

APLIKASI ELEKTRODE GLASSY CARBON DIMODIFIKASI NANOPARTIKEL EMAS TERHADAP PENENTUAN Cr(III) DENGAN PENGARUH Fe(III), Mn(II), Co(II) DAN Ni(II) SECARA VOLTAMMETRI

S. Wyantuti*, I. F. Sukmana, D. Rakhmawaty, dan Y. W. Hartati

*Departemen Kimia FMIPA Universitas Padjadjaran, Jl. Raya Bandung-Sumedang km 21
Jatinangor Sumedang, Jawa Barat
*Email: santhy.wyantuti@unpad.ac.id

ABSTRAK

Kromium banyak digunakan dalam bidang industri, akibatnya limbah dari senyawa kromium tersebut juga banyak tercipta baik di udara, tanah maupun air. Cr(III) diperlukan dalam jumlah kecil dalam membantu insulin dalam menormalkan jumlah glukosa dan kolesterol dan bermanfaat pada metabolisme lemak. Kekurangan Cr(III) dapat menyebabkan penyakit yang disebut penyakit kekurangan kromium (*chromium deficiency*). Untuk itu diperlukan suatu metode yang sensitif dan efektif untuk menganalisis kromium. Metode voltammetri merupakan metode yang menjanjikan, karena dapat menggunakan elektrode kerja yang bisa secara luas dimodifikasi. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengaruh ion Fe(III), Mn(II), Co(II) dan Ni(II) pada analisis kromium, serta mengetahui akurasi, presisi, dan limit deteksi dari penentuan Cr(III) secara voltammetri pulsa differensial. Prosedur yang akan dilakukan adalah pembuatan larutan-larutan, pembuatan koloid nanopartikel emas, modifikasi GCE, optimasi *scan rate*, deteksi pengaruh ion besi(II), mangan(II), kobalt(II) dan Ni(II) pada pengukuran Cr(III) serta deteksi Cr(III) dalam limbah elektroplating secara voltammetri menggunakan elektroda *glassy carbon* nanopartikel emas. Hasil dari penelitian menunjukkan bahwa Ion Fe(III), Mn(II), Co(II) dan Ni(II) terbukti mempengaruhi tinggi arus Cr(III). Akurasi pengukuran sebesar 96,17%, presisi sebesar 98,19% dan limit deteksi sebesar 4,6889 ppm. Konsentrasi Cr(III) dalam limbah elektroplating dapat ditentukan dengan metode standar adisi yaitu sebesar 60,072 ppm.

Kata kunci: elektrode glassy karbon, kromium(III), nanopartikel emas, pengaruh ion logam lain, voltammetri,

ABSTRACT

Chromium is widely used in industry, producing waste in the air, soil and water. Chromium (III) is required in small amounts to help insulin normalize the amount of glucose and cholesterol as well as in fat metabolism. Deficiency of chromium (III) can cause a disease called chromium deficiency. Hence, a sensitive and effective method for analyzing chromium was required. Voltammetry method is a promising method, because the working electrode can be widely modified. This study aims to investigate the effect of Fe (III), Mn (II), Co (II) and Ni (II) metal ions to chromium analysis, and to determine accuracy, precision, and detection limit of the determination of Cr (III) using differential pulse voltammetry. The procedures are preparation of the solutions, preparation of colloidal gold nanoparticles, modification of GCE, optimization scan rate, detection of effect of iron ions (II), manganese (II), cobalt (II) and Ni (II) to Cr (III) analysis as well as detection of Cr (III) in electroplating waste by voltammetry using a glassy carbon electrode modified by gold nanoparticles. The results of the study showed that the Fe (III), Mn (II), Co (II) and Ni (II) ions affect the current high of Cr (III). The accuracy measurement is 96.17%, with precision of 98.19% and a detection limit of 4.6889 ppm. The concentration of Cr (III) in electroplating which determined with standard addition method was 60.072 ppm.

Keywords: Chromium(III), foreign metal ions effect, glassy carbon electrode, gold nanoparticles voltammetry

PENDAHULUAN

Kromium di udara bereaksi dengan oksigen menghasilkan Cr_2O_3 yang memiliki sifat non pori sehingga banyak dimanfaatkan dalam industri seperti elektroplating, penyamakan kulit, pewarnaan cat dan tekstil. Akibatnya limbah kromium banyak terdapat di

alam. Cr(III) lebih efektif dari Cr(VI) dalam menyebabkan *genotoxicity* dalam sistem sel bebas (Welch *et al.*, 2004). Kromium trivalen (Cr(III) atau Cr^{3+}) apabila masuk ke dalam tubuh manusia melebihi batas yang ditentukan maka akan menyebabkan kerusakan pada sistem pencernaan serta pada sistem

pernapasan (Saha dkk., 2012, Li dan Kim, 2009). Oleh karena itu deteksi Cr(III) perlu dilakukan.

