

**PEMBUATAN ELEKTRODA PASTA KARBON TERMODIFIKASI KITOSAN UNTUK ANALISIS LOGAM Cr(VI) DENGAN ION PENGGANGGU Fe(II) DAN Zn(II) SECARA CYCLIC STRIPPING VOLTAMMETRY**

**MANUFACTURE OF CHITOSAN MODIFIED CARBON PASTE ELECTRODE FOR THE ANALYSIS OF Cr(VI) METAL WITH Zn(II) AND Fe(II) METAL DISRUPTOR ION IN CYCLIC STRIPPING VOLTAMMETRY**

**Eko Yulianto\* dan Pirim Setiarso**

Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Universitas Negeri Surabaya, Jl. Ketintang, Surabaya, 60231

\*e-mail : eko\_mirror1908@yahoo.co.id

**Abstrak.** Tujuan penelitian ini adalah untuk menentukan perbandingan komposisi karbon, parafin, kitosan yang memberikan respon terbaik, menentukan kondisi pengukuran terbaik (pH, waktu deposisi, laju pindai), mengetahui pengaruh ion logam Zn(II) dan Fe(II) terhadap selektivitas elektroda pasta karbon termodifikasi kitosan pada analisis Cr(VI), menentukan besar persen perolehan kembali, batas deteksi (LOD) dan batas kuantisasi (LOQ) analisis Cr(VI) menggunakan elektroda pasta karbon termodifikasi kitosan. Elektroda pasta karbon termodifikasi kitosan (EPKKi) dibuat dari sejumlah komposisi tertentu dari karbon, kitosan dan parafin yang dicampurkan hingga menjadi pasta, digunakan perbandingan masing-masing 3:2:5, 3:5:2, 3:4:3, 3:3:4. Hasil penelitian menunjukkan bahwa EPKKi terbaik adalah perbandingan 3:4:3 (karbon:kitosan:parafin) dengan arus puncak katodik -0.007688 A pada potensial -0.62485 V dengan kondisi pengukuran terbaik adalah pada kondisi pH 4, waktu deposisi 80 detik dan laju pindai 50 mV/detik. Interferensi keberadaan dari ion logam Zn(II) dan Fe(II) mempengaruhi arus puncak Cr(VI) dengan meningkatnya arus puncak setelah penambahan ion logam Zn(II) dan Fe(II). Persen perolehan kembali yang diperoleh adalah sebesar 98.56585 %, rentang linearitas konsentrasi 5-25 ppm, batas deteksi (LOD) 1.1058 ppm, batas kuantisasi (LOQ) 3.6859 ppm.

**Kata Kunci:** Elektroda pasta karbon termodifikasi kitosan, Cr(VI), Fe(II), Zn(II), Voltametri

**Abstract.** The aims of this research were to determine the composition ratio of carbon, paraffin, chitosan which gave the best response, determine the best measurement conditions (pH, deposition time, scan rate), determine the influence of metal ions Zn(II) and Fe(II) to the selectivity of chitosan modified carbon paste electrode on the analysis of Cr(VI), determine the percent recovery, limit of detection (LOD) and limit of quantitation (LOQ) analysis of Cr(VI) using chitosan modified carbon paste electrode. Chitosan modified carbon paste electrode (EPKKi) made of a certain composition of carbon, chitosan and paraffin were mixed up into a paste, used comparisons each of 3:2:5, 3:5:2, 3:4:3, 3:3:4. The results showed that the best EPKKi ratio of 3:4:3 (carbon: chitosan: paraffin) with cathodic peak current of -0.007688 A in potensial of -0.62485 V with the best measurement conditions were at pH 4, deposition time of 80 seconds and a scan rate of 50 mV/second. Interference presence of metal ion Zn (II) and Fe (II) influenced the peak current of Cr(VI) with increased the peak current after the addition of metal ion Zn(II) and Fe(II). Percent recovery obtained amounted to 98.56585%, linearity concentration range was 5 -25 ppm, 1.1058 ppm of detection limit (LOD), 3.6859 ppm of quantitation limit (LOQ).

**Keywords:** Chitosan modified carbon paste electrode, Cr(VI), Fe(II), Zn(II), Voltammetry

## PENDAHULUAN

Pencemaran lingkungan merupakan salah satu permasalahan kompleks di masyarakat. Salah satu penyebab pencemaran lingkungan yaitu adanya kontaminasi logam berat dari limbah buang domestik maupun limbah industri. Logam kromium

merupakan salah satu logam berat yang berpotensi mencemari lingkungan. Kromium dalam spesi Cr(VI) bersifat sangat toksik, korosif dan karsinogenik dibandingkan Cr(III).

Logam kromium banyak berperan dalam berbagai sektor industri misalnya industri pelapisan

logam (*electroplating*), industri cat/pigmen dan industri penyamakan kulit (*leather tanning*). Penggunaan logam kromium tersebut dapat mengakibatkan hasil samping berupa limbah buang yang dapat mencemari lingkungan dan berdampak buruk bagi kesehatan manusia [1]. Menurut persyaratan yang telah ditetapkan Keputusan Menteri Kesehatan Republik Indonesia Nomor: 492/MENKES/PER/IV/2010 tentang batasan kadar bahan kimia anorganik dalam air minum, bahwa kadar maksimum kromium yang diperbolehkan adalah 0,05 mg/L [2].

Metode yang sering digunakan untuk penentuan kromium atau penentuan logam berat lainnya adalah *Atomic Absorption Spectrophotometry* (AAS), metode ini memiliki kelebihan dalam kespesifikan logam yang dianalisis, namun metode ini hanya dapat memberikan gambaran total logam yang dianalisis. Metode alternatif dibutuhkan untuk mengatasi keterbatasan metode tersebut, salah satunya metode voltametri. Voltametri dapat digunakan untuk mengidentifikasi spesi ion dari masing-masing logam yang hadir dalam larutan sedangkan AAS hanya dapat memberikan gambaran total. Voltametri memberikan analisis dari berbagai logam dan menyediakan informasi baik kualitatif maupun kuantitatif sedangkan AAS membutuhkan lampu untuk masing-masing logam [3].

Voltametri adalah metode elektrokimia yang mengamati kelakuan kurva arus-potensial. Teknik voltametri yang banyak digunakan dalam pengukuran kadar logam berat adalah *stripping voltammetry*. Menurut Wang [4] *stripping voltammetry* adalah salah satu metode voltametri dengan step pertama yaitu deposisi dan step yang ke dua yaitu pelucutan (langkah pengukuran), sedangkan voltametri siklik adalah teknik yang mampu memberikan informasi tentang termodinamika proses reduksi-oksidasi dan kinetika transfer elektron yang terjadi di permukaan elektroda. Pada penelitian ini akan dilakukan analisis Cr(VI) secara *cyclic stripping voltammetry* dengan memvariasi waktu deposisi, laju pindai, pH analit.

Sel voltametri menggunakan tiga elektroda yaitu elektroda kerja, elektroda pembanding dan elektroda pendukung. Salah satu elektroda kerja

yang dapat digunakan adalah elektroda pasta karbon. Elektroda kerja yang telah dimodifikasi secara kimia untuk analisis Cr(VI) diantaranya adalah elektroda pasta karbon termodifikasi zeolit-heksadesil trimetil amonium bromida dengan limit deteksi  $3,63 \times 10^{-4}$  mM [5], elektroda pasta karbon termodifikasi zeolit-besi dengan arus puncak katodik  $5,22 \mu\text{A}$  [6], elektroda *glassy carbon* termodifikasi emas dengan limit deteksi  $0,01 \mu\text{gL}^{-1}$  [7], elektroda tipe kawat terlapis dengan bahan aktif kitosan, PVC, *plasticizer* dioktilftalat (DOP) dengan batas deteksi  $3,70 \times 10^{-5}$  M [8] dan elektroda tipe kawat terlapis dengan bahan aktif kitosan, alikuot 336-kromat, PVC, *plasticizer* DOP dengan batas deteksi  $1,95 \times 10^{-6}$  M [9].

