

## Preparasi Elektrode Glassy Karbon-AuNP Dan Aplikasinya untuk Penentuan Cr(III) Secara Voltametri dengan Pengaruh Cd(II), Cu(II), Zn(II), Dan Cr(VI)

Santhy Wyantuti\*, Riana Adisti Fadhillah, Diana Rakhmawaty Eddy, Yeni Wahyuni Hartati

Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Padjadjaran, Jln. Raya Bandung-Sumedang km. 21 Jatinangor, Sumedang, Jawa Barat, 45363, Indonesia

\*Penulis korespondensi: [santhy.wyantuti@unpad.ac.id](mailto:santhy.wyantuti@unpad.ac.id)

DOI: <https://doi.org/10.24198/cna.v5.n2.14608>

**Abstrak:** Kromium di alam berada dalam bentuk Cr(III) yang bersifat esensial dan Cr(VI) yang bersifat racun. Untuk itu diperlukan suatu metode yang sensitif dan efektif untuk menganalisis Cr(III). Metode voltametri merupakan metode yang menjanjikan, karena dapat menggunakan elektrode kerja yang bisa secara luas dimodifikasi. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengaruh ion logam Cd(II), Zn(II), Cu(II) dan Cr(VI) serta mengetahui akurasi, limit deteksi, dan presisi dari penentuan Cr(III) secara voltametri pulsa differensial menggunakan elektrode glassy karbon nanopartikel emas. Prosedur yang dilakukan adalah pembuatan larutan-larutan, pembuatan koloid nanopartikel emas, modifikasi elektrode glassy karbon, pengaruh ion logam Cd(II), Zn(II), Cu(II), dan Cr(VI) serta analisis Cr(III) dalam limbah tekstil secara voltametri menggunakan elektrode glassy karbon nanopartikel emas. Dari penelitian ini didapatkan hasil modulasi amplitudo optimum 0,05 V, limit deteksi 4,6889 ppm, presisi pengukuran sebesar 98,19%, akurasi sebesar 96,17%. Adanya ion logam lain dapat mengganggu puncak arus Cr(III).

**Kata kunci:** kromium(III), voltametri pulsa differensial, elektrode glassy karbon, AuNP, pengaruh ion logam lain

**Abstract:** Chromium present in nature as Cr(III), an essential mineral, and Cr(VI), which has toxic property. Therefore a sensitive and effective method is required to determine Cr(III). Voltammetry method is one of the promising methods, since it use working electrode, which can be widely modified. The present study was performed to investigate the effect of Cd(II), Zn(II), Cu(II) and Cr(VI) metal ions on the determination of Cr(III) with differential pulse voltammetry using gold nanoparticle glassy carbon electrode. Furthermore, this study also directed to determine accuracy, limit of detection, and precision of the method. The experiment was started with preparation of solutions, preparation of gold nanoparticle colloid, modification of glassy carbon electrode, determination of the effect of Cd(II), Zn(II), Cu(II) and Cr(VI) metal ions on the assay and determination of Cr(III) in textile waste with voltammetry method using gold nanoparticle glassy carbon electrode. The results of the present study indicate that optimum amplitude was observed at 0.05 V with value of limit of detection, precision and accuracy value for the method are 4.6889 ppm, 98.19% and 96.17%, respectively. The presence of other metal ion can interfere the peak of Cr(III) current.

**Keywords:** chromium (III), differential pulse voltammetry, glassy carbon electrode, gold nanoparticle, effect of other metal ions

### PENDAHULUAN

Kromium adalah sebuah unsur kimia dalam tabel periodik yang memiliki lambang Cr dan nomor atom 24. Kromium juga merupakan salah satu logam berat dari golongan transisi blok d yang banyak digunakan dalam berbagai industri di belahan dunia. Kromium trivalen (Cr(III) atau Cr<sup>3+</sup>) apabila masuk ke dalam tubuh manusia melebihi batas yang ditentukan maka akan menyebabkan kerusakan pada sistem pencernaan serta pada sistem pernapasan (Saha *et al.* 2012; Ly & Kim 2009).

