

Penentuan Besi (III) Secara Voltammetri Menggunakan Elektrode Grafit Pensil

Rizki Muharami Cedia Sari, Elin Marlin, Yeni Wahyuni Hartati*

Departemen Kimia, FMIPA, Universitas Padjadjaran, Jl. Raya Bandung Sumedang km. 21, Jatinangor, Sumedang, 45363, Indonesia

*Penulis korespondensi: yeni.w.hartati@unpad.ac.id

DOI: <https://doi.org/10.24198/cna.v7.n3.25706>

Abstrak: Besi (Fe) adalah unsur yang penting dalam organisme hidup karena aktivitas biologisnya, misalnya sebagai kompleks porfirin dalam hemoglobin, mioglobin dan sitokrom. Namun, Fe yang melebihi ambang batas dalam air minum, sebagai Fe(II) dan Fe(III), dapat berdampak buruk bagi kesehatan sehingga penentuan kadar Fe menjadi penting. Penentuan Fe umumnya dilakukan secara spektroanalisis maupun elektroanalisis. Dalam penelitian ini, penentuan Fe(III) secara voltammetri pulsa diferensial telah dilakukan menggunakan elektrode grafit pensil. Hasil penelitian menunjukkan kondisi optimum pengukuran meliputi: media buffer asetat pH 5,0; potensial awal -0,5 V; tahap potensial 4,0 mV; dan modulasi amplitudo 25,0 mV dengan waktu modulasi 0,05 s. Pengukuran Fe(III) dalam larutan standar SRM-NIST memberikan puncak respon arus pada potensial +1,38 V \pm 0,02 terhadap Ag/AgCl (KCl 3,0 M), pengukuran optimum tanpa potensial deposisi. Kenaikan arus bertahap seiring dengan semakin tingginya konsentrasi larutan Fe(III) dan linier dalam rentang konsentrasi 0,04 - 0,7 ppm. Batas deteksi diperoleh sebesar 0,061 ppm ($1,09 \times 10^{-6}$ M) dan batas kuantitasi sebesar 0,185 ppm ($3,31 \times 10^{-6}$ M). Metode ini dapat digunakan sebagai alternatif untuk metode praktikum voltammetri maupun untuk penentuan rutin Fe dalam sampel air.

Kata kunci: voltammetri, Fe(III), elektrode grafit pensil

Abstract: Iron (Fe) is an important element in living organisms because of its biological activity, e.g. a porphyrin complex in hemoglobin, myoglobin and cytochrome. However, a high level of Fe in drinking water, as Fe(II) and Fe(III), is harmful for health, therefore its determination is essential. Fe can be determined by spectroanalysis and electroanalysis. In this study, Fe(III) was determined using a graphite-pencil-electrode-based of voltammetric differential pulse. This study gave an optimum measurement including: acetate buffer pH of 5.0; initial potential of -0.5 V; potential stage of 4.0 mV; and amplitude modulation of 25.0 mV for 0.05 s. The measurement of the standard SRM-NIST solution, without potential deposition, gave a current response at a potential of +1.38 V \pm 0.02 to Ag / AgCl (KCl 3.0 M). The current increases gradually with the increment of Fe(III) level, where the linearity range is between 0.04 - 0.70 ppm. The detection limit was 0.061 ppm (1.09×10^{-6} M) and the quantitation limit is 0.185 ppm (3.31×10^{-6} M). This method can be implemented as an alternative for voltammetric methods in practical laboratory as well as for routine determination of Fe in water samples.

Keywords: voltammetric, Fe(III), graphite pencil electrode

PENDAHULUAN

Besi (Fe) adalah unsur yang penting dalam organisme hidup karena aktivitas biologisnya, misalnya bertanggung jawab untuk transfer oksigen dan elektron, sebagai kompleks porfirin dalam hemoglobin, mioglobin dan sitokrom. Aktivitas lingkungan dan biologis Fe bergantung pada sifat kimianya seperti valensi, kelarutan dan tingkat pembentukan kompleksnya. (Jiang *et al*, 2005). Fe terlarut ditemukan sebagai Fe(II) dan Fe(III) dan transformasi antara keduanya. Akan tetapi Fe juga menjadi konstituen yang tidak menyenangkan dalam

air minum. Kehadiran Fe dalam air berdampak rasa pahit dan menghasilkan endapan teroksidasi. Air yang mengandung Fe yang signifikan tinggi mungkin tampak jernih kemudian berubah dengan cepat setelah terpapar udara. Proses ini disebut oksidasi dan ini melibatkan konversi ion Fe(II) menjadi Fe(III). *World Health Organization* (WHO) merekomendasikan kadar maksimum yang masih boleh terkandung dalam air minum adalah sebesar 0,3 ppm. Fe lebih dari 0,2 hingga 0,3 ppm dapat menyebabkan gangguan terhadap tubuh meskipun

keberadaannya tidak mempengaruhi kualitas air yang higienis (Damron and Eldred, 2002).

Analisis logam Fe umumnya menggunakan pengukuran secara spektrofotometri UV-VIS, *Atomic Absorption Spectrophotometer* (AAS) dan *Inductively Coupled plasma* (ICP), namun metode elektrokimia kadang-kadang lebih dipilih karena metodenya sederhana dan alatnya mudah dibawa-bawa, serta tidak terbatas oleh penggunaan lampu dan batas deteksi nya (Bow *et al*, 2015). Analisis logam Fe (III) telah banyak dilakukan menggunakan teknik voltametri dengan berbagai elektrode kerja. Sel voltametri pada umumnya terdiri dari tiga elektrode yaitu elektrode pembanding, elektrode kerja dan elektrode pembantu. Elektrode kerja dalam voltametri yang sering digunakan adalah merkuri, karbon, dan logam mulia (Harvey, 2000; Hartati, 2018). Sejauh ini elektrode kerja yang banyak digunakan untuk menentukan Fe (III) merupakan jenis elektrode karbon tanpa atau dengan modifikasi. Contohnya elektrode pasta karbon yang digunakan untuk penentuan Fe(II) (Najih & Setiarso, 2016), dan elektrode karbon gelas yang dimodifikasi bismuth untuk penentuan Fe(III) (Segura *et al*, 2008). Contoh elektrode lainnya *Edge Plane Pyrolytic Electrode* (EPPG), dan *Screen Printed Carbon Electrode* (SPCE) (Lu & Compton 2013). Elektrode merkuri seperti *static mercury drop electrode* (SMDE) (Cuculic *et al*, 2012), dan *Hanging Mercury Drop Electrode* (HMDE) (Merli *et al*, 2012), yang penggunaannya sebagian rumit, tidak ramah lingkungan, sulit diperoleh ketersediannya dan mahal dibandingkan dengan elektrode kerja grafit pensil.