Pada limbah elektroplating Cr(III) dan (VI) merupakan konstituen utama ($\pm 90\%$) sisanya adalah Fe, Mn, Co, dan Ni (10%). Air limbah yang tercemar merupakan racun yang berbahaya bagi kehidupan organisme. Pada limbah terdapat ion logam lain oleh karena itu diperlukan suatu metode yang dapat menganalisis Cr(III) dengan adanya pengaruh ion logam lain. Dilihat dari harga potensial standarnya Fe(III), Mn(II), Co(II), dan Ni(II) memiliki nilai yang tidak jauh berbeda dengan Cr(III). Harga potensial Cr(III) sebesar -0,74 V, Fe(III) sebesar +0,76 V, Mn(II) sebesar -1,18 V, Co(II) sebesar -0,28 V dan Ni(II) sebesar 0,25 V. Sifat elektrokimia dan ukuran ionik yang mirip dari suatu ion logam dengan ion logam lainnya dapat mengganggu pengukuran ion logam tersebut (Wong, 2011). Banyak metode sensitif yang telah digunakan untuk penentuan kromium seperti (AAS) (Kiran *et al.*, 2008) LD= 0,13 $\mu\text{g/L}$, ICP-MS LD= 0,81 $\mu\text{g/L}$, kromatografi LD= 0,18 $\mu\text{g/L}$ namun ketiga metode ini hanya dapat menghasilkan informasi mengenai konsentrasi kromium total (Liu, 2008). Oleh karena itu, metode elektrokimia telah diterapkan untuk penentuan Cr(III).

Analisis kromium dengan menggunakan metode elektrokimia terus mengalami perkembangan seiring meningkatnya jenis kebutuhan pengukuran (Saha dkk, 2012; Hong dkk, 2012; Jin dkk, 2014). Perkembangan ini menghasilkan berbagai modifikasi pada elektrode kerja, salah satunya adalah elektrode berbasis karbon, yang kemudian dapat diaplikasikan untuk keperluan analisis (Bui dkk, 2012; Dai dkk, 2006). Pada penelitian sebelumnya telah dilakukan pendeteksian Cr(III) yang menggunakan elektrode *glassy carbon* dimodifikasi menggunakan nanopartikel emas, sebab nanopartikel emas dapat mendeteksi Cr(III) dengan baik, juga cara pembuatannya yang lebih sederhana dibanding karbon nanotube. Selain itu telah dilakukan optimasi waktu dan potensial deposisi yang meningkatkan sensitifitas pendeteksian Cr(III) (Wyantuti, 2017).

Penelitian ini mempelajari pengaruh ion Fe(III), Mn(II), Co(II) dan Ni(II) pada analisis Cr(III) untuk meningkatkan sensitifitas pendeteksian Cr(III) menggunakan EGC-

AuNP secara voltametri pulsa differensial, serta mengaplikasikannya dalam limbah elektroplating.

MATERI DAN METODE

Bahan

Akuabides (PT. Ikapharmindo putramas), Ammonium hidroksida (Merck), Asam asetat (Merck), Asam klorida 37% (Merck), Asam Nitrat, Besi(III) nitrat, Etanol (Redest), Emas 99,99%, Kalium Klorida (Merck), Kobalt(II) nitrat, Mangan(II)nitrat, Natrium sitrat (Merck), Natrium asetat (Aldrich), Natrium borohidrat (Aldrich), Nikel(II) nitrat. Limbah elektroplating yang didapat dari UTC Aeronautical System.

Peralatan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah elektrode *glassy* karbon (EDAQ), potensiostat (Metrohm[®] μ Autolab *type* III) 757 VA, *magnetic stirrer*, pipet mikro 20-100 μL (Ependorf), spektroskopi UV-Vis (Thermo scientific) dan ultrasonic.

CARA KERJA

Pengukuran Voltametri Menggunakan Elektrode Modifikasi

Mula-mula dilakukan optimasi *scan rate* kemudian dilakukan pengukuran kromium(III) dengan berbagai konsentrasi pada kondisi optimum sehingga menghasilkan voltammogram yang diolah menjadi kurva baku dan parameter analitiknya.