Seiring perkembangan industri yang semakin pesat menyebabkan semakin bertambah pula limbah yang dihasilkan industri tersebut dan menyebabkan bertambahnya jumlah logam berat dan beracun di

lingkungan. Beberapa unsur logam berat, diantaranya arsen, timbal, merkuri, kadmium, tembaga, dan kromium termasuk ke dalam bahan berbahaya dan beracun (B3). Pada limbah tidak hanya mengandung Cr(III) saja namun sering ditemukan ion logam lain seperti Cd(II), Cu(II), Zn(II), dan Cr(VI), oleh karena itu diperlukan suatu metode yang dapat menganalisis Cr(III) dengan adanya pengaruh ion logam lain. Dilihat dari harga potensial standarnya Cr(VI), Cu(II), Cd(II), dan Zn(II) memiliki nilai yang tidak jauh berbeda dengan Cr(III). Harga potensial Cr(VI), Cu(II), Cd(II), dan Zn(II) sebesar Cr(VI) +1,33 V, Cr(III) sebesar -0,74 V, Cu(II) sebesar +0,34 V, Cd(II) sebesar -0,40 V dan Zn(II) -0,76 V. Sifat elektrokimia dan ukuran ion yang mirip dari suatu

ion logam dengan ion logam lainnya dapat mengganggu pengukuran ion logam tersebut (Poi See *et al.* 2011). Banyak metode sensitif yang telah digunakan untuk penentuan kromium seperti AAS (LD = 0,13 µg/L) (Kiran *et al.* 2008), ICP-MS (LD = 0,81 µg/L), kromatografi (LD = 0,18 µg/L). Namun ketiga metode ini hanya dapat menghasilkan informasi mengenai konsentrasi kromium total (Liu *et al.* 2008). Oleh karena itu, metode elektrokimia telah diterapkan untuk penentuan Cr(VI) dengan memodifikasi elektrode *glassy carbon* dengan AuNP (Wyantuti dkk. 2017).

Analisis kromium dengan menggunakan metode elektrokimia terus mengalami perkembangan seiring meningkatnya jenis kebutuhan pengukuran (Saha *et al.* 2012; Hong *et al.* 2012; Jin *et al.* 2014). Perkembangan ini menghasilkan berbagai modifikasi pada elektrode kerja, salah satunya adalah elektrode berbasis karbon, yang kemudian dapat diaplikasikan untuk keperluan analisis (Bui *et al.* 2012; Dai & Compton 2006). Kinerja dari metode voltametri sangat dipengaruhi oleh material elektrode kerja. Elektrode berbasis karbon sekarang ini sangat berkembang dalam bidang elektroanalisis karena memiliki beberapa keunggulan, yaitu rentang potensial yang luas, arus latar rendah, inert, dan cocok digunakan untuk bermacam-macam sensor (Wang 2000). Sehingga elektrode yang digunakan dalam penelitian ini adalah salah satu elektrode berbasis karbon yaitu elektrode *glassy carbon*. Namun, elektrode *glassy carbon* tidak sensitif terhadap kromium(III), oleh karena itu diperlukan suatu perlakuan awal pada permukaannya, salah satunya dengan memodifikasi permukaan elektrode dengan suatu material tertentu agar sensitif terhadap kromium(III). Salah satu alternatif memodifikasi elektrode kerja adalah dengan menggunakan nanopartikel emas (AuNP) (Wyantuti dkk. 2017). Perkembangan dalam penggunaan material berukuran nano membuat terobosan pada analisis menggunakan teknik elektrokimia, salah satunya elektrode berbasis nanotube, telah menunjukkan adanya peningkatan sensitivitas yang tinggi (Bui *et al.* 2012; Dai & Compton 2006). Hal tersebut merupakan dasar dibuatnya elektrode jenis lain yang berbasis AuNP, mengingat selama ini kedua elektrode tersebut berkompetisi untuk digunakan dalam analisis elektrokimia. Keuntungan lain dari AuNP dibanding karbon nanotube adalah cara pembuatannya yang lebih sederhana (Li *et al.* 2010). Modifikasi permukaan elektrode *glassy carbon* dengan AuNP memberikan keuntungan dalam bidang sensor karena dapat membantu transfer elektron lebih baik antara permukaan elektrode *glassy carbon* dengan kromium(III).

## BAHAN DAN METODE

### Bahan

Akuabides (PT. IPHA), amonium hidroksida (Merck), asam asetat (Merck), etanol (redest), kalium

klorida (P.A), kalium dikromat, natrium sitrat (Merck), natrium asetat, natrium borohidrat (Aldrich), propanol, asam kloroaurat, cadmium(II) (Merck), tembaga(II) (Merck), seng(II) (Merck), kromium trioksida anhidrat, dan asam klorida 37% (Merck). Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah elektrode *glassy carbon* (EDAQ), potensiostat (Metrohm® *µAutolab type III*) 757 VA, *magnetic stirrer*, pipet mikro 20-100 µL (Ependorf), spektroskopi UV-Vis (Thermo scientific) dan ultrasonic.