Elektrode kerja grafit pensil (EGP) merupakan salah satu elektrode kerja jenis karbon yang merupakan elektrode yang ekonomis dan telah banyak digunakan untuk analisis komponen anorganik dan organik dengan matriks yang berbeda. Selain itu memiliki banyak kelebihan lainnya yaitu arus latar belakang yang rendah, sensitivitasnya tinggi, dan memiliki permukaan elektroaktif yang dapat disesuaikan untuk analisis pada konsentrasi rendah dan tanpa deposisi untuk sampel dengan jumlah yang kecil (David *et al.*, 2017; Hartati, dkk, 2016).

Kawde (2016) menjelaskan tentang kelebihan elektrode grafit pensil yang memiliki permukaan yang besar, konduktivitas yang baik, mudah untuk digunakan, disposabilitas, memiliki sifat adsorpsi yang kuat, arus dasar yang rendah, dan memiliki rentang potensial yang besar. Adapun kelebihan elektrode grafit pensil dari sisi lainnya ialah tidak berbahaya, ramah lingkungan dan secara komersial memiliki harga yang murah serta tersedia banyak di pasaran.

Elektrode kerja grafit pensil (EGP) telah banyak digunakan untuk berbagai bidang analisis diantaranya bidang farmasi, biosensor, analisis logam berat, bidang makanan, lingkungan dan biologi dengan menggunakan beberapa tehnik voltametri yaitu

differential pulse voltammetry (DPV), *Cyclic Voltammetry* (CV), *Square Wave Voltammetry* (SWP), *Linear Sweep Voltammetry* (LSV) dan *Electrode Impedance Spectroscopy* (EIS). Penggunaan Elektrode grafit pensil (EGP) dalam bidang farmasi adalah penentuan paracetamol atau acetaminophen (Masawat *et al.*, 2002), dalam biosensor: penentuan phenol m-cresol (Vishnu & Kumar, 2015), dalam analisis logam berat: penentuan cadmium (Karundeng dkk, 2013), dalam bidang makanan: analisis nitrit (Dagci & Alanynilo, 2013) dan dalam bidang lingkungan biologi: penentuan benzimidazole (Nezhadali *et al.*, 2012).

Penentuan Fe(II) telah dilakukan dengan menggunakan elektrode pasta karbon termodifikasi zeolit secara siklik voltametri standar adisi. Elektrode pasta karbon dibuat dengan cara mencampurkan pasta karbon dengan minyak parafin dan zeolit. Dari modifikasi ini hasil analisis menunjukkan bahwa Fe(II) dapat ditentukan dengan rentang konsentrasi linearitas dari 5 ppm sampai 25 ppm (Najih & Setiarso, 2016). Penentuan Fe(III) telah dilakukan dengan menggunakan elektrode kerja *glassy carbon*, yang dimodifikasi menggunakan bismut dan menggunakan reagen 1-(2-pyridilazo)-2-naphthol atau PAN untuk mengikat ion logam Fe (Segura *et al*, 2008). Penentuan Fe(III) juga telah dilakukan menggunakan elektrode kerja SMDE dengan membentuk Fe(III) menjadi kompleks dengan glisin (Cuculic *et al*, 2012). Merli *et al*, (2012) menyatakan bahwa penentuan Fe(III) dapat dianalisis menggunakan HMDE dengan membuat kompleks Fe(III) menjadi Fe sukrosa kompleks (ISC) dan Natrium Ferri glukonat kompleks (SFGC). Penentuan Fe(III) juga telah dilakukan dengan reduksi kuinon menggunakan elektrode kerja *Edge Plane Pyrolytic Electrode* (EPPG), dan *Screen Printed Carbon Electrode* (SPCE) (Lu & Compton 2013).

Dalam ulasan diatas penentuan Fe(III) menggunakan voltametri umumnya banyak digunakan dengan teknik modifikasi baik terhadap elektrode kerja maupun metode penentuannya dengan menggunakan senyawa kompleks. Dalam penelitian ini telah digunakan grafit pensil sebagai elektrode kerja dengan mencoba beberapa alternatif pilihan metode yaitu menjadikan Fe(III) menjadi senyawa kompleks dengan fenantrolin dan membandingkannya dengan pengukuran Fe(III) tanpa menjadi senyawa kompleks untuk dapat dianalisis dan dilakukan optimasi penggunaan buffer serta kondisi potensial deposisi waktu deposisi dan tanpa menggunakan deposisi.

Grafit pensil yang tersedia di pasaran terdiri dari beberapa tipe dengan kandungan karbon yang berbeda-beda yang mungkin mempunyai pengaruh berbeda pula terhadap pengukuran arus listrik yang dihasilkan. Dalam penelitian (Sari dkk, 2017) karakterisasi secara khusus terhadap grafit pensil yang tersedia di pasaran terutama di sekitar

jatinangor, telah dilakukan. Hasil yang diperoleh, memberikan kesimpulan bahwa pensil tipe 2B memberikan puncak oksidasi yang tinggi dibandingkan HB, namun pensil HB memiliki kestabilan yang relatif stabil dibandingkan pensil 2B, oleh karena itu pada penelitian ini penggunaan grafit pensil yang dipakai untuk penentuan Fe(III) secara secara differensial pulsa voltametri adalah pensil tipe HB.