Pada penelitian ini akan dibuat elektroda pasta karbon dengan modifier kitosan. Kitosan memiliki gugus  $-\text{NH}_2$  dan  $-\text{OH}$  yang dapat mengikat logam berat, sehingga dapat berfungsi sebagai adsorben terhadap logam berat. Modifier yang digunakan biasanya berupa molekul atau senyawa ligan pengompleks [10]. Pada penelitian ini, elektroda pasta karbon termodifikasi kitosan dibuat dari campuran antara minyak parafin, karbon, serta kitosan dengan variasi perbandingan berat karbon, kitosan, dan minyak parafin sesuai teori kesetimbangan 3 fasa yaitu 3:4:3, 3:2:5, 3:5:2, 3:3:4. Kitosan digunakan sebagai modifier elektroda pasta karbon karena dapat membentuk kompleks dengan ion logam. Karbon digunakan sebagai bahan penghantar listrik yang baik, bersifat inert dan mempunyai rentang potensial yang luas. Parafin digunakan sebagai pengikat organik yang bersifat inert dan stabil dalam campuran.

Selektivitas elektroda pasta karbon termodifikasi kitosan ditentukan dengan adanya penambahan ion logam pengganggu dalam larutan analit. Ion logam pengganggu yang digunakan adalah Fe(II) dan Zn(II) dikarenakan kedudukan Cr dalam deret volta berdekatan dengan Zn dan Fe. Elektroda pasta karbon termodifikasi kitosan yang dibuat juga akan ditentukan persen perolehan kembali, batas deteksi dan batas kuantitasi dalam pengukuran Cr(VI).

**METODE PENELITIAN****Alat**

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah voltametri, elektroda platina, elektroda Ag/AgCl (KCl jenuh), pH meter, timbangan analitis, peralatan gelas, spatula, penjepit, kabel tembaga.

**Bahan**

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah: minyak parafin, serbuk karbon, kitosan, padatan  $K_2Cr_2O_7$ , padatan  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ , padatan  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , padatan  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ , padatan  $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ , padatan KCl, akuades.

**PROSEDUR PENELITIAN****Persiapan Larutan**

Pertama yaitu dengan membuat larutan induk Cr(VI) konsentrasi 1000 ppm dengan cara melarutkan 0,283 g  $K_2Cr_2O_7$  dengan akuades hingga volume 100 mL. Larutan Cr(VI) 1000 ppm diencerkan menjadi 5, 10, 20, 40, 80 ppm dan larutan standar Cr(VI) 5, 10, 15, 20, 25 ppm hingga volume 100 mL. Larutan induk Zn(II) dan Fe(II) konsentrasi 1000 ppm yaitu dengan melarutkan 0,439 g  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  dan 0,497 g  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  dengan akuades hingga volume 100 mL, keduanya diencerkan menjadi konsentrasi 3, 4, 5, 6, 7, 13, 14, 15, 16, 17, 23, 24, 25, 26, 27 ppm.

**Pembuatan Buffer Sitrat**

Larutan asam sitrat 0,1 M dibuat dengan mengencerkan 10,507 g  $C_6H_8O_7$  dengan akuades dalam labu ukur 500 mL. Larutan Na-sitrat 0,1 M dibuat dengan melarutkan 14,705 g  $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$  dengan akuades hingga volume 500 mL.

Tabel 1. Pembuatan Buffer Sitrat

pH	Asam sitrat 0,5 M (mL)	Natrium sitrat 0,1 M (mL)
3	46,5	3,5
4	33,0	17
5	20,5	29,5
6	9,5	40,5

**Tahap Pembuatan Elektroda Pasta Karbon Termodifikasi Kitosan**

Karbon, kitosan, dan minyak parafin dengan empat variasi perbandingan persentase berat, yaitu 3:4:3, 3:5:2, 3:2:5, dan 3:3:4 dan elektroda tanpa termodifikasi dengan perbandingan karbon dan parafin 5:5 masing-masing dimasukkan ke dalam kaca arloji. Campuran kemudian diaduk dan dimasukkan ke dalam badan elektroda dengan spatula sambil ditekan agar memadat.

**Tahap Penentuan Komposisi Elektroda Terbaik**

Penentuan komposisi elektroda terbaik dilakukan dengan memasukkan elektroda yang telah termodifikasi kitosan dengan berbagai variasi perbandingan ke dalam sel voltametri yang berisi 9 mL larutan Cr(VI) 5 ppm dengan 8 mL larutan KCl dengan konsentrasi 50-100 kali lebih besar dari larutan sampel dalam 8 mL buffer sitrat pH 4, kemudian dilakukan pengukuran arus pada potensial -1 V sampai 1,5 V waktu deposisi 10 detik dan laju pindai 50 mV/detik.

**Tahap Penentuan Kondisi Pengukuran Terbaik  
Penentuan Pengukuran pH Terbaik**

Elektroda dengan komposisi termodifikasi kitosan terbaik dimasukkan ke dalam sel voltametri yang berisi 9 mL larutan Cr(VI) 5, 10, 20, 40, 80 ppm dengan 8 mL larutan KCl dengan konsentrasi 50-100 kali lebih besar dari larutan sampel dalam 8 mL buffer sitrat dengan variasi pH 3, 4, 5, 6 kemudian dilakukan pengukuran arus pada potensial -1 V sampai 1,5 V dengan waktu deposisi 10 detik dan laju pindai 50 mV/detik.

**Penentuan Pengukuran Waktu Deposisi Terbaik**

Percobaan penentuan waktu deposisi terbaik dilakukan dengan memasukkan elektroda termodifikasi kitosan terbaik ke dalam sel voltametri yang berisi 9 mL larutan Cr(VI) 5 ppm dengan 8 mL larutan elektrolit KCl dengan konsentrasi 50-100 kali lebih besar dari larutan sampel dalam 8 mL buffer sitrat pada kondisi pH terbaik lalu dilakukan pengukuran arus pada potensial -1 V sampai 1,5 V dengan variasi waktu deposisi yaitu 0, 10, 40, 80 dan 100 detik dengan laju pindai 50 mV/detik.

### Penentuan Pengukuran Laju Pindai Terbaik

Memasukkan elektroda termodifikasi kitosan terbaik ke dalam voltametri yang berisi 9 mL larutan Cr(VI) 5 ppm dengan 8 mL KCl dengan konsentrasi 50-100 kali lebih besar dari larutan sampel dalam 8 mL buffer sitrat pada kondisi pH terbaik lalu dilakukan pengukuran arus pada potensial -1 V sampai 1,5 V dengan waktu deposisi optimum dengan variasi laju pindai 30, 40, 50, 60, 70 mV/detik.

### Tahap Penentuan Interferensi Logam Pengganggu

Interferensi logam pengganggu diamati dengan mengukur arus masing-masing 9 mL larutan Cr(VI) 5 ppm + 9 mL Zn (II) 3, 4, 5, 6, 7 ppm, 9 mL larutan Cr(VI) 15 ppm + 9 mL Zn(II) 13, 14, 15, 16, 17 ppm dan 9 mL larutan Cr(VI) 25 ppm + 9 mL Zn(II) 23, 24, 25, 26, 27 ppm dengan 8 mL KCl dengan konsentrasi 50-100 kali lebih besar dari larutan sampel dalam 8 mL buffer sitrat pada kondisi pH terbaik diukur arusnya pada kondisi pengukuran optimum. Perlakuan yang sama dilakukan untuk logam pengganggu Fe(II).

### Tahap Penentuan Persen Perolehan Kembali (Recovery Data)

Mengukur 9 mL larutan standar Cr(VI) 5, 10, 15, 20, 25 ppm dengan 8 mL KCl dengan konsentrasi 50-100 kali lebih besar dari larutan sampel dalam 8 mL buffer sitrat pada kondisi pH terbaik diukur arusnya pada kondisi pengukuran optimum sehingga didapatkan kurva regresi standar Cr(VI). Kemudian, mengukur 9 mL larutan sampel Cr(VI) yang telah diketahui konsentrasinya yaitu 5, 15, 25 ppm dengan 8 mL KCl dengan konsentrasi 50-100 kali lebih besar dari larutan sampel dalam 8 mL buffer sitrat pada kondisi pH terbaik. Arus yang terukur dimasukkan ke persamaan regresi linier dari kurva standar Cr(VI) untuk menentukan konsentrasinya. Konsentrasi yang didapat dibandingkan dengan konsentrasi sebenarnya dan dihitung persen perolehan kembali.