### Metode

#### Pembuatan AuNP

Larutan asam kloroaurat 1,0 mM dipipet sebanyak 15 mL kemudian ditambahkan 5 mL akuabides dan diaduk diatas *magnetic stirrer* selama 5 menit. Kemudian ditambahkan larutan natrium sitrat 0,1 M sebanyak 0,5 mL dan kembali diaduk di atas *magnetic stirrer* selama 5 menit. Kemudian ditambahkan larutan natrium borohidrat 0,1 M setiap 50 µL sambil diaduk diatas *magnetic stirrer* hingga terjadi perubahan warna larutan menjadi ungu, selanjutnya larutan natrium borohidrat ditambahkan setiap 10 µL hingga koloid AuNP telah terbentuk yang ditandai dengan warna koloid berwarna merah bening. Setelah itu dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Panjang gelombang maksimum AuNP berada pada  $\lambda = 519$  nm.

#### Modifikasi Elektrode *Glassy Carbon* dengan AuNP

Permukaan elektrode *glassy carbon* yang telah dibersihkan dicelupkan ke dalam larutan ammonium hidroksida, kemudian diradiasi dibawah sumber UV dengan  $\lambda = 254$  nm selama 6 jam, lalu elektrode diangkat dibilas dengan akuabides dan dikeringkan, selanjutnya dicelupkan pada koloid AuNP selama 24 jam. Setelah itu dikarakterisasi menggunakan SEM-EDS.

#### Pengukuran Voltametri Menggunakan Elektrode Modifikasi

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

#### Penentuan Sinyal Cr(III) terhadap Ion Logam Cr(VI), Cd(II), Cu(II), dan Zn(II)

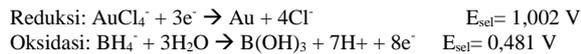
Sebanyak 3 mL larutan Cr(III) 30 ppm, buffer asetat 0,50 M pH 5,0 dan Cr(VI) 30 ppm dimasukkan dalam sel voltammetry, dilakukan pada waktu dan potensial pretreatment pada kondisi optimum. Potensial deposisi diatur pada -1,50 V dengan waktu deposisi 90 detik dengan *scan rate* 0,05 V/s dan modulasi amplitudo 0,05 V dengan rentang potensial sinyal reduksi dilakukan pada rentang potensial -1,50

V sampai 1,50 V. Prosedur yang sama dilakukan untuk penambahan Cd(II), Cu(II), dan Zn(II).

## HASIL DAN PEMBAHASAN

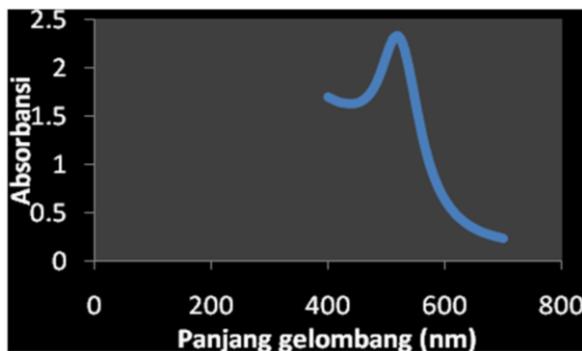
### Koloid AuNP

Agar dihasilkan ukuran AuNP yang memiliki ukuran kurang dari 20 nm, maka ditambahkan suatu pereduksi yang lebih kuat yaitu NaBH<sub>4</sub>, penambahan larutan NaBH<sub>4</sub> dihentikan ketika larutan sudah menunjukkan pengukuran panjang gelombang 519 nm pada spektroskopi UV-Vis. Koloid AuNP yang terbentuk berwarna merah seperti pada Gambar 1.