BAHAN DAN METODE

Dalam penelitian ini dilakukan beberapa tahapan yaitu optimasi penentuan pH dan pengukuran Fe(III), karakterisasi respon arus setiap larutan campuran yang terlibat dalam pengukuran Fe(III) serta pembuatan kurva baku linearitas dan menentukan batas deteksi. Bahan yang digunakan natrium asetat, asam asetat, fenantrolin, larutan standar Fe(III) dari Fe(NO₃)₃ SRM-NIST. Semua bahan tersebut diperoleh dari (MERCK) dan dilarutkan menggunakan air aquades demineralisasi. Alat yang dipakai dalam penelitian ini adalah potensiostat Metrohm® µAutolab type III dengan software yang digunakan adalah NOVA tipe 1.10, pH meter, neraca analitis (Mettler Toledo), dan *stirrer* (Health). Grafit pensil tipe HB ukuran 0,5 mm (Faber Castel), elektrode pembanding Ag/AgCl (edag), dan elektrode pembantu kawat Pt (edag), serta alat gelas di laboratorium.

Penentuan optimasi pH pada pengukuran Fe dilakukan dengan cara menghubungkan potensiostat dengan elektrode kerja grafit pensil (EGP), elektrode pembanding dan pembantu. Ketiga elektrode tersebut di celupkan ke dalam sel elektrokimia yang berisi 5 mL larutan buffer asetat pH 4 dan 5 mL larutan standar Fe(III). Pengujian dilakukan menggunakan teknik differensial pulsa (DVP) dengan potensial awal -0,5 V; potensial akhir 3 V; step potensial 4,0 mV; modulasi amplitudo 25,0 mV dengan waktu modulasi 0,05 s dan scan rate; 0,008V/s. Eksperimen diulangi sebanyak 3 kali. Kemudian optimasi yang sama dilakukan terhadap larutan buffer asetat pH 5.

Penentuan karakterisasi respon arus dari setiap larutan dilakukan dengan cara elektrode dicelupkan kedalam sel elektrokimia yang berisi 10 mL total larutan buffer asetat pH 5 Teknik differensial pulsa (DVP) diterapkan dengan potensial awal -0,5 V; potensial akhir 3 V; step potensial 4,0 mV; modulasi amplitudo 25,0 mV dengan waktu modulasi 0,05 s dan scan rate; 0,008V/s. Eksperimen diulangi sebanyak 3 kali. Prosedur tersebut dilakukan untuk respon arus masing-masing larutan yaitu, buffer asetat pH5, fenantrolin, larutan standar Fe(III), campuran larutan buffer asetat pH5 dan larutan Fe(III), campuran buffer asetat dan fenantrolin, campuran larutan buffer asetat, fenantrolin dan larutan Fe(III). Eksperimen diulangi masing-masing sebanyak 3 kali.

Setelah melakukan karakterisasi dari setiap larutan maka langkah berikutnya yaitu menentukan

pengukuran optimum Fe(III) menggunakan deposisi potensial dan tanpa deposisi. Untuk pengukuran Fe(III) dengan menggunakan deposisi potensial elektrode dicelupkan kedalam sel elektrokimia yang berisi 3 mL larutan buffer asetat pH 5 dan 7 mL larutan Fe(III) 7 ppm (menggunakan konsentrasi yang sama setiap pengukuran). Pengujian dilakukan menggunakan teknik differensial pulsa voltametri (DVP) dengan potensial awal -0,5 V; step potensial 4,0 mV; dan modulasi amplitudo 25,0 mV dengan waktu modulasi 0,05 s. Kemudian diukur pada berbagai nilai potensial deposisinya secara bertahap dengan rentang pengukuran dari mulai -0,1V sampai -1,5V dengan waktu deposisi yang sama yaitu 70s. Hasil pengukuran diperoleh puncak arus maksimum terdapat pada pengukuran deposisi potensial -0,5V. Setelah itu diukur pada berbagai waktu deposisinya secara bertahap dengan rentang waktu pengukuran dari 10s sampai 150s dengan menggunakan potensial deposisi maksimum yaitu -0,5V. Hasil puncak arus yang arus paling optimum maka diambil dari hasil potensial deposisi dan waktu deposisi optimum.

Kemudian untuk penentuan Fe(III) tanpa potensial deposisi elektrode dicelupkan kedalam sel elektrokimia yang berisi 3 mL larutan buffer asetat pH 5 dan 7 mL larutan Fe(III) 7 ppm (menggunakan konsentrasi yang sama setiap pengukuran). Pengujian dilakukan menggunakan teknik differensial pulsa voltametri (DVP) dengan potensial awal -0,5 V; potensial akhir 3 V; step potensial 4,0 mV; modulasi amplitudo 25,0 mV dengan waktu modulasi 0,05 s dan scan rate; 0,008V/s. Hasil voltammogram yang diperoleh dibandingkan antara pengukuran Fe(III) dengan menggunakan potensial deposisi dan tanpa menggunakan potensial deposisi.

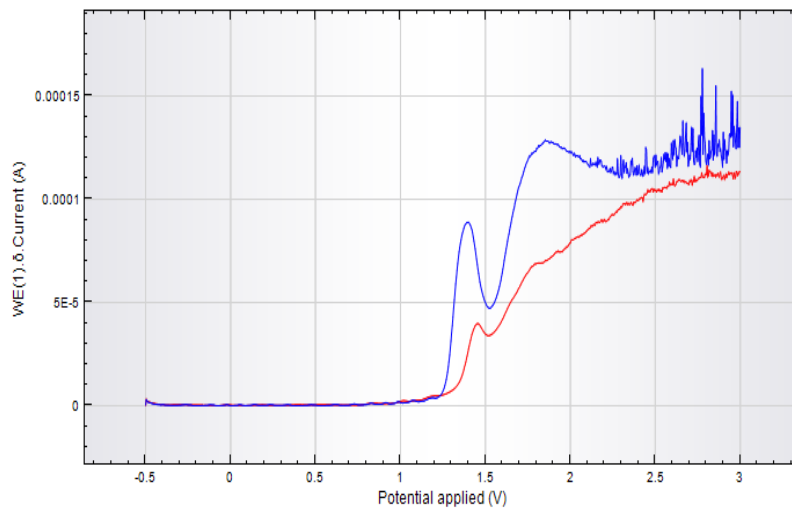
Tahapan terakhir dari penentuan Fe(III) yaitu membuat kurva baku linear dengan mengukur beberapa variasi konsentrasi menggunakan metode yang optimum. Elektrode dicelupkan ke dalam sel elektrokimia yang berisi 3 mL larutan buffer asetat pH 5 dan 7 mL larutan Fe(III). Pengujian dilakukan menggunakan teknik differensial pulsa (DVP) dengan potensial awal -0,5 V; potensial akhir 3 V; step potensial 4,0 mV; modulasi amplitudo 25,0 mV dengan waktu modulasi 0,05 s dan scan rate; 0,008V/s. Eksperimen diulangi sebanyak 3 kali.