### Tahap Penentuan Batas Deteksi (LOD) dan Batas Kuantisasi (LOQ)

Nilai arus yang diplotkan terhadap nilai konsentrasi akan menghasilkan suatu persamaan

regresi yang berbentuk  $y = (a \pm \delta a) + (bx \pm \delta b)$ . Kemudian batas deteksi (LOD) diperoleh dengan rumus :  $LOD = \frac{3 \times \delta a}{b}$  dan batas kuantisasi (LOQ)

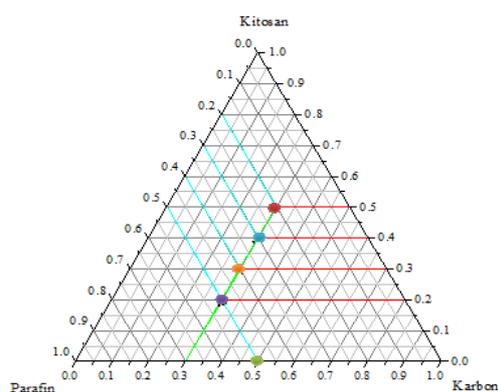
diperoleh dengan rumus :  $LOQ = \frac{10 \times \delta a}{b}$

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Pembuatan Elektroda Pasta Karbon Termodifikasi Kitosan

Pembuatan elektroda pasta karbon termodifikasi kitosan (EPKKi) ini dibuat dari campuran karbon, minyak paraffin, dan kitosan dengan variasi komposisi yang berbeda. Komposisi perbandingan berat karbon : kitosan : minyak paraffin dari EPKKi yang dibuat adalah 3:2:5, 3:5:2, 3:4:3, 3:3:4, dan pembuatan elektroda pasta karbon tanpa termodifikasi kitosan (EPK) dengan perbandingan karbon : kitosan sebesar 5:5 sebagai elektroda pembanding.

Karbon berfungsi sebagai konduktor yang menghantarkan listrik dalam komposit, minyak paraffin berfungsi sebagai bahan pengikat untuk merekatkan komposit bahan pengisi elektroda dan sebagai agen hidrofobis untuk mencegah masuknya larutan lebih jauh ke dalam komposit elektroda sehingga meminimaisir kerusakan komposit, dan kitosan sebagai bahan aktif untuk mengikat ion logam Cr(VI). Teori yang mendasari untuk menentukan perbandingan komposisi ketiga bahan tersebut adalah kesetimbangan 3 fasa.



Keterangan :

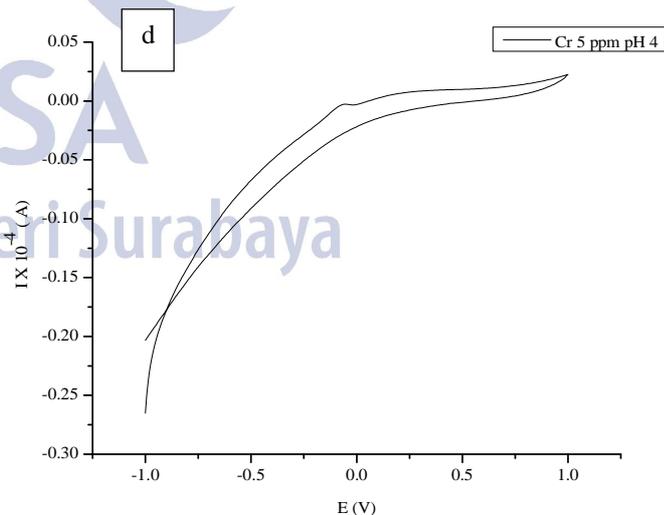
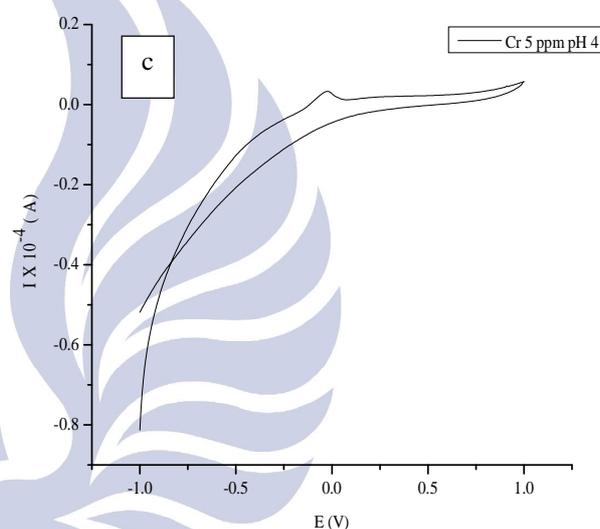
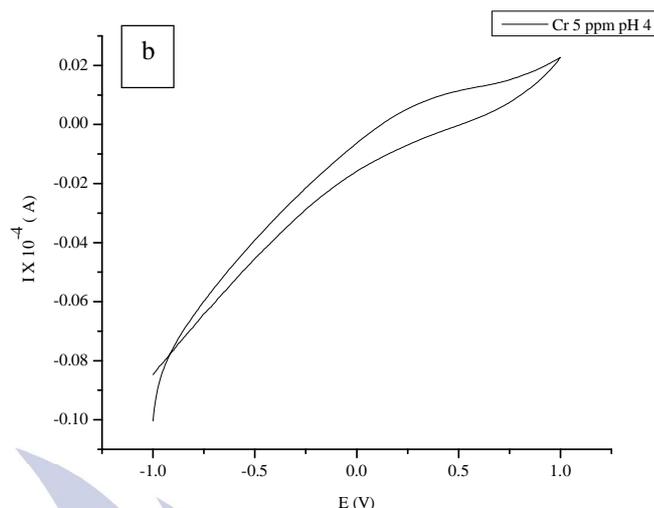
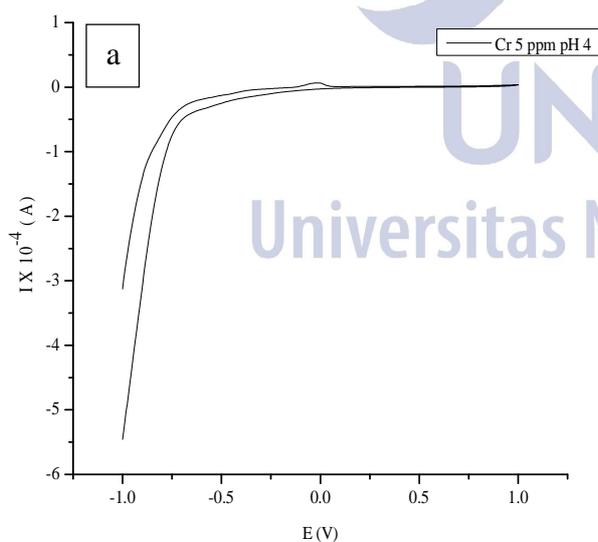
- = komposisi EPKKi 3:2:5
- = komposisi EPKKi 3:3:4
- = komposisi EPKKi 3:4:3
- = komposisi EPKKi 3:5:2
- = komposisi EPK 5:5

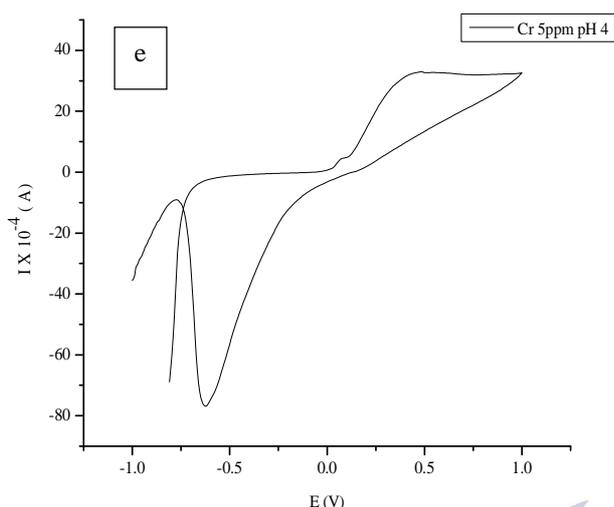
Gambar 1. Diagram kesetimbangan 3 fasa komposisi EPKKi dan EPK

### Penentuan Komposisi Elektroda Terbaik

Penentuan komposisi elektroda pasta karbon termodifikasi kitosan (EPKKi) terbaik dilakukan dengan pengukuran secara *cyclic voltammetric stripping* pada rentang potensial -1 V sampai 1 V dengan laju pindai 50 mV/detik dan waktu deposisi 10 detik pada 25 mL larutan Cr(VI) konsentrasi 5 ppm dalam buffer sitrat pH 4 dan larutan KCl dengan konsentrasi 50-100 kali lebih besar dari larutan sampel. Larutan KCl merupakan larutan elektrolit pendukung yang berfungsi untuk mengurangi gaya tarik menarik elektrostatis antara muatan elektroda dengan muatan ion-ion analit dan untuk mempertahankan kekuatan ion.

