voltametri*. Disertasi. Bandung: Institut Teknologi Bandung.
6. Wang, Joseph. 2000. *Analytical Electrochemistry Second Edition*. NewYork: Wiley – VCH.
7. Sitorus, Y. 2005. *Analisis Nikel(II) secara Voltammetry Menggunakan Elektroda Pasta Karbon Termodifikasi Dimetil Glioksim (DMG)*. Surakarta: Jurusan Kimia FMIPA. Universitas Sebelas Maret.