HASIL DAN PEMBAHASAN

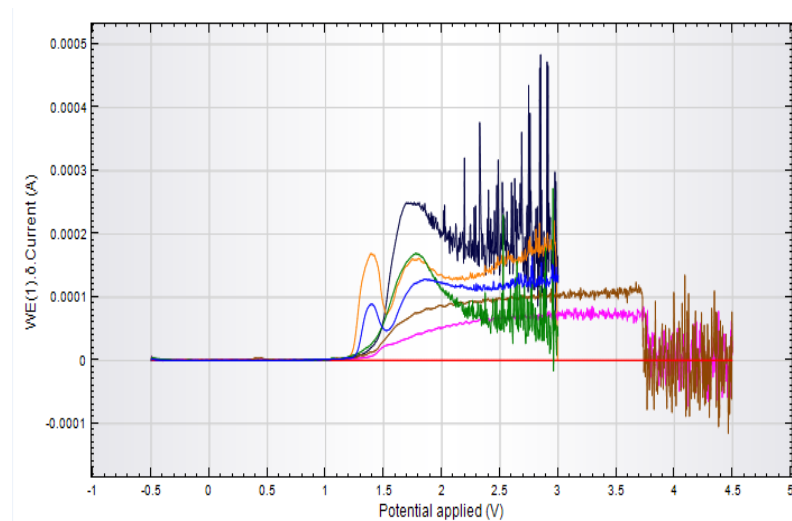
Optimasi pH untuk Penentuan Fe(III)

Optimasi pH dilakukan untuk menentukan kondisi pH yang dapat memberikan respon arus Fe lebih tinggi, dilakukan menggunakan teknik Differensial pulsa (DPV). Pengujian ini memberikan data voltammogram yang dapat dibandingkan antara blanko (buffer asetat pH 4 dan 5) dan larutan analitnya (larutan standar Fe(III) seperti dapat dilihat pada Gambar 1.

Gambar 1 menunjukkan bahwa larutan Fe(III) dalam buffer asetat pH 5 memberikan respon yang lebih tinggi dibandingkan dalam buffer asetat pH 4



Gambar 1. Voltammogram pengukuran larutan standar Fe(III) (0,5 ppm) dalam buffer asetat pH 4 (merah) dan buffer asetat pH 5 (biru). Kondisi pengukuran: potensial awal -0,5 V; step potensial 4,0 mV; dan modulasi amplitudo 25,0 mV dengan waktu modulasi 0,05 s.



Gambar 2. Voltammogram pengukuran gabungan dengan masing-masing hasil fenantrolin (merah), fenantrolin-Fe (ungu), larutan Fe (coklat), buffer asetat pH 5-fenantrolin (hijau), buffer asetat pH 5-fenantrolin-Fe (biru), buffer asetat pH 5-Fe (kuning) dan larutan buffer asetat pH 5 (hitam). Kondisi pengukuran: seperti pada Gambar 1.

dilihat dari tingginya puncak arus pada kondisi buffer pH 5. pH mempengaruhi arus puncak karena dalam kondisi pH yang baik ion logam akan dapat teradsorpsi maksimum di permukaan elektrode grafit yang disebabkan proses migrasi maupun difusi spesi ion analit terhadap permukaan elektrode yang baik (Karundeng dkk, 2013; Hartati, 2018). Pada pH tertentu ion logam pun dapat membentuk hidroksidanya dan mengendap.

Karakterisasi Respon Arus dan Potensial Larutan standar Fe(III) dalam Buffer Asetat dan Fenantrolin

Karakterisasi respon arus dari setiap masing-masing larutan yang terlibat dalam penentuan Fe(III)

dilakukan untuk membuktikan bahwa data voltammogram yang terbentuk memberikan hasil yang memang tepat pada sasaran analit yang diinginkan. Hal ini dilakukan dengan cara menguji setiap larutan yang terlibat agar diperoleh daerah potensial yang khas dan stabil untuk setiap masing-masing larutan. Data voltammogram yang dihasilkan dibandingkan dengan masing-masing campuran, seperti ditunjukkan pada Gambar 2.

Gambar 2 menunjukkan bahwa setiap larutan memiliki respon arus dan potensial. Grafik yang berwarna merah menunjukkan hasil respon untuk larutan fenantrolin. Bila dibandingkan dengan grafik lainnya, fenantrolin tidak memiliki puncak arus. Grafik yang berwarna ungu menunjukkan hasil respon

untuk campuran larutan fenantrolin dan standar Fe(III) yang hasilnya tidak memiliki puncak arus. Grafik berwarna biru menunjukkan data hasil campuran Buffer asetat pH 5-fenantrolin-Fe bila dibandingkan dengan grafik berwarna kuning buffer asetat pH 5-Fe memberikan respon arus Fe yang lebih rendah, adanya fenantrolin (pengompleks) dalam larutan tersebut memberikan respon Fe yang kurang baik, hal ini terjadi karena sebagian Fe membentuk kompleks dengan fenantrolin yang dibuktikan dengan warna larutan sampel menjadi warna (pink) kompleks Fe-fenantrolin, sehingga intensitas arus Fe menjadi berkurang. Respon arus yang paling baik adalah respon arus dengan larutan campuran buffer asetat pH 5 – larutan Fe. Grafik berwarna hitam dan hijau menunjukkan data larutan buffer pH 5. Sehingga dari setiap grafik yang diperoleh dapat dibuktikan bahwa grafik berwarna

