

PENGARUH MODIFIKASI ELEKTRODA SPCE DENGAN Bi (III) PADA PENENTUAN Cd^{2+} DAN Pb^{2+} SECARA *STRIPPING VOLTAMMETRY*

Ni'matun Nashiroh¹, Ani Mulyasuryani^{1*}, Nongnoot Wongkaew², Barlah Rumhayati¹

¹Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya
Jl. Veteran Malang 65145

²School of Bioresources and Technology, King Mongkut's University of Technology Thonburi,
Bangkhuntien, Bangkok 10150, Thailand

*Alamat korespondensi, Tel : +62-341-575838, Fax : +62-341-575835
Email: mulyasuryani@ub.ac.id

ABSTRAK

Stripping voltametri merupakan metode elektroanalitik yang dapat digunakan pada penentuan campuran logam Cd^{2+} dan Pb^{2+} tanpa dilakukan pemisahan. Pada penelitian ini digunakan metode stripping voltammetry berbasis *Screen Printed Carbon Electrode* (SPCE) yang dilapisi oleh bismut dengan tujuan untuk meningkatkan sensitifitas terhadap analit. Konsentrasi Cd^{2+} dan Pb^{2+} yang digunakan 50 ppb dengan potensial deposisi -1,2 V dan potensial scan -1,4 V sampai 0,4 V. Konsentrasi bismut yang digunakan untuk melapisi SPCE yaitu 1 ppm dan 100 ppm. Modifikasi yang baik yaitu dengan menggunakan SPCE yang dilapisi bismut 1 ppm. Pada penentuan Cd^{2+} dan Pb^{2+} dalam campuran, baik Cd^{2+} maupun Pb^{2+} akan saling mempengaruhi terhadap arus puncak dan potensial puncak yang dihasilkan. Komposisi Cd^{2+} tanpa Pb^{2+} menghasilkan batas deteksi baik yaitu 15,17 ppb dengan kepekaan 0,163 $\mu A/ppb$, komposisi Pb^{2+} dengan 50 ppb Cd^{2+} juga memberikan hasil batas deteksi yang baik yaitu 6,38 ppb dengan kepekaan 0,076 $\mu A/ppb$.

Kata kunci: *stripping voltammetry*, voltametri gelombang kuadrat, *screen printed carbon electrode*.

ABSTRACT

Stripping voltammetry is electroanalytical method for determination mixture of Cd^{2+} and Pb^{2+} without separation. This experiment using stripping voltammetry method based on Screen Printed Carbon Electrode (SPCE) and coated by Bi (III) in order to increase sensitivity of analyte. Concentration of Cd^{2+} and Pb^{2+} were used 50 ppb with potential deposition -1.2V and potensial scan -1.4V up to 0.4V. The concentrations of bismuth in the experiment were 1 ppm and 100 ppm. Modification SPCE by 1 ppm bismuth give a good result. Determination of Cd^{2+} and Pb^{2+} in the mixture, both of them would affect each of the peak current and peak potential. For determination Cd^{2+} without Pb^{2+} give a good limit of detection 15.17 ppb with sensitivity 0.163 $\mu A/ppb$. For determination Pb^{2+} in mixture, composition Pb^{2+} with 50 ppb Cd^{2+} give a good limit of detection 6.38 ppb with sensitivity 0.076 $\mu A/ppb$.

Keywords: stripping voltammetry, square wave voltammetry, screen printed carbon electrode.

PENDAHULUAN

Ion logam Cd^{2+} dan Pb^{2+} merupakan ion logam berat yang berbahaya dengan batas maksimum menurut BAPEDAL sebesar 0,005 mg/L di dalam air dan 0,06 $\mu g/g$ di dalam tanah untuk ion kadmium. Ion timbal tidak boleh lebih dari 0,05 mg/L di dalam air dan 10 $\mu g/g$ di dalam tanah [1]. Untuk melakukan kontrol jumlah ion logam yang ada di dalam

lingkungan maka diperlukan suatu metode analisis yang memadai dengan sensitifitas dan akurasi yang baik.

Stripping voltametri merupakan metode analisis ion logam pada kisaran renik. Proses pertama yang terjadi pada stripping voltametri adalah deposisi pada potensial tetap, kemudian proses kedua yaitu pelarutan kembali dengan potensial yang berubah. Secara kuantitatif konsentrasi ion logam diketahui berdasarkan arus difusi pada tahap pelarutan [2]. Analisis secara voltametri dapat dilakukan pada ion-ion logam dalam campuran tanpa dilakukan pemisahan, sejauh ion-ion logam tersebut mempunyai potensial reduksi standar yang berjauhan [3]. Dalam voltametri, elektroda kerja merupakan bagian yang terpenting. Beberapa elektroda kerja yang sudah dikembangkan dalam voltametri yaitu merkuri, karbon rod, karbon pasta, emas dan platina [3,4]. Penggunaan elektroda karbon lebih banyak dikembangkan karena harganya relatif murah, tingkat toksik rendah dan mudah untuk dimodifikasi [4].