Penentuan sinyal kromium(III) terhadap ion logam Fe(III), Mn(II), Co(II) dan Ni(II) pada kondisi optimum

Sebanyak 3 mL larutan Cr(III) 10 ppm, buffer asetat 0,50 M pH 5,0 dan Fe(III) 10 ppm dimasukkan dalam sel voltametri lalu alat dirangkai seperti gambar rangkaian alat, dilakukan pada waktu dan potensial pretreatment pada kondisi optimum. Potensial deposisi diatur pada -1,50 V dengan waktu deposisi 90 detik dengan *scan rate* 0,05 V/s dan modulasi amplitudo 0,05 V dengan rentang potensial sinyal reduksi dilakukan pada rentang potensial -1,50 V sampai 1,50 V. Prosedur sama untuk penambahan Mn(II), Co(II) dan Ni(II).

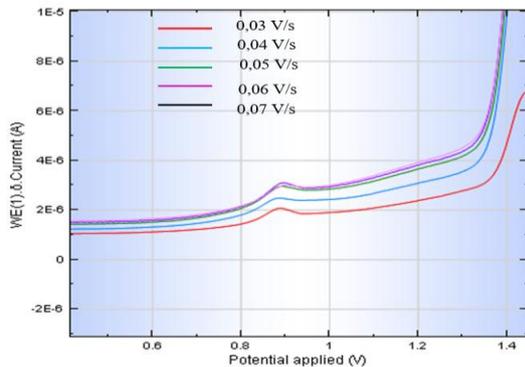
Penentuan sinyal Cr(III) dalam limbah pelapisan baja

Larutan Cr(III) variasi penambahan volume Cr(III) 40 ppm 1 mL dan 2 mL; dimasukkan dalam sel voltametri kemudian ditambahkan larutan buffer asetat pH 5,0 dan limbah pelapisan baja lalu alat dirangkai. Potensial deposisi dilakukan pada potensial deposisi -1,5 V, waktu deposisi 90 detik dengan *scan rate* optimum dan modulasi amplitudo optimum, rentang potensial sinyal reduksi dilakukan pada rentang potensial -1,5 V sampai +1,5 V.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengukuran Voltametri Menggunakan Elektrode Modifikasi

Scan rate adalah kecepatan pemindaian yang diberikan untuk mereduksi Cr(III) pada larutan menjadi Cr(0) pada permukaan elektrode. Penentuan *scan rate* optimum dilakukan dengan memvariasikan *scan rate* pada 0,03 ; 0,04; 0,05; 0,06; dan 0,07 V/s secara DPV dengan rentang potensial -1,5 V sampai +1,5 V potensial deposisi -1,5 V waktu deposisi 90 detik, dan modulasi amplitudo 0,05 V. Hasil voltamogram ditunjukkan pada Gambar 1.



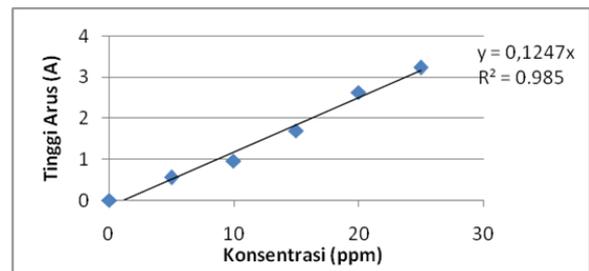
Gambar 1. Voltammogram variasi *scan rate* pada larutan Cr(III) 5 ppm dengan potensial deposisi -1,5 V waktu deposisi 90 detik, dan modulasi amplitudo 0,05 V

Gambar 1. menunjukkan bahwa *scan rate* berpengaruh terhadap tinggi arus puncak semakin cepat *scan rate* yang maka arus yang dihasilkan akan semakin besar, namun terjadi penurunan arus pada *scan rate* 0,06 dan 0,07 V/s karena kecepatan scan terlalu cepat,

sehingga Cr(III) yang terdapat dalam analit belum seluruhnya terpendai. Maka dapat disimpulkan bahwa *scan rate* 0,05 V/s merupakan laju optimum untuk analisis Cr(III).