Tabel 1. Daerah potensial untuk Fe(III) dengan 10 kali pengulangan

Jenis pelarut	Pengulangan ke -	Daerah Potensial (V)
Fe	1	1,39
	2	1,38
	3	1,40
	4	1,38
	5	1,37
	6	1,37
	7	1,37
	8	1,34
	9	1,36
	10	1,42
Rata-rata	-	1,38
SD	-	0,02
%RSD	-	1,45

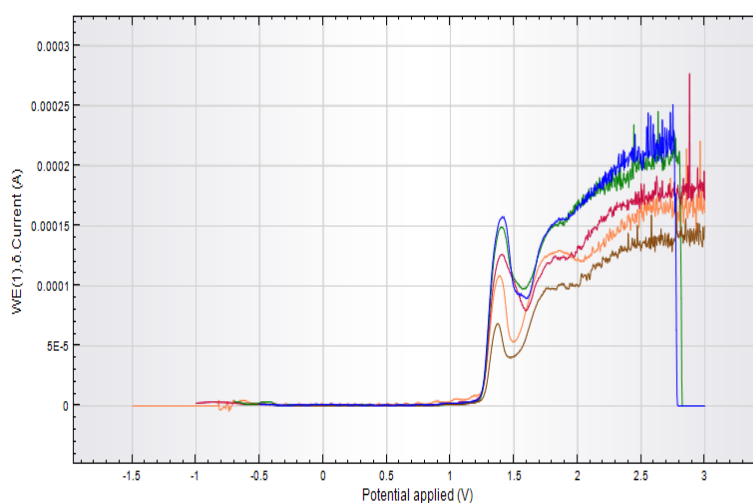
kuning dan biru adalah milik logam Fe(III). Data daerah potensial yang dihasilkan dari masing-masing larutan dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1 merupakan data hasil pengulangan pengujian Fe(III) menggunakan GPE teknik DPV dengan Buffer asetat pH 5 dalam kondisi yang sama dengan presisi nilai Standar Deviasi (SD) dan Relatif Standar Deviasi (RSD).

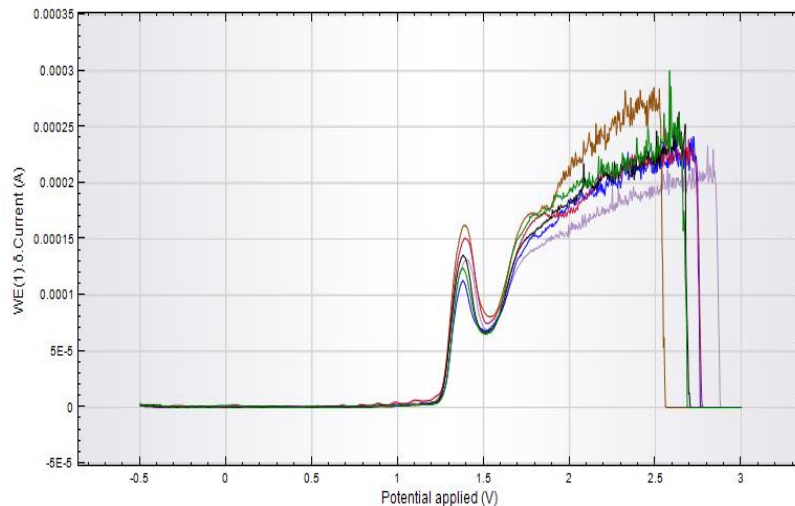
Adapun Tabel 2 memuat data daerah potensial buffer asetat. Dalam keseluruhan grafik dapat disimpulkan yang memiliki respon arus puncak yaitu buffer asetat dan larutan Fe(III) dengan daerah potensialnya yang khas dalam pengukuran kondisi ini. Daerah potensial Fe(III) berada pada $+1,38 \text{ V} \pm 0,02$ dan daerah potensial buffer asetat berada pada $+1,71 \text{ V} \pm 0,03$.

Tabel 2. Daerah potensial untuk buffer asetat dengan 10 kali pengulangan

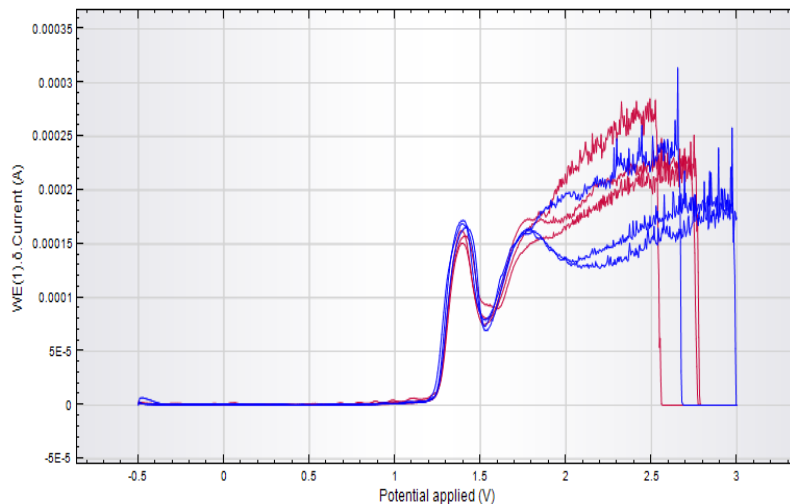
Jenis pelarut	Pengulangan ke -	Daerah Potensial (V)
Buffer asetat	1	1,69
	2	1,69
	3	1,75
	4	1,73
	5	1,69
	6	1,75
	7	1,69
	8	1,69
	9	1,65
	10	1,73
Rata-rata	-	1,71
SD	-	0,03
%RSD	-	1,75



Gambar 3. Pengukuran Fe 7 ppm dengan nilai potensial deposisi -0,1V (coklat); -0,5V (biru); -0,7V (hijau); -1,0V (merah) dan -1,5V (orange) menggunakan elektrode grafit pensil secara voltametri differensial pulsa (DPV). Kondisi pengukuran: seperti pada Gambar 1.



Gambar 4. Pengukuran Fe 7 ppm dengan nilai waktu deposisi potensial 10s (biru); 50s (hijau); 70s (hitam); 90s (coklat); 130s (merah) dan 150s (ungu) menggunakan elektrode grafit pensil secara voltametri differensial pulsa (DPV). Kondisi pengukuran: seperti pada Gambar 1.