Elektroda kerja yang digunakan adalah elektroda pasta karbon termodifikasi kitosan dengan komposisi perbandingan berat karbon : kitosan : minyak parafin adalah 3:2:5, 3:5:2, 3:4:3, 3:3:4 dan elektroda pasta karbon tanpa termodifikasi sebagai pembanding. Elektroda pembanding yang digunakan adalah elektroda Ag/AgCl dan elektroda pendukung yang digunakan adalah elektroda Pt. Hasil voltamogram dari pengukuran elektroda pasta karbon termodifikasi kitosan dengan berbagai perbandingan komposisi pada larutan 5 ppm Cr(VI) dengan buffer sitrat dan elektrolit KCl ditunjukkan pada gambar 2.





Gambar 2. Voltamogram (a) Elektroda Pasta Karbon, (b) EPKKi 3:5:2, (c) EPKKi 3:3:4, (d) EPKKi 3:2:5, (e) EPKKi 3:4:3

Arus puncak yang ditunjukkan pada voltamogram hasil pengukuran Cr(VI) menggunakan elektroda pasta karbon termodifikasi kitosan (EPKKi) dengan berbagai perbandingan komposisi ditunjukkan pada tabel 2.

Tabel 2. Arus Puncak Anodik (Ipa) dan Arus Puncak Katodik (Ipc) Berbagai Komposisi Elektroda Pasta Karbon Termodifikasi Kitosan (EPKKi)

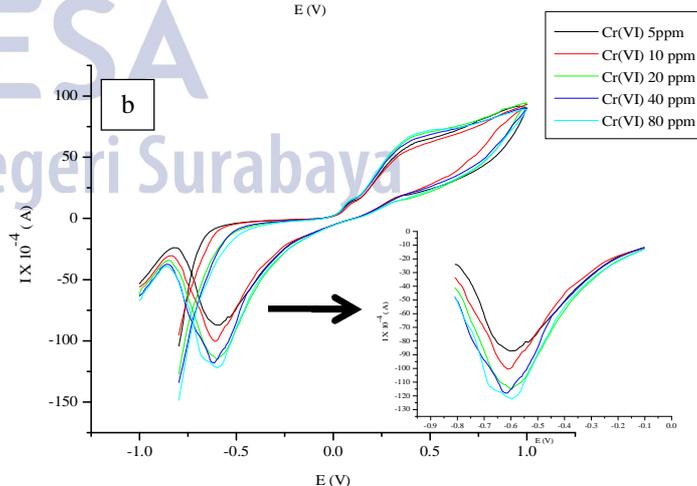
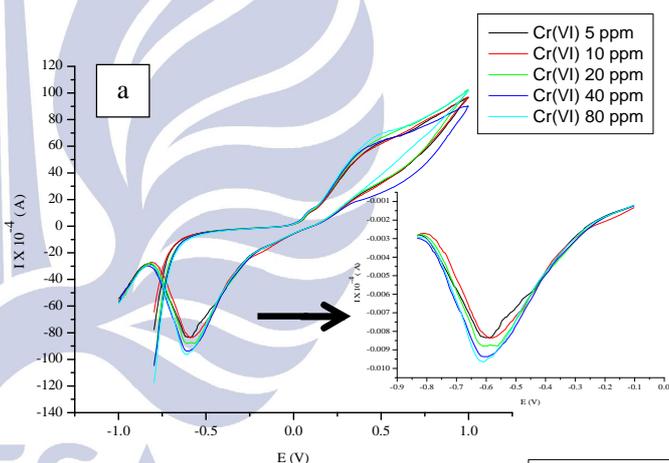
Elektroda kerja	Ipa (10 <sup>-4</sup> A)	Epa (V)	Ipc (A)	Epc (V)
Pasta Karbon	0.065499	-	Tidak ada	Tidak ada
EPKKi 3:2:5	Tidak ada	Tidak ada	Tidak ada	Tidak ada
EPKKi 3:3:4	0.033165	-	Tidak ada	Tidak ada
EPKKi 3:5:2	-0.0027297	-	Tidak ada	Tidak ada
EPKKi 3:4:3	33	0.48203	-76.88	-
				0.62485

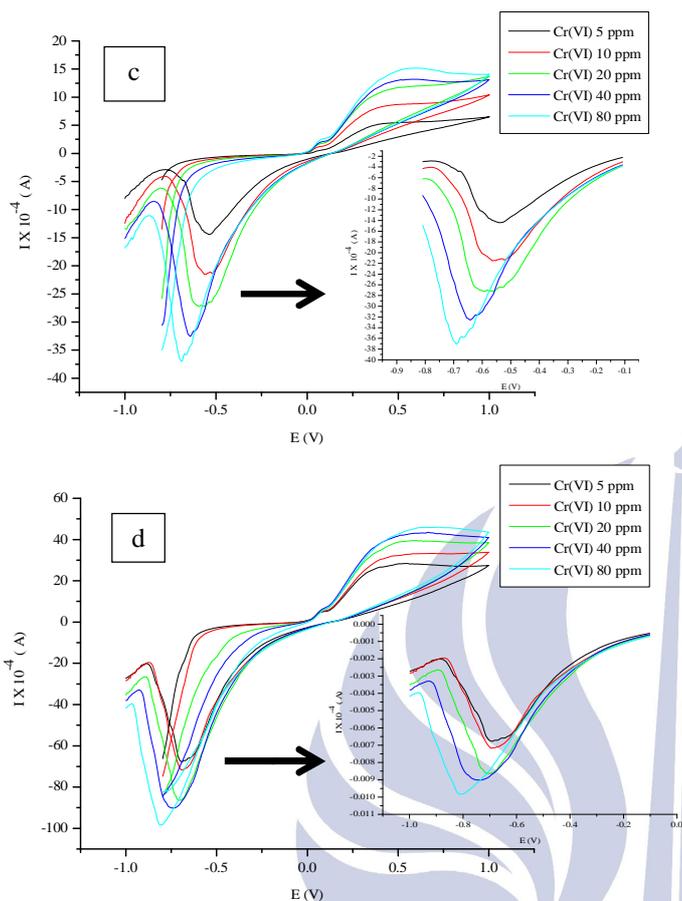
## Penentuan Kondisi Pengukuran Terbaik

### 1. pH terbaik

Pengukuran Cr(VI) juga dipengaruhi dengan kondisi pH, hal ini berpengaruh pada penyerapan Cr(VI) oleh kitosan sebagai modifier. Pengaruh pH analit terhadap sinyal arus puncak dipelajari pada larutan Cr(VI) 5, 10, 20, 40, 80 ppm dalam larutan KCl dengan konsentrasi 50-100 kali lebih besar dari larutan sampel dengan penambahan buffer sitrat pH 3, 4, 5 dan 6 secara *cyclic voltammetric stripping* pada rentang potensial -1 V sampai 1 V dengan laju pindai 50 mV/detik dan waktu deposisi 10 detik menggunakan EPKKi perbandingan komposisi terbaik (3:4:3).

Penentuan pH terbaik ditunjukkan dengan membandingkan arus puncak yang ditunjukkan pada tabel 2 dari hasil voltamogram yang ditunjukkan pada gambar 3 dengan kondisi pH yang divariasi.