Dengan demikian pada penelitian ini akan digunakan stripping voltametri untuk penentuan ion Cd dan Pb dengan menggunakan *screen printed carbon electrode* (SPCE). Untuk meningkatkan kinerja SPCE, maka dilakukan modifikasi dengan logam yang mempunyai karakteristik mudah untuk dioksidasi dan dapat diperoleh dalam bentuk logamnya, misalnya boron, aluminium dan bismut [3]. Pada penelitian ini SPCE dimodifikasi dengan menggunakan bismut (III), karena mampu membentuk paduan yang menyatu dengan logam berat, mempunyai potensial reduksi besar yaitu +0,308 V dan mempunyai tingkat toksik rendah [5]. Bismut yang dilapiskan pada SPCE sebanyak 1 ppm dan 100 ppm.

METODA PENELITIAN

Bahan dan alat

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah kadmium nitrat, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; timbal nitrat, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; padatan natrium asetat, asam asetat glassial, larutan asam nitrat, 3000 ppm, Bi^{3+} .

Alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain peralatan gelas, Potentiostat Autolab PGSTAT 12 dengan software GPES, screen print carbon electrode sebagai elektroda kerja, $\text{Ag}|\text{AgCl}$ sebagai elektroda pembanding, kawat platina sebagai elektroda penghitung, pH meter (merek denver instrument), neraca ohaus, micro pipet ukuran 1000, 100, 10, dan 0,1 μL Eppendorf Research Plus, konduktometer magnet whiteman model DN9- 155, dan micro stirer.

Prosedur modifikasi SPCE dengan bismut

Pada penentuan Cd^{2+} dan Pb^{2+} menggunakan SPCE dengan modifikasi elektroda bismuth yang dilapiskan secara *in-situ*, digunakan larutan buffer asetat 0,2 M dengan pH 5,6 dan 1000 ppb bismuth, sedangkan pada modifikasi elektroda bismuth yang dilapiskan secara *coated* bismuth yang ditambahkan sebanyak 100 ppm.

Larutan buffer asetat sebanyak 3 ml, ditambahkan 20 μL larutan induk 7625 ppb $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dan 60 μL air miliQ untuk menentukan Cd^{2+} , serta 20 μL 7625 ppb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, dan 60 μL air miliQ untuk menentukan Pb^{2+} . Dipilih metode *Square Wave Voltammetry* pada menubar. Kondisi kerja yang diterapkan yaitu, potensial deposisi -1,2 V, waktu deposisi 210 detik (200 detik dengan pengadukan dan 10 detik tanpa pengadukan), scan potensial -1,4 sampai 0,4 V, frekuensi adalah 50 Hz, step potensial 10 mV dan amplitudo adalah 50 mV.

Setelah didapatkan background, diterapkan potensial deposisi sebesar 0,3 V selama 30 detik untuk menghilangkan residu bismuth pada elektroda kerja, kemudian diulang potensial deposisi sebesar -1,2 V selama 210 detik dan ditentukan arus puncak, potensial puncak serta area dari masing-masing logam yang telah diukur. Percobaan dilakukan sebanyak tiga kali.