Gambar 5. Perbandingan voltammogram arus puncak Fe 7 ppm dengan menggunakan tehnik tanpa potensial deposisi (biru) dan dengan deposisi (merah). Kondisi pengukuran: seperti pada Gambar 1.

Penentuan Potensial Deposisi Optimum dan Waktu Deposisi Optimum

Potensial deposisi yang terjadi dipermukaan elektrode grafit pensil adalah potensial yang mereduksi ion Fe (III) menjadi Fe (II) atau Fe. Hasil potensial deposisi dan waktu deposisi optimum akan digunakan pada pengukuran variasi konsentrasi yang diukur. Pengaruh potensial deposisi dan waktu deposisi optimum ini dilakukan dengan cara membandingkan hasil voltammogram puncak arus yang diperoleh pada konsentrasi larutan yang tetap sama yang divariasikan. Hasil pengukuran yang diperoleh untuk potensial deposisi optimum dilihat pada Gambar 3 sedangkan hasil pengukuran yang diperoleh untuk waktu deposisi optimum dilihat pada Gambar 4.

Dari Gambar 3 dan 4 dapat dilihat bahwa potensial deposisi optimum berada pada nilai -0,5V

dan waktu deposisi optimum berada pada waktu 90 detik, hal ini dibuktikan dengan diperolehnya kurva puncak arus yang paling tinggi. Potensial deposisi dan waktu deposisi optimum yang diperoleh ini menunjukkan bahwa pada kondisi tersebut ion Fe (III) dapat tereduksi secara maksimal menjadi ion Fe bila telah melewati kondisi optimumnya maka puncak arus kromatogram akan kembali menurun karena dipermukaan elektroda akan terjadi reduksi ion H^+ menjadi H_2 (karundeng dkk, 2013) sehingga diperoleh hasil potensial deposisi dan waktu deposisi optimum sebesar -0,5V dengan waktu 90 detik.

Perbandingan hasil puncak arus voltammogram dengan deposisi dan tanpa deposisi

Perbandingan hasil puncak voltammogram deposisi dengan arus puncak yang tanpa deposisidilakukan untuk mengetahui sejauh mana

perbedaan hasil yang diperoleh dari kedua metode yang dilakukan. Hasil tersebut dilakukan dengan mengukur puncak arus dengan konsentrasi larutan analit yang tetap menggunakan potensial deposisi optimum dan waktu deposisi optimum yang dibandingkan hasilnya dengan pengukuran larutan analit yang sama namun tanpa penggunaan deposisi. Hasil pengukuran yang diperoleh dapat dilihat dalam Gambar 5.

Adapun nilai data dari voltammogram diatas dari 3 kali pengulangan pengukuran Fe dengan menggunakan deposisi dan tanpa deposisi terlampir dalam Tabel 3.

Tabel 3. Perbandingan nilai arus pengukuran Fe dengan menggunakan potensial deposisi dan tanpa menggunakan potensial deposisi.

Jenis	Pengulangan ke-	Puncak arus dengan deposisi (i/mA)	Puncak arus tanpa deposisi (i / mA)
Fe	1	0,1202	0,1244
	2	0,1133	0,1268
	3	0,1079	0,1226
Rata-rata	-	0,1138	0,1246
SD	-	0,0062	0,0021
%RSD	-	5,45	1,68

Dari Gambar 5 dan data Tabel 3 menunjukkan bahwa hasil puncak arus Fe konsentrasi 7 ppm yang tertinggi diperoleh dari voltammogram pengukuran Fe yang tanpa deposisi dengan hasilnya 0,1246 mA dengan standar deviasi yang diperoleh 0,0021 hasil

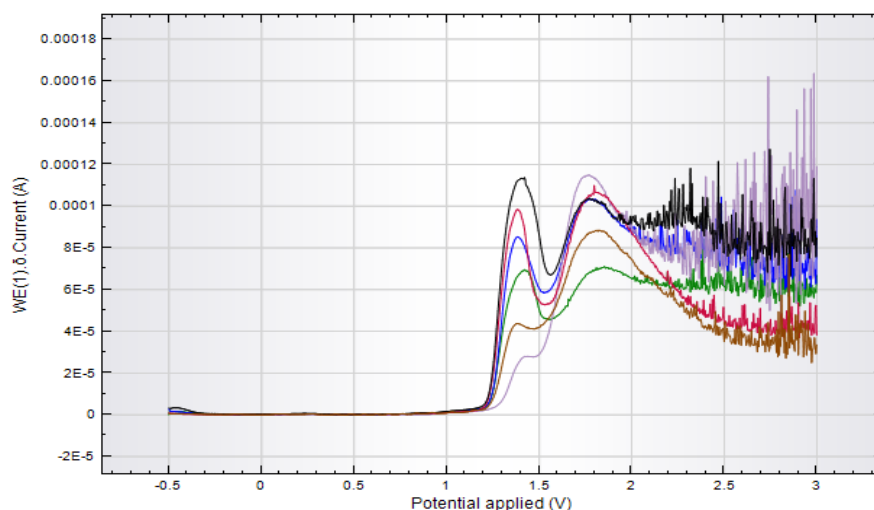
yang diperoleh dari voltammogram tersebut menunjukkan tidak jauh berbeda dengan hasilnya bila dibandingkan dengan puncak arus dengan deposisi, karena memiliki voltammogram yang beririsan satu dengan lainnya. Maka dapat disimpulkan bahwa pengukuran Fe yang paling optimum adalah dengan menggunakan pengukuran Fe tanpa deposisi. Langkah setelah menentukan bahwa data nilai pengukuran tanpa deposisi memiliki nilai yang lebih tinggi maka dilakukan variasi konsentrasi Fe tanpa deposisi dengan masing-masing pengulangan sebanyak 3 kali pengukuran.