Gambar 3. Voltamogram EPKki 3:4:3 pada larutan Cr(VI) 5, 10, 20, 40, 80 ppm berbagai variasi pH : (a) pH 3, (b) pH 4, (c) pH 5, (d) pH 6

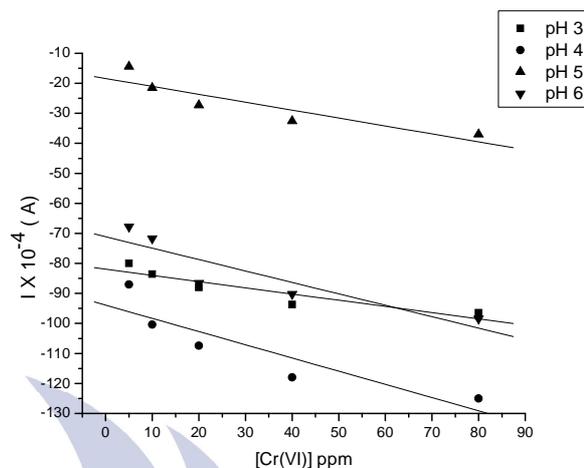
Tabel 3. Hasil arus puncak katodik ( $I_{pc}$ ) EPKki 3:4:3 dalam larutan uji Cr(VI) 5, 10, 20, 40, 80 ppm pada pH 3, 4, 5, 6

[Cr(VI)] ppm	$I_{pc}$ ( $10^{-4}A$ )			
	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6
5	-80	-87	-14.42	-67.77
10	-83.54	-100.36	-21.51	-71.67
20	-88	-107.4	-27.28	-86.5
40	-93.71	-118	-32.57	-90.2
80	-96.48	-125	-37.04	-98.41

[Cr(VI)] ppm	$E_{pc}$ (V)			
	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6
5	-0.595	-0.595	-0.541	-0.684
10	-0.601	-0.606	-0.553	-0.684
20	-0.601	-0.601	-0.642	-0.702
40	-0.601	-0.618	-0.642	-0.737
80	-0.606	-0.601	-0.690	-0.803

Dari tabel 3 dapat dibuat kurva konsentrasi Cr(VI) terhadap arus puncak katodik ( $I_{pc}$ ) yang ditunjukkan pada gambar 4.



Gambar 4. Kurva [Cr(VI)] terhadap arus puncak katodik ( $I_{pc}$ )

Dari gambar 4 didapatkan persamaan regresi linier dari tiap pH yang ditunjukkan pada tabel 3.

Tabel 4. Persamaan regresi linier EPKki 3:4:3 pada tiap pH

pH	Persamaan Regresi Linier	$R^2$
3	$y = -0.008194 - 2.066207 \cdot 10^{-5} x$	-0.919633
4	$y = -0.009392 - 4.397957 \cdot 10^{-5} x$	-0.900291
5	$y = -0.001838 - 2.638347 \cdot 10^{-5} x$	-0.900331
6	$y = -0.007112 - 3.80457 \cdot 10^{-5} x$	-0.901988

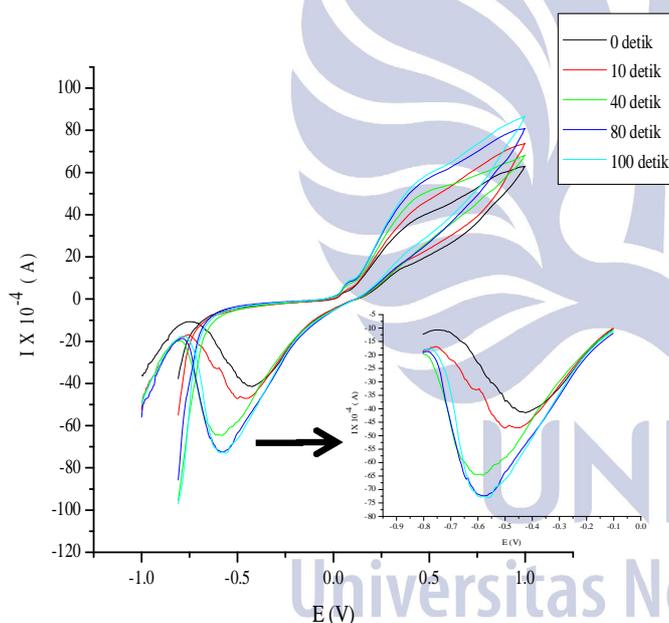
Berdasarkan tabel 4 menunjukkan bahwa berdasarkan persamaan regresi linier, pada kondisi pH 4 memiliki intersep yang besar yang menunjukkan besarnya respon arus puncak yang dihasilkan daripada kondisi pH yang lain.

Pada pH 1-6 ion logam Cr(VI) berbentuk anion seperti  $HCrO_4^-$ ,  $CrO_4^{2-}$  dan  $Cr_2O_7^{2-}$ . Kemampuan adsorpsi kitosan terhadap ion logam Cr(VI) terjadi karena adanya gugus-gugus fungsional kitosan. Gugus  $-NH_2$  mengalami protonasi dalam keadaan asam menjadi kation  $NH_3^+$  sehingga dengan ion logam Cr(VI) yang berbentuk anion dapat berikatan secara elektrostatis. Kondisi pengukuran pH terbaik yang diperoleh dalam penelitian ini yaitu pada kondisi pH 4, pada kondisi ini gugus aktif kitosan ( $-NH_2$ ) lebih banyak terdapat dalam keadaan terprotonasi sehingga kompleks

antara kitosan dan ion logam Cr(VI) yang terbentuk lebih banyak.

## 2. Waktu Deposisi Terbaik

Waktu deposisi atau waktu prakonsentrasi adalah waktu yang dibutuhkan untuk mengumpulkan analit pada permukaan elektroda. Tahap prakonsentrasi dapat memberikan pengaruh terhadap pengukuran arus Cr(VI) pada elektroda kerja EPKKi. Pengaruh waktu deposisi dilakukan pada larutan Cr(VI) 5 ppm dalam larutan KCl dengan konsentrasi 50-100 kali lebih besar dari larutan sampel dengan penambahan buffer sitrat pH 4 secara *cyclic voltammetric stripping* pada rentang potensial -1 V sampai 1 V dengan laju pindai 50 mV/ detik dan waktu deposisi yang divariasi yaitu 0, 10, 40, 80, 100 detik. Dari hasil voltamogram pada gambar 5 didapat data arus puncak tiap waktu deposisi pengukuran Cr(VI) yang ditunjukkan pada tabel 5.

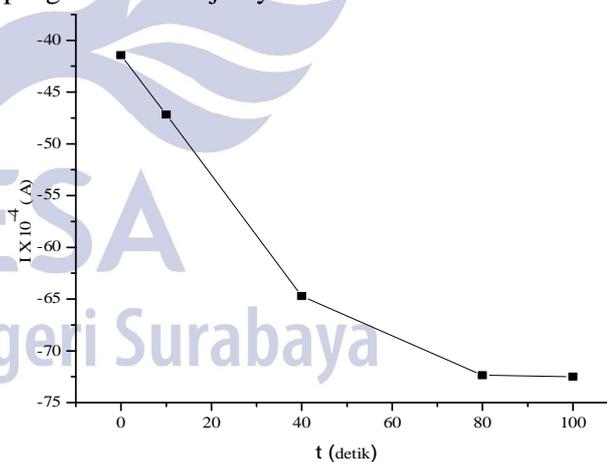


Gambar 5. Voltamogram EPKKi 3:4:3 pada Cr(VI) 5 ppm pH 4 dengan waktu deposisi 0, 10, 40, 80, 100 detik

Tabel 5. Arus puncak pengukuran Cr(VI) 5 ppm pada waktu deposisi 0, 10, 40, 80, 100 detik

Waktu Deposisi (detik)	$I_{pc}$ ( $10^{-4}A$ )	$E_{pc}$ (V)
0	-41.44	-0.428
10	-47.18	-0.499
40	-64.7	-0.589
80	-72.36	-0.577
100	-72.5	-0.571

Tabel 5 menunjukkan bahwa semakin lama waktu deposisi maka ion Cr(VI) yang akan terkompleks oleh kitosan di permukaan elektroda semakin banyak seperti pada waktu deposisi 0, 10, 40 sampai 80 detik. Pada pengukuran waktu deposisi lebih dari 80 detik yaitu 100 detik, tidak terjadi peningkatan arus puncak yang signifikan hal ini dikarenakan pada kondisi pengukuran tersebut permukaan elektroda telah jenuh sehingga penyerapan ion logam sudah tidak optimal. Pada plot hubungan arus terhadap waktu deposisi pada gambar 6 menunjukkan bahwa arus puncak katodik ( $I_{pc}$ ) tertinggi dicapai pada waktu deposisi 80 detik sehingga waktu deposisi 80 detik dipakai untuk pengukuran selanjutnya.