Prosedur penentuan Cd^{2+} dan Pb^{2+} pada campuran

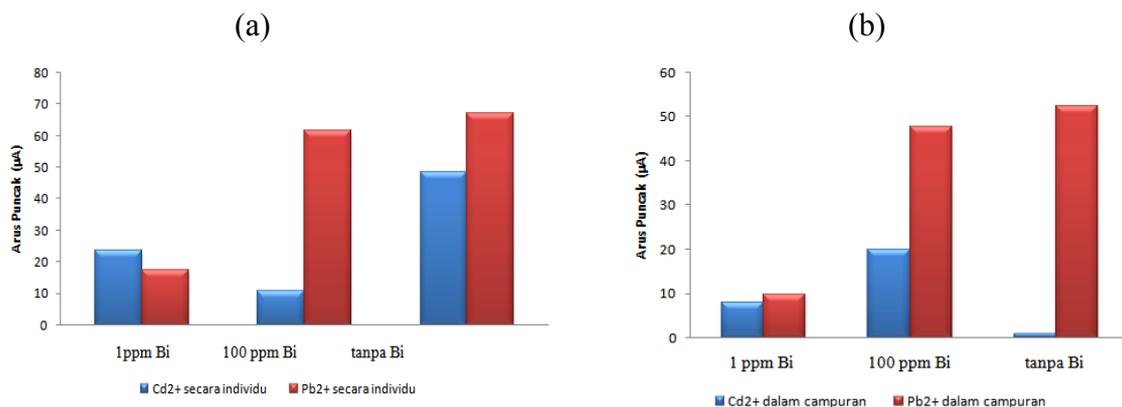
Diambil larutan buffer asetat 0,2 M dengan pH 5,6 dan 1000 ppb bismuth (III) sebanyak 3 ml, ditambahkan larutan induk Cd^{2+} dan Pb^{2+} dengan komposisi yang telah ditentukan. Dipilih metode *Square Wave Voltammetry* dengan kondisi kerja potensial deposisi -1,2 V, waktu deposisi 210 detik (200 detik dengan pengadukan dan 10 detik tanpa pengadukan), scan potensial -1,4 sampai 0,4 V, frekuensi adalah 50 Hz, step potensial 10 mV dan amplitudo adalah 50 mV.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Modifikasi SPCE dengan bismut

Modifikasi SPCE dengan Bi(III) berpengaruh terhadap arus puncak yang dihasilkan baik pada Pb^{2+} dan Cd^{2+} secara individu maupun dalam campurannya. Pada Gambar 1a pengukuran Cd^{2+} secara individu dengan menggunakan SPCE tanpa bismut menghasilkan arus puncak yang lebih tinggi daripada dalam campuran dengan Pb^{2+} , hal ini disebabkan pada saat terjadi deposisi hanya ada Cd^{2+} yang ada di permukaan elektroda sehingga Cd^{2+} yang tereduksi akan semakin banyak. Pada pengukuran Cd^{2+} di dalam campuran dengan menggunakan SPCE tanpa lapisan bismut memberikan arus puncak yang kecil dan hampir

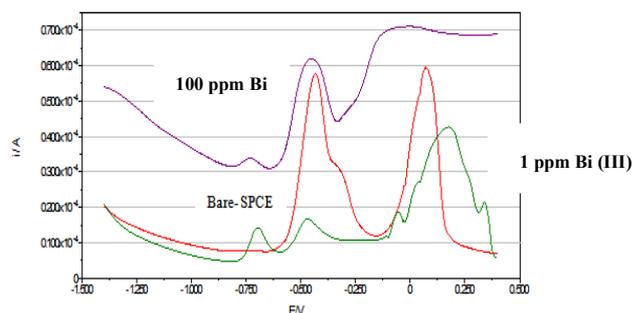
tidak terlihat, hal ini disebabkan sebagian partikel Cd akan terdeposisi pada permukaan Pb, sehingga Cd yang teradsorpsi pada permukaan elektroda SPCE akan semakin sedikit dan menghasilkan arus puncak yang sangat kecil. Oleh karena itu perlu dilakukan modifikasi pada SPCE dengan melapiskan Bi^{3+} yang mampu membentuk paduan dengan ion logam sehingga ion logam yang teradsorpsi pada permukaan elektroda akan semakin banyak dan menghasilkan arus puncak yang besar. Pada penelitian ini SPCE yang dilapisi 1 ppm bismut menghasilkan arus puncak yang baik pada Cd^{2+} di dalam campuran.



Gambar 1. Diagram arus puncak yang ditentukan secara individu maupun dalam campuran dengan menggunakan tiga jenis modifikasi SPCE yang berbeda untuk ion logam Cd^{2+} (a) dan Pb^{2+} .

Pada Gambar 1b, pengukuran Pb^{2+} baik secara individu maupun campuran, arus puncak yang baik dihasilkan dengan menggunakan elektroda SPCE yang tidak dilapisi bismut, hal ini disebabkan pada pengukuran secara individu hanya Pb^{2+} yang terdeposisi pada permukaan elektroda sehingga oksidasi semakin cepat berlangsung dan akan menghasilkan arus puncak yang besar, sedangkan pada pengukuran Pb^{2+} di dalam campuran, arus puncak Pb^{2+} akan meningkat karena sebagian Cd^{2+} akan terdeposit pada permukaan partikel Pb^{2+} dan teroksidasi pada potensial Pb^{2+} .