Pembuatan Kurva Baku penentuan Fe(III)

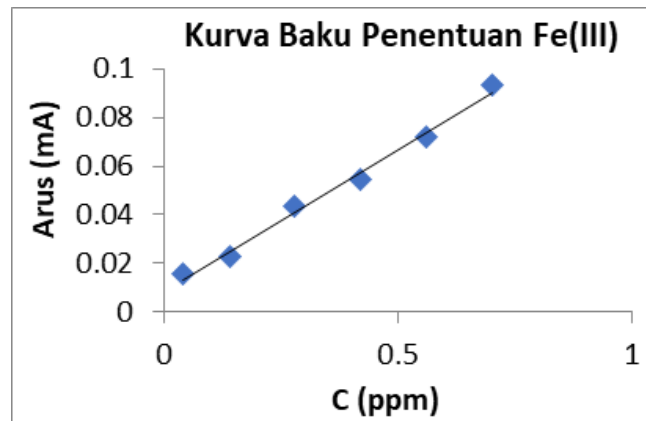
Kurva baku diperlukan untuk membuktikan lebih lanjut daerah potensial yang dimiliki Fe dengan hubungan kenaikan arus secara bertahap seiring bertambahnya konsentrasi. Kurva baku yang dilakukan berada pada daerah konsentrasi 0,04 ppm – 0,7 ppm. Hasil voltammogram ditunjukkan pada Gambar 6.

Gambar 6 menunjukkan bahwa, dengan semakin tingginya konsentrasi maka respon arus yang dihasilkan akan semakin tinggi pula hal ini berkaitan dengan konsentrasi berbanding lurus dengan arus yang dihasilkan (irdhawati dkk, 2017). Berikut hasil dari rerata arus yang diplotkan dari masing-masing variasi konsentrasi, ditunjukkan pada Gambar 7.

Nilai arus yang dihasilkan dari masing-masing konsentrasi larutan dalam kurva baku maka akan membentuk persamaan garis $y = 0,1166x + 0,0087$ dengan koefisien regresi linieritas (R^2) sebesar 0,9924. Pada penggunaan instrumen nilai limit deteksi (LoD) dan kuantifikasi (LoQ) dapat ditentukan dengan



Gambar 6. Voltammogram data pengukuran Fe(III) dari variasi konsentrasi 0,04 ppm (ungu), 0,14 ppm (coklat), 0,28 ppm (hijau), 0,42 ppm (biru), 0,56 ppm (merah) dan 0,70 ppm (hitam). Kondisi pengukuran: seperti pada Gambar 1.



Gambar 7. Kurva baku pengukuran Fe(III) dengan variasi konsentrasi Fe 0,04 ppm, 0,16 ppm; 0,32 ppm; 0,48 ppm; 0,64 dan 0,7 ppm menggunakan elektrode grafit pensil secara voltametri differensial pulsa (DPV). Kondisi pengukuran: seperti pada Gambar 1.

mengukur respon blanko beberapa kali (7 kali pengukuran/analisis) untuk selanjutnya ditentukan simpangan baku respon blanko. Nilai limit deteksi dan kuantisasi dapat ditentukan dengan persamaan $LoD = A+3SD$ dan $LoQ = A+10SD$ (Kantasubrata 2010). Batas deteksi yang diperoleh dalam pengukuran ini sebesar 0,061 ppm ($1,09 \times 10^{-6}$ M) dan batas kuantitasi sebesar 0,185 ppm ($3,31 \times 10^{-6}$ M). Perbandingan penentuan Fe(III) secara voltametri menggunakan elektrode berbasis grafit dalam penelitian ini dengan metode lainnya dalam beberapa referensi ditunjukkan dalam Tabel 4.

Tabel 4. Perbandingan Penentuan Fe(III) secara Voltametri tanpa modifikasi atau pembentukan senyawa kompleks

Elektrode	Teknik	Batas deteksi (M)	Ket.
GPE	DPV	$1,1 \times 10^{-6}$	paper ini
EPPG	SWP	$2,0 \times 10^{-6}$	Lu & Compton, 2013
DPE	DPASV	$1,0 \times 10^{-13}$	Stefan <i>et al</i> , 2003
Gold microwire	CSV	$1,0 \times 10^{-8}$	Gun <i>et al</i> , 2006
GCE	CSV	$7,7 \times 10^{-9}$	Bobrowski <i>et al</i> , 2005
GCE	SWADS V	$1,8 \times 10^{-9}$	Segura <i>et al</i> , 2008
Rotating GCE	CSV	$1,0 \times 10^{-5}$	Ugo <i>et al</i> , 2001

Ket: DPV= Differensial pulse voltammetry, SWP= Square wave voltammetry, DPASV= Differential pulse anodic stripping voltammetry, CSV= cathodic stripping voltammetry, SWADSV= Square wave adsorptive stripping voltammetry, GPE= Graphite pencil electrode, EPPG= Edge Plane Pyrolytic Electrode, DPE= Diamond paste electrode, GCE= Glassy carbon electrode.

Penentuan Fe dengan metode yang digunakan dalam penelitian ini memiliki nilai limit deteksi yang cukup rendah dibandingkan dengan penentuan Fe menggunakan metode lainnya dalam referensi pada tabel 4 sehingga metode pengukuran ini dapat digunakan sebagai alternatif untuk metode praktikum voltametri maupun untuk penentuan rutin Fe dalam sampel air

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian menunjukkan penggunaan elektrode kerja grafit pensil dapat digunakan untuk pengukuran logam Fe(III) dalam larutan standar SRM-NIST yang dibuktikan dengan kondisi pengukuran menggunakan elektrode pembanding Ag/AgCl. Hasil penelitian memberikan puncak respon arus berulang pada potensial $+1,38 \text{ V} \pm 0,02$ dan kenaikan arus bertahap seiring dengan semakin tingginya konsentrasi larutan Fe(III) standar. Nilai batas deteksi pada penelitian ini sebesar 0,061 ppm ($1,09 \times 10^{-6}$ M) dan batas kuantitasi sebesar 0,185 ppm ($3,31 \times 10^{-6}$ M) sehingga metode ini dapat diaplikasikan untuk penentuan rutin Fe dalam sampel air ataupun sebagai alternatif untuk metode praktikum voltametri.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terimakasih kepada Universitas padjajaran yang telah memberikan kesempatan dan dana penelitian riset tenaga tendik UNPAD (RTKU) dengan no kontrak 2591/UN6.3.1/LT/2018 sehingga dapat menghasilkan suatu penelitian yang dapat dijadikan sebagai pengembangan kegiatan pendidikan dan penelitian.