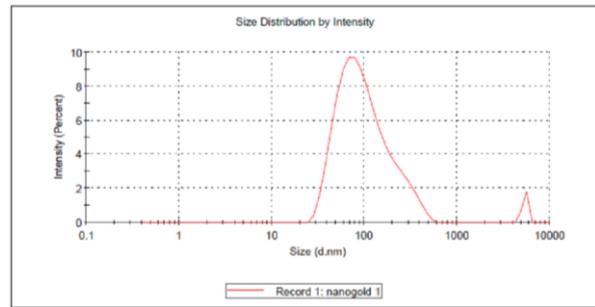
Gambar 1. Koloid AuNP

Koloid AuNP (Gambar 1) dikarakterisasi mula-mula dengan menggunakan spektrofotometer UV-Visible dengan rentang panjang gelombang adalah 500-550 nm dan larutan blanko yang dipakai adalah akuades. Spektra serapan yang diberikan oleh AuNP diamati setiap harinya selama seminggu untuk melihat pergeseran puncak panjang gelombang maksimumnya (Gambar 2). Gambar 2 memperlihatkan hasil bahwa absorbansi terbesar yaitu 2,334 diberikan panjang gelombang 519 nm.



Gambar 2. Kurva Karakterisasi AuNP menggunakan UV-VIS

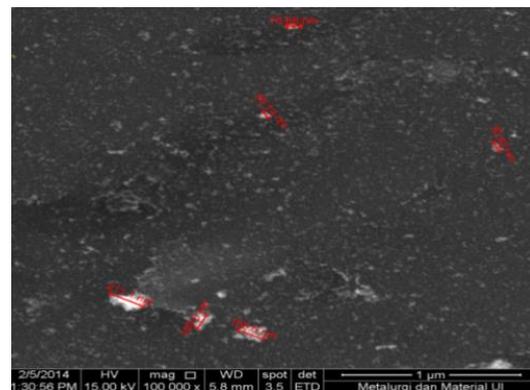
AuNP juga dikarakterisasi menggunakan instrumen *Particle Size Analyzer* (PSA). Dari data PSA (grafik), diketahui bahwa dihasilkan diameter ukuran partikel 87,97 nm, dengan presentase sebesar 97,5% (Gambar 3).



Gambar 3. Hasil karakterisasi larutan AuNP menggunakan PSA

### Modifikasi Elektrode *Glassy Carbon* dengan AuNP

Elektrode *glassy* karbon yang telah dimodifikasi selanjutnya dikarakterisasi dengan menggunakan *Scanning Electron Microscope* SEM-EDS yang dapat memberikan informasi mengenai ukuran AuNP yang menempel pada permukaan GCE. Selain itu juga, SEM-EDS dapat menginformasikan kadar AuNP yang menempel pada permukaan GCE yaitu 12,33% Gambar 4. menunjukkan ukuran AuNP yang menempel pada elektrode *glassy* karbon. Dimana ukuran AuNP yang terbesar yaitu 211,10 nm dan ukuran terkecil yaitu 50,14 nm.



Gambar 4. Hasil karakterisasi permukaan GCE yang dimodifikasi AuNP menggunakan SEM-EDS

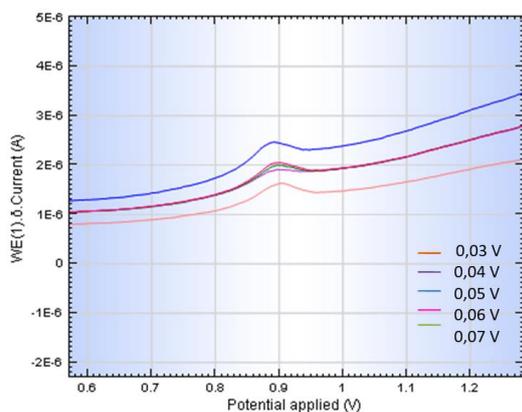
### Respon Arus Puncak Cr(III) Menggunakan Elektrode Modifikasi

Pemilihan modulasi amplitudo dan kecepatan *scan* berdampak pada sensitivitas pengukuran dan resolusi (pemisahan). Ketinggian arus puncak secara langsung sebanding dengan konsentrasi yang berhubungan dengan persamaan Cottrel termodifikasi, yaitu:

$$i_p = \frac{nFAD^{1/2}C}{\sqrt{\pi t_m}} \left( \frac{1-\sigma}{1+\sigma} \right)$$

dengan  $\sigma = e^{nFAE/2RT}$ ,  $\Delta E$  = modulasi amplitudo,  $t_m$  = waktu setelah aplikasi pulsa, dan  $\pi = 3,14$  (Wang 2000)

Pada Gambar 5 tampak bahwa dengan naiknya modulasi amplitudo memberikan kenaikan pada puncak arus. Namun pada modulasi amplitudo 0,06 V dan 0,07 V puncak arus mengalami penurunan. Menurut Wang (2000), sensitivitas terbaik didapatkan pada amplitudo modulasi terbesar, tetapi resolusi (pemisahan) dan puncak sempit dapat ditingkatkan dengan menggunakan amplitudo kecil.