Penentuan rentang konsentrasi linier Cr(III)

Daerah konsentrasi linier GCE yang dimodifikasi AuNP untuk analisis Cr(III) dipelajari untuk mengetahui daerah konsentrasi yang memberikan daerah linier antara tinggi puncak arus dengan konsentrasi Cr(III). Voltammogram variasi konsentrasi Cr(III) ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Kurva kalibrasi dari Cr(III) dengan waktu deposisi: 90 detik; potensial deposisi: -1,50 V; *scan rate* 0,05 mV/detik; modulasi amplitudo 0,05 V

Gambar 2 menunjukkan rentang konsentrasi yang memberikan hubungan yang linier terhadap tinggi arus puncak Cr(III). Persamaan korelasi yang diperoleh adalah $y = 0,1247x$ dengan regresi linier sebesar 0,9850. Dibawah kondisi optimal puncak arus yang linier dengan rentang konsentrasi Cr(III) 5 – 25 ppm diperoleh batas deteksi sebesar 4,6889 ppm dengan standar deviasi sebesar 0,1949 akurasi sebesar 96,17% dan presisi 98,19%. Hasil ini menunjukkan bahwa ketepatan pengukuran dari metode ini cukup baik untuk penentuan Cr(III).

Pengaruh Penambahan Ion Logam Lain dalam Analisis Cr(III)

Pada penentuan Cr(III) secara DPV adanya gangguan dari logam-logam lain diteliti dengan penambahan ion zat pengganggu. Data hasil pengukuran ditunjukkan pada Tabel 1.

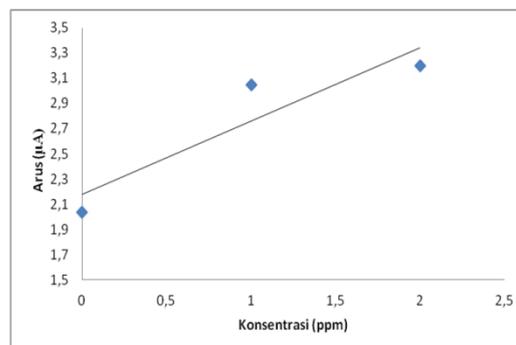
Tabel 1. Hasil pengukuran Cr(III) yang ditambahkan ion pengganggu

Ion Pengganggu	Cr(III) 10 ppm tanpa pengganggu		Cr(III) 10 ppm ditambah ion pengganggu 10 ppm		Perubahan (%)
	Potensial (V)	Arus (μ A)	Potensial (V)	Arus (μ A)	
Fe(III)	0,8902	0,9442	0,8920	0,3200	66,1074
Mn(II)	0,8902	0,9442	0,8566	3,5443	58,8000
Co(II)	0,8902	0,9442	0,9699	0,3890	88,1987
Ni(II)	0,8902	0,9442	-	-	-

Hasil pengukuran menunjukkan bahwa adanya ion logam Fe(III), Mn(II), Co(II), dan Ni(II) terbukti mengganggu pengukuran arus Cr(III). Ion Fe(III), Co(II), dan Ni(II) memiliki potensial reduksi yang tidak jauh berbeda dan lebih positif dibandingkan dengan logam Cr(III), sehingga saat diberi potensial -1,5 V ion-ion pengganggu tersebut ikut tereduksi, dan menyebabkan jumlah kromium yang tereduksi berkurang dari semestinya. Oleh sebab itu puncak arus Cr(III) menurun. Sedangkan Mn(II) memiliki potensial reduksi yang lebih negatif dan berdekatan dengan Cr(III), saat diberi potensial reduksi, Cr(III) akan tereduksi terlebih dahulu, dan diikuti reduksi dari Mn(II), puncak reduksi Cr(III) dan Mn(II) berhimpitan dan terjadi *overlapping* sehingga puncak arus menjadi lebih tinggi, dan konsentrasi Cr(III) yang terukur pun menjadi lebih tinggi. Selain itu ukuran ionik yang mirip pun menyebabkan terjadinya gangguan.

Analisis sampel limbah elektroplating

Penentuan kadar Cr(III) dalam limbah elektroplating dilakukan secara voltametri pulsa differensial dengan metode adisi standar karena mampu meminimalkan kesalahan yang disebabkan oleh perbedaan kondisi lingkungan (matriks) sampel dan standar. Idealnya kalibrasi standar seharusnya mendekati komposisi dari sampel yang dianalisis, tidak hanya pada konsentrasi analit tetapi juga dalam hal konsentrasi dari elemen lain yang ada dalam matriks sampel, sehingga dapat meminimalkan pengaruh dari berbagai komponen dalam sampel terhadap sinyal yang terukur (Skoog, 1996). Dari hasil pengukuran didapat kurva adisi standar seperti yang ditunjukkan pada Gambar 3.