Pada Gambar 2 dapat disimpulkan bahwa pada penelitian ini jenis modifikasi SPCE yang digunakan untuk pengukuran Cd^{2+} dan Pb^{2+} dalam campuran yaitu dengan penambahan bismut sebanyak 1 ppm, hal ini disebabkan pada pengukuran dengan menggunakan SPCE tanpa bismut dan SPCE dengan penambahan 100 ppm bismut arus puncak dari ion logam Cd^{2+} yang dihasilkan sangat kecil dan hampir tidak terlihat, oleh karena itu dipilih kondisi optimum modifikasi SPCE dengan penambahan 1 ppm bismut.



Gambar 2. Voltammogram SWV yang dihasilkan pada pengukuran campuran Cd^{2+} dan Pb^{2+} dengan menggunakan tiga jenis elektroda SPCE yang berbeda.

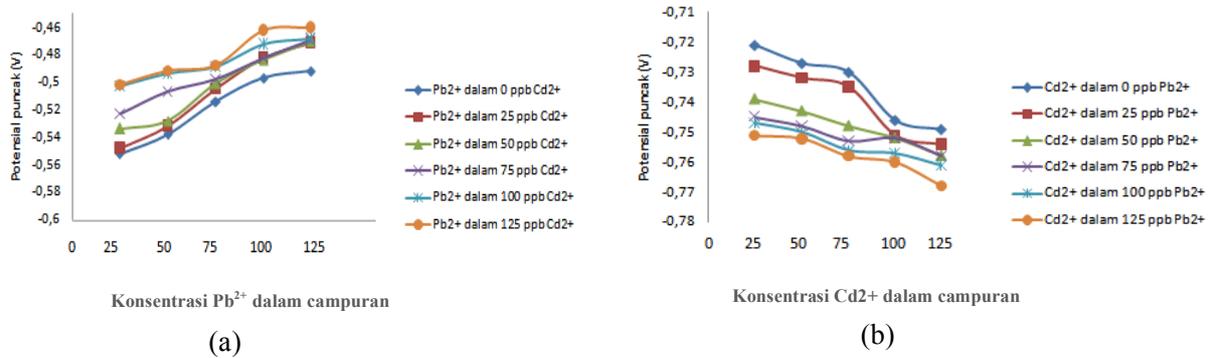
Penentuan Cd^{2+} dan Pb^{2+} dalam campuran

Secara kuantitatif penentuan Pb^{2+} sangat dipengaruhi oleh ion Cd^{2+} dalam campuran. Dari hasil penelitian yang telah dilakukan menunjukkan bahwa arus puncak yang dihasilkan Pb dengan adanya Cd di dalam campuran menunjukkan hasil yang berbeda dengan arus puncak Pb tanpa adanya Cd. Ion logam Cd^{2+} memiliki potensial standar yang lebih negatif dari Pb^{2+} . Ion logam yang mempunyai potensial reduksi lebih negatif akan cenderung terdeposisi pada permukaan ion logam yang mempunyai potensial reduksi lebih positif [6]. Ion logam Pb^{2+} akan tereduksi terlebih dahulu pada permukaan elektroda, kemudian diikuti oleh reduksi Cd^{2+} pada permukaan elektroda dan permukaan partikel Pb, Cd yang berada pada permukaan partikel Pb akan ikut teroksidasi pada potensial Pb^{2+} [5]. Semakin banyak konsentrasi Cd^{2+} dalam campuran maka yang terdeposit pada permukaan Pb^{2+} akan semakin banyak dan berbanding lurus terhadap arus puncak Pb, sehingga pada penentuan Pb^{2+} dalam campuran, batas deteksi dan kepekaan yang baik ditunjukkan pada komposisi Pb^{2+} dalam 50 ppb Cd^{2+} yaitu 15,17 ppb dengan kepekaan 0,163 $\mu\text{A/ppb}$ (Tabel 1a).

Tabel 1. Kepekaan dan batas deteksi pada penentuan Pb^{2+} (a) dan Cd^{2+} (b).

$[\text{Cd}^{2+}]$	Kepekaan ($\mu\text{A/ppb}$)	Batas Deteksi (ppb)	$[\text{Pb}^{2+}]$	Kepekaan ($\mu\text{A/ppb}$)	Batas deteksi (ppb)
0	0,075	52,36	0	0,163	15,17
25	0,065	35,69	25	0,146	31,17
50	0,073	6,38	50	0,06	47,77
75	0,076	33,99	75	0,043	33,59
100	0,07	22,12	100	0,045	31,72
125	0,076	31,85	125	0,04	54,37

Pada Gambar 3a semakin besar konsentrasi Cd^{2+} dalam campuran maka potensial puncak Pb^{2+} semakin bergeser ke arah yang lebih positif, hal ini disebabkan Cd yang terdeposit pada permukaan Pb semakin banyak sehingga proses oksidasi akan membutuhkan waktu lebih lama dan akan menghasilkan pergeseran potensial puncak yang lebih positif.