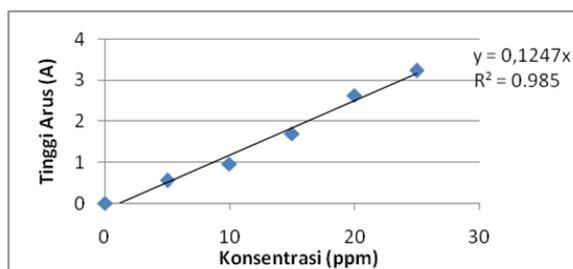


**Gambar 5.** Pengaruh modulasi amplitudo (konsentrasi Cr(III) 10 ppm, waktu deposisi 90 detik, potensial -1,5 V)

#### Aplikasi sebagai sensor Cr(III)

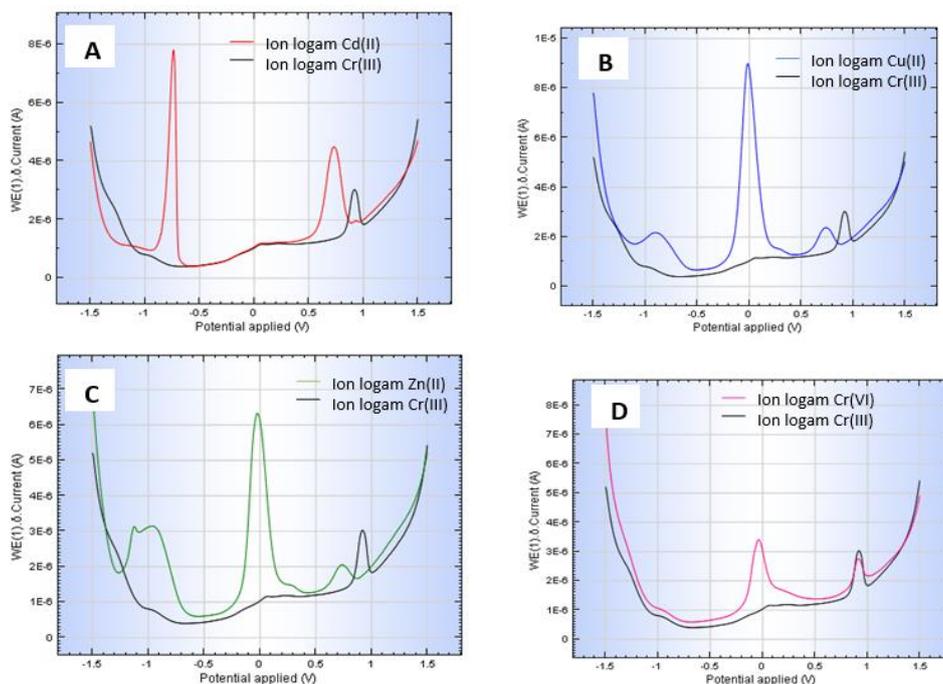
Kondisi optimum analisis pada penelitian ini adalah 4 mL Cr(III) ditambah 4 mL larutan buffer asetat pH 5,0 dengan variasi konsentrasi 5, 10, 15, 20, dan 25 ppm dikarakterisasi secara elektrokimia

menggunakan teknik DPV dengan rentang potensial -1,50 V sampai +1,50 V terhadap Ag/AgCl sebagai elektrode pembanding dengan potensial deposisi -1,50 V, waktu deposisi 90 detik, scan rate 0,05 V/s dan modulasi amplitudo 0,05 V.



**Gambar 6.** 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 6 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. Di bawah 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).