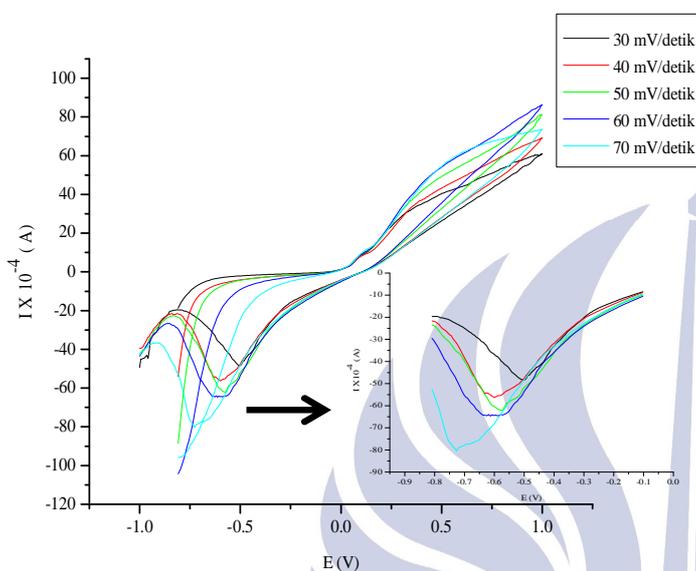


Gambar 6. Kurva Arus Arus Puncak Terhadap Waktu Deposisi

## 3. Laju Pindai Terbaik

Penentuan laju pindai terbaik dilakukan dengan memvariasi laju pindai pada pengukuran larutan Cr(VI) 5 ppm dalam larutan KCl dengan konsentrasi 50-100 kali lebih besar dari larutan sampel dengan penambahan buffer sitrat pH 4

secara *cyclic voltammetric stripping* pada rentang potensial -1 V sampai 1 V dengan waktu deposisi 80 detik dan laju pindai yang bervariasi yaitu 30, 40, 50, 60, 70 mV/detik. Dari hasil voltamogram pada gambar 7 didapat data arus puncak tiap waktu deposisi pengukuran Cr(VI) yang ditunjukkan pada tabel 6.



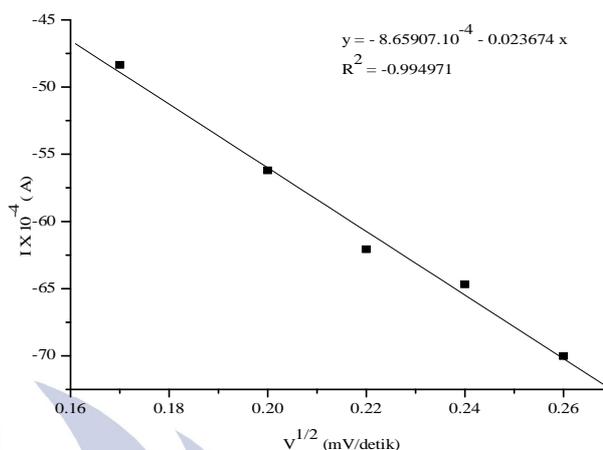
Gambar 7. Voltamogram EPKKi 3:4:3 pada [Cr(VI)] 5 ppm dengan laju pindai 30, 40, 50, 60, 70 mV/detik

Tabel 6. Arus Puncak Katodik ( $I_{pc}$ ) pada laju pindai 30, 40, 50, 60, 70 mV/detik

Laju Pindai (mV/detik)	$I_{pc}$ ( $10^{-4}A$ )	Akar Pangkat Dua Laju Pindai (mV/detik)	$E_{pc}$ (V)
30	-48.36	0.17	-0.506
40	-56.2	0.2	-0.595
50	-62.07	0.22	-0.583
60	-64.68	0.24	-0.583
70	-70.03	0.26	-0.726

Voltamogram yang dihasilkan menunjukkan bahwa arus puncak yang dihasilkan semakin besar dengan meningkatnya laju pindai. Peningkatan laju pindai akan menyebabkan tinggi arus dari proses redoks analit bertambah besar. Plot antara arus puncak katodik ( $I_{pc}$ ) terhadap akar pangkat dua dari laju pindai ( $V^{1/2}$ ) memberikan hubungan yang linier seperti pada gambar 8. Kelinieran tersebut menunjukkan bahwa transfer elektron yang terjadi

pada larutan Cr(VI) di permukaan elektroda dikontrol oleh difusi.



Gambar 8. Kurva Arus Puncak Katodik ( $I_{pc}$ ) dengan Akar Pangkat Dua Laju Pindai ( $V^{1/2}$ )

Laju pindai yang tinggi akan menyebabkan tipisnya lapisan difusi yang dihasilkan sehingga transfer elektron pada permukaan elektroda menjadi lebih mudah dan arus puncak yang dihasilkan juga semakin besar. Sebaliknya laju pindai yang kecil mengakibatkan tebalnya lapisan difusi yang dihasilkan sehingga menghambat proses transfer elektron di permukaan elektroda dan arus puncak yang dihasilkan kecil.

Arus puncak pada laju pindai 30-70 mV/detik meningkat dengan peningkatan besarnya laju pindai. Voltamogram pada laju pindai 60 mV/detik memiliki arus puncak lebih tinggi daripada arus puncak pada laju pindai 50 mV/detik tetapi kurva voltamogramnya sedikit melebar. Kurva yang melebar akan mengganggu pengukuran Cr(VI) bila terdapat interferensi dari logam pengganggu yang dapat mengakibatkan kurva voltamogram akan saling tumpang tindih. Voltamogram pada laju pindai 70 mV/detik memiliki arus puncak yang paling besar, tetapi terjadi pergeseran potensial puncak arus. Laju pindai 50 mV/detik dipilih sebagai laju pindai terbaik untuk pengukuran selanjutnya karena memiliki arus puncak yang tinggi, kurva tidak melebar dan tidak mengalami pergeseran potensial puncak arus.

### Penentuan Interferensi Logam Pengganggu

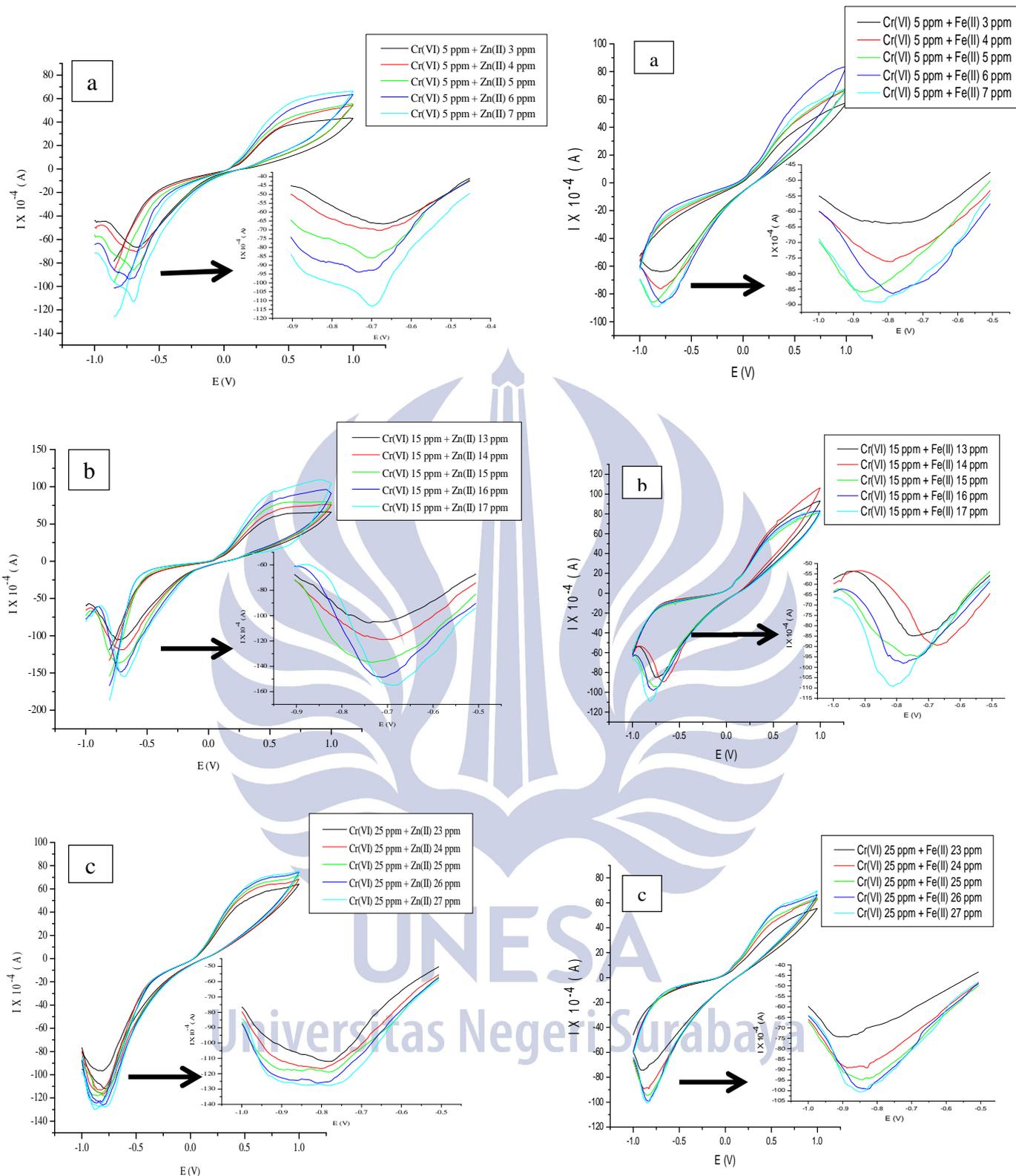
Keberadaan ion-ion logam lain dalam analit Cr(VI) dapat mempengaruhi pengukuran Cr(VI) menggunakan elektroda pasta karbon termodifikasi kitosan. Pengaruh dari ion logam pengganggu ditandai dengan peningkatan tinggi arus puncak Cr(VI). Pada penelitian ini pengaruh ion logam pengganggu di pelajari dengan penambahan ion Zn(II) dan Fe(II).