DAFTAR PUSTAKA

Bobrowski, A., Nowak, K. & Zarębski, J. (2005). Application of a bismuth film electrode to the voltammetric determination of trace iron using a Fe(III)-TEA- BrO_3^- catalytic system.

- Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 382(7): 1691-1697.
- Bow, Y., Hairul & Hajar, I. (2015). Penentuan logam berat secara anodik stripping voltammetry menggunakan elektrode grafit pensil. *Prosiding Seminar Nasional Forum In Reaserch Science and Thechnology (FIRST)*. Politeknik Negri Sriwijaya. Palembang, 27 Oktober 2015.
- Cuculic, V., Pazeta, I. & Branica, M. (2005). Voltammetric determination of stability constants of iron (III)-glycine complex in water solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 583: 140-147.
- Dağcı, K. & Alanyahoğlu, M. (2013). Electrochemical preparation of polymeric films of pyronin Y and its electrocatalytic properties for amperometric detection of nitrite. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 711: 17-24.
- Damron, B.L. & Eldred, A.R. (2002). Tolerance of white leghorn hens to iron in drinking water. *Journal of Applied Poultry Research*. 11(4): 406-409.
- David, I.G., Popa, D.E. & Buleandra, M. (2017). Pencil graphite electrodes: a versatile tool in electroanalysis. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*. 2017: 1905968.
- Gun, J., Salaün, P. & van den Berg, C.M. (2006). Advantages of using a mercury coated, micro-wire, electrode in adsorptive cathodic stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*. 571(1): 86-92.
- Hartati, Y.W. (2018). *Elektroanalisis Kimia*. Bitread. Bandung.
- Hartati, Y.W., Wyantuti, S., Firdaus, M.L., Auliany, N., Surbakti, R. & Gaffar, S. (2016). A rapid and sensitive diagnosis of typhoid fever based on nested PCR-voltammetric DNA biosensor using flagellin gene fragment. *Indonesian Journal of Chemistry*. 16(1): 87-91.
- Harvey, D. (2000). *Modern Analytical Chemistry*. McGraw-Hill Companies. New York.
- Irdhawati., Suyanto, H. & Andani, P.Y. (2017). Penggunaan pasta karbon termodifikasi zeolit untuk analisis logam Cu secara voltammetri pelucutan anodik. *Alchemy*. 13(1): 1-16.
- Shen, X.H., Jiang, C.Y., Huang, Y., Liu, Z.P. & Liu, S.J. (2005). Functional identification of novel genes involved in the glutathione-independent gentisate pathway in *Corynebacterium glutamicum*. *Applied Environmental and Microbiology*. 71(7): 3442-3452.
- Karundeng, M., Hartati, Y.W. & Tjokonegoro, R. (2013). Optimasi penentuan kadmium (II) secara voltammetri diferensial pulsa menggunakan elektrode grafit pensil. *Prosiding Seminar Nasional Sains dan Teknologi Nuklir*. PTNBR – BATAN Bandung.
- Kawde, A.N., Baig, N. & Sajid, M. (2016). Graphite pencil electrodes as electrochemical sensors for environmental analysis: a review of features, developments, and applications. *RSC Advances*. 6(94): 91325-91340.
- Masawat, P., Liawruangrath, S., Vaneesorn, Y. & Liawruangrath, B. (2002). Design and fabrication of a low-cost flow-through cell for the determination of acetaminophen in pharmaceutical formulations by flow injection cyclic voltammetry. *Talanta*. 58(6): 1221-1234.
- Merli, D., Profumo, A. & Dossi, C. (2012). An analytical method for Fe (II) and Fe (III) determination in pharmaceutical grade iron sucrose complex and sodium ferric gluconate complex. *Journal of Pharmaceutical Analysis*. 2(6): 450-453.
- Lu, M. & Compton, R.G., 2013. Voltammetric determination of iron (III) in water. *Electroanalysis*. 25(5): 1123-1129.
- Najih, A & Setiarso, P. (2016). Analisis logam Fe(II) dalam sampel air sungai X dengan elektrode pasta karbon termodifikasi zeolit secara cyclic stripping voltammetry standar adisi. Dalam *Prosiding Seminar Nasional Kimiadan Pembelajarannya*. Surabaya, 17 September 2016.
- Nezhadali, A., Mehri, L. & Shadmehri, R. (2012). Determination of benzimidazole in biological model samples using electropolymerized-molecularly imprinted polypyrrole modified pencil graphite sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 171: 1125-1131.
- Stefan, R.I., Bairu, S.G. & van Staden, J.F. (2003). Determination of Fe (III) using diamond paste based electrodes. *Instrumentation Science & Technology*. 31(4): 411-416.
- Sari, R.M.C., Setiawati, T.A & Hartati, Y.W. (2017). Karakterisasi elektrode kerja grafit pensil 0,5mm dari berbagai tipe dan merek di jatinangor terhadap larutan kalium ferrisianida. *Prosiding Konferensi dan Seminar Nasional Jabatan Fungsional*. Bandung. UNPAD
- Segura, R., Toral, M.I. & Arancibia, V. (2008). Determination of iron in water samples by adsorptive stripping voltammetry with a bismuth film electrode in the presence of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol. *Talanta*. 75(4): 973-977.
- Ugo, P., Moretto, L.M., Rudello, D., Birriel, E. & Chevalet, J. (2001). Trace iron determination by cyclic and multiple square-wave voltammetry at nafion coated electrodes. application to pore-water analysis. *Electroanalysis*. 13(8-9): 661-668.
- Vishnu, N. & Kumar, A.S. (2015). A preanodized 6B-pencil graphite as an efficient electrochemical sensor for mono-phenolic preservatives (phenol and meta-cresol) in insulin formulations. *Analytical Methods*. 7(5): 1943-1950.
- Kantasubrata, J. (2010). Diktat validasi metode. Pusat Penelitian Kimia LIPI. Bandung.