**Gambar 7.** Voltammogram Respon Puncak Arus Cr(III) dengan Penambahan Ion logam Lain (A) Cr(III) + Cd(II); (B) Cr(III) + Cu(II); (C) Cr(III) + Zn(II); dan (D) Cr(III) + Cr(VI). Kondisi: buffer asetat pH 5,0; konsentrasi Cr(III) dan ion logam lain 10 ppm dilakukan secara berurut

### Respon Arus Puncak Cr(III) terhadap Penambahan Ion Logam Lain

Hasil pengukuran menunjukkan bahwa adanya ion logam Cd(II), Cu(II), Zn(II), dan Cr(VI) mengganggu pengukuran arus Cr(III). Ion logam Cd(II) dan Zn(II) memiliki potensial reduksi yang berdekatan dengan logam Cr(III). Pada saat pengukuran arus terhadap larutan Cr(III) yang di dalamnya terdapat ion logam pengganggu maka pada tahap akumulasi ion logam pengganggu akan ikut menempel pada permukaan elektroda sehingga jumlah ion Cr(III) pada permukaan elektroda menjadi berkurang dan ketika pada tahap deposisi diberikan potensial sebesar -1,50 V, maka ion logam lain juga akan ikut tereduksi karena potensial reduksinya lebih positif daripada harga potensial deposisi yang diberikan. Hasil pengaruh ion logam lain dengan ion Cr(III) ditunjukkan pada Gambar 7.

Keberadaan ion logam lain yang ditambahkan menyebabkan pergeseran, pelebaran, dan perubahan arus puncak pada ion Cr(III) hal ini dikarenakan sifat keelektrokimia yang mirip.

### KESIMPULAN

Adanya penambahan ion logam Cd(II), Cr(VI), Cu(II), dan Zn(II) pada penentuan Cr(III), menyebabkan puncak Cr(III) mengalami penurunan puncak dan pergeseran puncak ke potensial yang lebih negatif sehingga mengganggu puncak arus dari Cr(III) yang dihasilkan.

Elektrode *glassy* karbon yang dimodifikasi AuNP untuk penentuan Cr(III) secara voltametri pulsa differensial menghasilkan modulasi amplitudo optimum 0,05V dengan limit deteksi sebesar 4,6889 ppm, presisi pengukuran 98,19%, dan akurasi sebesar 96,17%.

### DAFTAR PUSTAKA

Bui, M. N., Li, C.A., Han, K.N., Pham, X. & Seong, G.H. (2012). Simultaneous detection of ultratrace lead and copper with gold nanoparticles patterned on carbon nanotube thin film. *Analyst*. 137: 1888–1894.

Dai, X. & Compton, R.G. (2006). Direct electrodeposition of gold nanoparticles onto indium tin oxide film coated glass: Application

to the detection of arsenic(III). *Analytical Sciences*. 22: 567–570.

- Hong, J., Wang, W., Huang, K., Yang, W.-Y., Zhao, Y.-X. & Xiao, B.-L. (2012). A highly efficient nano-cluster artificial peroxidase and its direct electrochemistry on a nano complex modified glassy carbon electrode, *Analytical Sciences*. 28: 711–716.
- Jin, W., Wu, G. & Chen, A. (2014). Sensitive and selective electrochemical detection of chromium (VI) based on gold nanoparticle-decorated titania nanotube arrays. *Analyst*. 139: 235–241.
- Kiran, K., Kumar, K.S., Prasad, B., Suvadhan, K., Lekkala, R.B. & Janardhanam, K. (2008). Speciation determination of chromium(III) and (VI) using preconcentration cloud point extraction with flame atomic absorption spectrometry (FAAS). *Journal of Hazardous Materials*. 150: 582–586.
- Liu, B., Lu, L., Wang, M. & Zi, Y. (2008). A study of nanostructured gold modified glassy carbon electrode for the determination of trace Cr(VI). *Journal of Chemical Sciences*. 120(5): 493-498.
- Ly, S.Y. & Kim, M.J. (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.
- Li, Y., Schluesener, H.J. & Xu, S. (2010). Gold nanoparticle-based biosensors. *Gold Bulletin*. 43(1): 29-41.
- Saha, K., Agasti, S.S., Kim, C., Li, X. & Rotello, V.M. (2012). Gold nanoparticles in chemical and biological sensing. *Chemical Reviews*. 112(5): 2739-2779.
- Wang, J. (2000). *Analytical Electrochemistry*. 2<sup>nd</sup> Edition. Wiley-VCH. New York.
- Pooi See, W., Nathan, S. & Yook Heng, L. (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*. 2011. Article ID 230535.
- Wyantuti, S., Permadi, M., Hendrati, D. & Hartati, Y. W. (2017). Modifikasi elektrode glassy carbon dengan AuNP dan aplikasinya untuk mendeteksi kromium(VI) secara voltametri pulsa differensial. *Al Kimia*. 5(1): 12-20.