Pengukuran dilakukan pada kondisi pH, waktu deposisi dan laju pindai terbaik dengan hasil pengukuran yang ditunjukkan pada gambar 9 dengan logam pengganggu Zn(II) dan gambar 10 dengan logam pengganggu Fe(II). Dari hasil

voltamogram dapat disajikan tabel 5 yaitu hasil arus puncak larutan standar Cr(VI) dan arus puncak setelah ditambahkan logam pengganggu. Kemudian, dari tabel 7 dapat di sajikan kurva hubungan antara arus puncak dan potensial dari larutan standar Cr(VI) dan setelah penambahan logam pengganggu Zn(II) dan Fe(II) pada gambar 11.

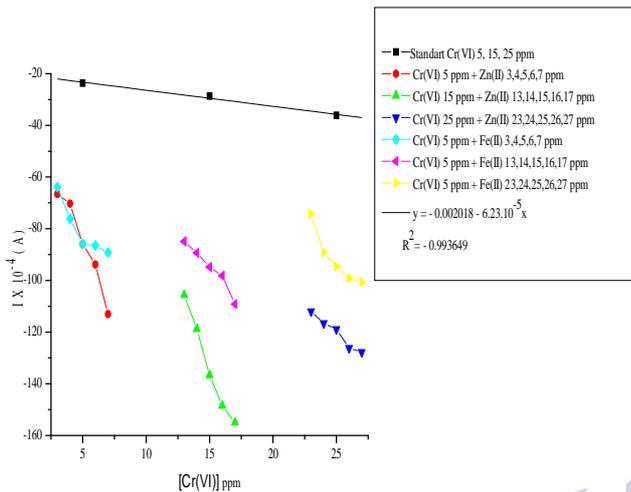
Tabel 7. Arus Puncak Standar Cr(VI) dan Arus Puncak Setelah Penambahan Logam Pengganggu

[ion logam] ppm	Arus Puncak Katodik ( $I_{pc}$ ) ( $10^{-4}A$ )			Epc (V)		
	Standar	Penambahan Logam Pengganggu		Standar	Penambahan Logam Pengganggu	
	Cr(VI)	Zn(II)	Fe(II)	Cr(VI)	Zn(II)	Fe(II)
3		-66.62	-63.89		-0.673	-0.797
4		-70.32	-76.16		-0.678	-0.797
5	-23.71	-85.95	-85.89	-0.440	-0.702	-0.874
6		-93.86	-86.47		-0.732	-0.785
7		-113.02	-89.25		-0.696	-0.797
13		-105.7	-84.89		-0.738	-0.744
14		-118.82	-89.37		-0.708	-0.672
15	-28.71	-136.68	-94.8	-0.506	-0.732	-0.738
16		-148.55	-98.19		-0.714	-0.779
17		-155.02	-109.18		-0.684	-0.815
23		-111.99	-743.3		-0.785	-0.881
24		-116.59	-89.19		-0.803	-0.881
25	-36.16	-118.91	-94.71	-0.506	-0.785	-0.845
26		-126.15	-99.23		-0.809	-0.833
27		-127.73	-100.66		-0.785	-0.845



Gambar 9. Voltamogram Interferensi Logam Pengganggu Zn(II) Terhadap Cr(VI): (a) Zn(II) 3-7 ppm terhadap standar Cr(VI) 5 ppm, (b) Zn(II) 13-17 ppm terhadap standar Cr(VI) 15 ppm, (c) Zn(II) 13-17 ppm terhadap standar Cr(VI) 25 ppm

Gambar 10. Voltamogram Interferensi Logam Pengganggu Fe(II) Terhadap Cr(VI): (a) Fe(II) 3-7 ppm terhadap standar Cr(VI) 5 ppm, (b) Fe(II) 13-17 ppm terhadap standar Cr(VI) 15 ppm, (c) Fe(II) 13-17 ppm terhadap standar Cr(VI) 25 ppm



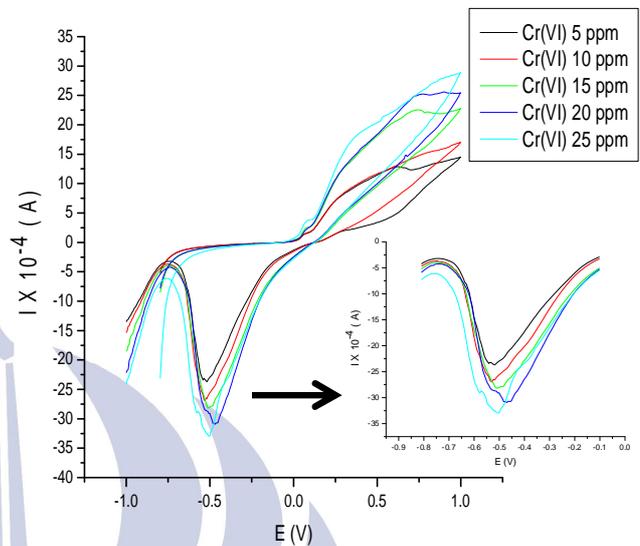
Gambar 11. Kurva antara arus puncak dan potensial dari larutan standar Cr(VI) dan setelah penambahan logam pengganggu Zn(II) dan Fe(II)

Dari gambar 11 menunjukkan bahwa penambahan logam pengganggu Zn(II) dan Fe(II) memberikan interferensi terhadap pengukuran Cr(VI) ditandai dengan bertambah tingginya arus puncak yang dihasilkan dibandingkan dengan larutan standar Cr(VI). Logam Zn(II) dan Fe(II) memiliki potensial reduksi yang berdekatan dengan logam Cr(VI), maka pada tahap akumulasi ion logam pengganggu akan ikut terakumulasi pada permukaan elektroda sehingga arus yang dihasilkan akan lebih besar daripada larutan standar tanpa penambahan logam pengganggu. Keberadaan ion logam pengganggu ( $Zn^{2+}$  dan  $Fe^{2+}$ ) yang sudah teradsorpsi oleh komposit elektroda dapat menarik ion logam Cr(VI) yang berupa anion dan bertindak sebagai *counter ion*.

**Penentuan Persen Perolehan Kembali (Recovery Data)**

Penentuan persen perolehan kembali dilakukan untuk menguji keakuratan analisis Cr(VI) dengan elektroda yang dibuat. Penentuan persen perolehan kembali dilakukan dengan mengukur larutan sampel Cr(VI) yang telah diketahui konsentrasinya, kemudian arus yang terukur dimasukkan ke persamaan regresi linier dari kurva kalibrasi untuk menentukan konsentrasinya. Konsentrasi yang didapat dibandingkan dengan konsentrasi sebenarnya. Data arus puncak konsentrasi Cr(VI) 5, 10, 15, 20, 25 ppm sebagai

larutan standar ditunjukkan pada tabel 8 dan hasil voltamogram pengukuran larutan standar dapat dilihat pada gambar 12.