Gambar 3. Potensial puncak Pb^{2+} (a) dan Cd^{2+} (b) dalam campuran.

Pada penentuan Cd^{2+} dalam campuran, semakin besar konsentrasi Pb^{2+} maka batas deteksi dan kepekaan akan semakin menurun. Pada komposisi Cd^{2+} tanpa Pb^{2+} menghasilkan batas deteksi yang baik yaitu 6,38 ppb dengan kepekaan 0,076 $\mu A/ ppb$ (Tabel 1b). Hal ini disebabkan semakin banyak konsentrasi Pb^{2+} di dalam campuran maka luas permukaan Pb^{2+} yang terdepositasi pada permukaan elektroda akan semakin luas, sehingga deposisi Cd^{2+} yang terjadi pada permukaan partikel Pb lebih banyak daripada deposisi yang terjadi di permukaan elektroda SPCE, hal ini mengakibatkan arus puncak yang dihasilkan akan semakin menurun seiring dengan semakin bertambahnya konsentrasi Pb^{2+} . Pada Gambar 3b potensial puncak Cd^{2+} akan bergeser ke arah yang lebih negatif dengan semakin bertambahnya konsentrasi Pb^{2+} dalam campuran, dengan rata-rata pergeseran 0,006 V, hal ini dimungkinkan semakin banyak lapisan multilayer Cd dan Pb yang terdeposit pada elektroda sehingga menyebabkan proses oksidasi berjalan semakin cepat dan potensial puncak bergeser ke arah yang lebih negatif [6].

KESIMPULAN

Konsentrasi bismut yang dilapiskan pada SPCE mempengaruhi arus puncak yang dihasilkan pada pengukuran Cd^{2+} dan Pb^{2+} . SPCE yang dilapisi bismut sebanyak 1 ppm memberikan hasil yang lebih baik karena adanya bismut yang mampu membentuk campuran dengan logam berat sehingga dapat memberikan hasil arus puncak yang lebih tinggi. Pada penentuan Cd^{2+} dan Pb^{2+} dalam campuran, baik Cd^{2+} maupun Pb^{2+} akan saling mempengaruhi terhadap arus puncak dan potensial puncak yang dihasilkan. Komposisi Cd^{2+} tanpa Pb^{2+}

menghasilkan batas deteksi baik yaitu 15,17 ppb dengan kepekaan 0,163 $\mu\text{A}/\text{ppb}$, komposisi Pb^{2+} dengan 50 ppb Cd^{2+} juga memberikan hasil batas deteksi yang baik yaitu 6,38 ppb dengan kepekaan 0,076 $\mu\text{A}/\text{ppb}$.

UCAPAN TERIMAKASIH

Terima kasih kepada laboratorium *Sensor Technology*, King's Mongkut University Technology of Thonburi yang telah memberikan kesempatan untuk melakukan penelitian Pengaruh Modifikasi Elektroda SPCE dengan Bi(III) pada Penentuan Cd^{2+} dan Pb^{2+} secara *Stripping Voltammetry* pada bulan Juli sampai dengan September.

DAFTAR PUSTAKA

1. Anonim, 2000, *Environmental Management Services Project-Prosedur Operasi Standar (SOP)*; Volume 2, BAPEDAL, Jakarta.
2. Wang .J, 2000, *Analytical Electrochemistry Second Edition*, John Wiley & Sons Inc., New York.
3. Chuanuwatanakul S., Punrat E., Janjira P., Orawon C., dan Shoji M., Xue, On-Line Preconcentration and Determination of Trace Heavy Metals by Sequential Injection-Anodic Stripping Voltammetry Using Bismuth Film Screen-printed Carbon Electrode, *J. Flow Injection Anal.*, 25, 49-52.
4. Ouyang R., Zhenqian Z., Clarissa E.T., James Q.C., dan Zi-Ling X., 2011, Simultaneous Stripping Detection of Pb(II), Cd(II) and Zn(II) Using a Bimetallic Hg-Bi/Single-Walled Carbon Nanotubes Composite Electrode, *J. Electronical Chem.*, 1, 78- 84.
5. Wongkaew N., Cristian G., Patsamon R., Mitran S., dan Werasak S., 2011, Use of 3-D Plots to Avoid Mutual Interference in Bianalyte ASV Determination Application to Cadmium and Lead Detection, *Talanta*, 10, 590-594.
6. Mannivannan A., Kawasaki R., 2004, Interaction of Pb and Cd during Anodic Stripping Voltammetric Analysis at Boron Doped Diamond Electrodes, *Electrochemica Acta*, 49, 3313-3318.