Gambar 3. Kurva adisi standar pada limbah dengan kondisi pengukuran Cr(III) optimum

Hasil perhitungan didapat konsentrasi Cr(III) dalam limbah elektroplating sebesar 60,072 ppm.

SIMPULAN

Simpulan

Hasil penelitian yang telah dilakukan, diperoleh simpulan sebagai berikut:

1. *Scan rate* optimum dalam analisis Cr(III) dengan menggunakan electrode glassy carbon yang dimodifikasi AuNP secara voltametri pulsa differensial adalah 0,05 V dengan limit deteksi 4,6889 ppm presisi pengukuran 98,19% serta akurasi sebesar 96,17%.
2. Adanya penambahan ion Fe(III), Mn(II), Co(II) dan Ni(II) pada pengukuran Cr(III) terbukti mengganggu arus puncak Cr(III).
3. Konsentrasi Cr(III) dalam limbah elektroplating dapat diketahui dengan menggunakan metode adisi standar yaitu 60,072 ppm.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Universitas Padjadjaran atas pendanaan penelitian Hibah Kompetitif juga kepada Lembaga Penelitian dan Pengabdian Masyarakat Universitas Padjadjaran.

DAFTAR PUSTAKA

- Bui, M. N., C.A. Li, K.N. Han, X. Pham, G.H. Seong, 2012, Simultaneous detection of ultratrace lead and copper with gold nanoparticles patterned on carbon nanotube thin film, *Analyst*. 137:1888–94.
- Dai, X., R.G. Compton, 2006, Direct electrodeposition of gold nanoparticles onto indium tin oxide film coated glass: Application to the detection of arsenic(III), *Anal. Sci.*, 22:567–70.
- Hong, J., W. Wang, K. Huang, W.-Y. Yang, Y.-X. Zhao, B.-L. Xiao. 2012. A highly efficient nano-cluster artificial peroxidase and its direct electrochemistry on a nano complex modified glassy carbon electrode. *Anal. Sci.* 28:711–6.
- Jin, W., G. Wu, A. Chen, 2014, Sensitive and selective electrochemical detection of chromium (VI) based on gold nanoparticle-decorated titania nanotube arrays. *Analyst*. 139:235–41.
- Kiran, K. S. Kumar, B. Prasad, K. Suvadhan, R.B. Lekkala, K. Janardhanam, 2008, Speciation determination of chromium(III) and (VI) using preconcentration cloud point extraction with flame atomic absorption spectrometry (FAAS), *J. Hazard. Mater.*, 150:582–6.
- Liu, B., Lu Liyuan, Wang Min and Zi Yanqin, 2008, *A study of nanostructured gold modified glassy carbon electrode for the determination of trace Cr(VI)*. Departement of Chemistry Huaibei Coal Normal College. Huaibei.
- Ly, S. Y. and M. J. Kim, 2009, Diagnostic assay of chromium(VI) in the ex vivo fluid of the urine of a smoker using a fluorine-doped handmade sensor, *Journal of Clinical Laboratory Analysis*, 23:82-87.
- Miller, J. C. and J. N. Miller, 2000, *Statistic and chemometric for analytical chemistry*, 4th edition, New York:Ellis Hardwood.
- Skoog, D. A., D. M. West, F.J. Holler, 1996, *Fundamental of analytical chemistry*. 5th edition, Canada:thomson Brooks.
- Saha, K., S. S. Agasti, C. Kim, X. Li, V.M. Rotello, 2012, Gold nanoparticles in chemical and biological sensing. *Chem. Rev.*, 112:2739– 2779.
- Wang, J., 2000, *Analytical electrochemistry*. Second Edition. New York:Wiley-VCH.
- Wong, Pooi See, Sheila Nathan, Lee Yook Heng, 2011, A Disposable Copper (II) Ion Biosensor Based on Self-Assembly of L- Cysteine on Gold Nanoparticle-Modified Screen-Printed Carbon Electrode, *Journal of Sensors*. Article ID 230535.
- Welch, C.N., M. E. Hyde, O. Nekrassova and R. G. Compton, 2004, The Oxidation of Trivalent Chromium at Polycrystalline Gold Electrodes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 : 3153–3159.
- Wyantuti, S., R. A. Fadhilah, D. Rakhmawaty, Y. W. Hartati, 2017, Preparasi Elektrode *Glassy Carbon*-AuNP dan Aplikasinya terhadap Penentuan Cr(III) dengan Pengaruh Cd(II), Cu(II), Zn(II) dan Cr(VI) secara Voltametri. *Journal Chimica et Natura Acta.* 5 : 53–59.