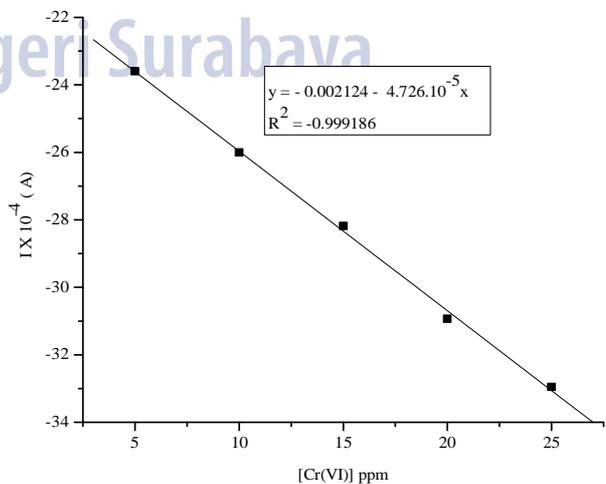


Gambar 12. Voltamogram Cr(VI) 5, 10, 15, 20, 25 ppm

Tabel 8. Arus puncak larutan standar Cr(VI)

[Cr(VI)] ppm	$I_{pc}$ ( $10^{-4}A$ )	E (V)
5	-23.6	-0.524
10	-26	-0.524
15	-28.18	-0.499
20	-30.93	-0.470
25	-32.95	-0.512

Arus puncak dari voltamogram larutan standar diplotkan terhadap konsentrasi Cr(VI) sehingga didapatkan kurva standar dengan persamaan regresi  $y = -0.002124 - 4.726.10^{-5}x$  seperti pada gambar 13.



Gambar 13. Kurva Standar larutan Cr(VI)

Kemudian dilakukan pengukuran terhadap larutan yang telah diketahui konsentrasinya yaitu Cr(VI) 5, 15, 25 ppm sehingga arus yang dihasilkan dapat dimasukkan ke persamaan linier untuk mengetahui konsentrasi yang terukur. Dari hasil voltamogram dihasilkan arus puncak dan dapat dimasukkan ke persamaan regresi kurva standar untuk menghitung konsentrasi yang terukur yang ditunjukkan pada tabel 9.

Tabel 9. Hasil Persen Perolehan Kembali

[Cr(VI)] ppm	I <sub>pc</sub> (10 <sup>-4</sup> A) sampel	E <sub>pc</sub> (V)	[Cr(VI)] terukur ppm	% perolehan kembali
5	-23.6	-0.440	4.930174	98.60347
15	-28.2	-0.506	14.68472	97.89815
25	-33	-0.506	24.79898	99.19594

Dari tabel 9 menunjukkan bahwa hasil persen perolehan kembali rata-rata untuk pengukuran Cr(VI) dengan elektroda pasta karbon termodifikasi kitosan dengan perbandingan 3:4:3 adalah 98.56585%.

#### Penentuan Batas Deteksi (LOD) dan Batas Kuantisasi (LOQ)

Rentang kelinearan kurva kalibrasi yang digunakan adalah 5 – 25 ppm. Batas deteksi merupakan jumlah terkecil analit dalam sampel yang dapat dideteksi dan masih memberikan respon yang signifikan dibandingkan blanko. Persamaan garis untuk kurva kalibrasi Cr(VI) yang didapatkan yaitu  $y = 0.002124 + 4.726 \cdot 10^{-5} x$ . Batas deteksi dapat ditentukan melalui persamaan :  $LOD = \frac{3 \cdot \sigma_a}{b}$ .

Dari persamaan tersebut, limit deteksi untuk elektroda pasta karbon termodifikasi kitosan adalah 1.1058 ppm.

Batas kuantisasi merupakan jumlah terkecil analit dalam sampel yang masih memenuhi kriteria cermat dan seksama dan dapat dikuantifikasi dengan akurasi dan presisi yang baik. batas kuantisasi (LOQ) diperoleh dengan rumus :  $LOQ = \frac{10 \cdot \sigma_a}{b}$ , sehingga batas kuantisasi (LOQ) yang diperoleh adalah 3.6859 ppm.

## PENUTUP

### Simpulan

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan dan pembahasan dapat disimpulkan bahwa :

1. Elektroda pasta karbon termodifikasi kitosan dengan perbandingan 3:4:3 (karbon : kitosan : parafin) memberikan puncak yang terbaik dalam analisis Cr(VI) daripada perbandingan 3:2:5, 3:3:4 dan 3:5:2
2. Kondisi pengukuran terbaik elektroda pasta karbon termodifikasi kitosan dalam analisis Cr(VI) adalah pada pH 4, waktu deposisi 80 detik dan laju pindai 50 mV/detik
3. Keberadaan ion logam pengganggu Zn(II) dan Fe(II) memberikan gangguan terhadap kinerja elektroda pasta karbon termodifikasi kitosan dengan meningkatnya besar arus puncak dan bergesernya potensial puncak arus ke potensial yang lebih negatif
4. Persen perolehan kembali (*recovery data*) yang diperoleh dalam penelitian ini sebesar 98.56585 %, batas deteksi (LOD) sebesar 1.1058 ppm dan batas kuantisasi (LOQ) sebesar 3.6859 ppm dalam rentang linearitas konsentrasi 5 - 25 ppm.

### Saran

Penelitian tentang elektroda pasta karbon termodifikasi kitosan dapat dikembangkan lebih lanjut. Oleh karena itu, perlu dilakukan penelitian lebih lanjut untuk meningkatkan kinerja elektroda dalam analisis logam seperti keterulangan elektroda, kestabilan elektroda dalam kurun waktu tertentu, dan mengaplikasikan elektroda pasta karbon termodifikasi kitosan dalam analisis sampel alam serta perlu adanya validasi data dengan menggunakan metode lain seperti AAS (*atomic absorption spectrophotometry*) atau spektrofotometer UV-vis.

## DAFTAR PUSTAKA

1. Kurniasih, Dedeh, Atikah, dan Hermin Sulistyarti. 2013. Karakterisasi Elektroda Selektif Ion (ESI) Kromat Tipe Kawat Terlapis Berbasis Kitosan. *J. Sains Terapan Kimia*, Vol 7, No 1.
2. Departemen Kesehatan Republik Indonesia. 2010. *Keputusan Menteri Kesehatan Republik Indonesia Nomor 492/MENKES/PER/IV/2010 Tentang Syarat-Syarat dan Pengawasan Kualitas Air Minum*. Jakarta : Menkes.
3. Laboratory talk. 2003. Voltammetry Back Up Or Replace AAS. *Laboratory talk article*.
4. Wang, J. 2000. *Analytical Electrochemistry*. New York : VCH Publisher.
5. Putra, B.R., Darusman, L.K, dan Rohaeti, E. 2013. Carbon Paste Electrode Hexadecyltrimethylammonium Bromide Modified Natural Zeolite For Chromium(VI) Detection. *Indo. J. Chem.* 13(2).122-128.
6. Agustina, Rofiqoh Inayati. 2012. Perincian ELEktroda Pasta Karbon Termodifikasi Zeolit-Besi Sebagai Media Deteksi Kromium(VI). *Skripsi*. Bogor : Institut Pertanian Bogor
7. Liu, B., Lu, L., Wang, M., and Zi, Y. 2008. A Study Of Nanostructured Gold Modified Glassy Carbon Electrode For The Determination Of Trace Cr(VI). *J. Chem. Sci.* Vol 120, No 5: 493-498.
8. Zulkarnain. 2012. Pembuatan dan Karakterisasi Elektroda Selektif Ion (ESI) Bikromat Tipe Kawat Terlapis Berbasis Kitosan. *Tesis*. Malang : Pasca Sarjana Universitas Brawijaya.
9. Kurniasih, Dedeh, Atikah, dan Hermin Sulistyarti. 2013. Karakterisasi Elektroda Selektif Ion (ESI) Kromat Tipe Kawat Terlapis Berbasis Kitosan. *J. Sains Terapan Kimia*, Vol 7, No 1.
10. Apriliyani. Rini, 2009. Studi Penggunaan Kurkumin sebagai Modifier Elektroda Pasta Karbon untuk Analisis Timbal (II) secara Stripping Voltammetry. *Skripsi*. Surakarta : Universitas Sebelas Maret.