

PENENTUAN VOLTAMETRIK BESI (II/III) DALAM AIR MINUM KEMASAN MENGGUNAKAN ELEKTRODA CETAK LAYAR YANG TIDAK TERMODIFIKASI

Wahyu Budi Utomo¹⁾, Swastanti Brotowati¹⁾,

¹⁾ Dosen Jurusan Teknik Kimia Politeknik Negeri Ujung Pandang, Makassar

ABSTRACT

The rapid increase in the business of bottled water refilling depots requires maximum supervision. One of the important parameters of water quality is iron content because excessive levels of iron in drinking water will cause various health problems. Iron content in ordinary water is determined by atomic absorption spectrophotometry or ultra violet visible spectrophotometry, but the voltammetric method produces higher accuracy and a wider concentration range. The provisional results obtained in this study concluded that the Linear Sweep Voltametry (LSV) method gave a consistent current response to changes in the potential applied to the analyte. The standard curve of the metal solution gives a linear current response to changes in concentration with a high linearity value over a very wide range. The standard external method produces a concentration value of -0.5 ppm below the method detection limit, while the standard addition method produces an average positive concentration value of 1.5 ppm, but this value is smaller than the Method Detection Limit (MDL) and Limit of Quantification (LoQ) with a value of 2.2267 ppm and 7.08 ppm. This method is not suitable for determining Fe²⁺ levels in refill water because the concentration value is smaller than the detection limit of the method and the limit of quantification.

Keywords: Voltametri, Water, Iron

1. PENDAHULUAN

Kebutuhan air minum di perkotaan terus meningkat, sedangkan perusahaan air minum pemerintah (PDAM) belum dapat menjangkau seluruh wilayah. Pada 2013, Ismail [1] telah memprediksi kebutuhan dan ketersediaan air minum kota Makassar hingga tahun 2027. Untuk meningkatkan pelayanan dari 50,29% (2013) menjadi 80% (2027), kapasitas produksi air perlu ditingkatkan dari 2.335 liter/detik menjadi minimal 9.135 liter/detik. Hingga saat ini (2020) PDAM kota Makassar telah meningkatkan pelayanan sampai sekitar 73% [2], jadi masih ada sekitar 27% penduduk kota Makassar yang belum memperoleh layanan air minum PDAM. Masyarakat yang belum mendapat pelayanan PDAM ini kemudian beralih mengkonsumsi air kemasan atau air isi ulang. Peningkatan kebutuhan air isi ulang ini kemudian menumbuhkan usaha depot isi ulang air kemasan yang sangat pesat, sehingga pengawasan terhadap kualitas air produk depot menjadi kurang maksimal. Salah satu parameter penting kualitas air adalah kadar besi. Walaupun besi diperlukan oleh tubuh manusia namun mengkonsumsi air yang kadar besinya berlebihan akan menyebabkan berbagai gangguan kesehatan [3], [4].

Penelitian ini bertujuan untuk mengidentifikasi dan menentukan kadar besi yang terkandung dalam air kemasan dan air isi ulang produk dari beberapa depot isi ulang air kemasan di sekitar kota Makassar. Sedangkan tujuan khususnya adalah mengembangkan metode voltametri untuk pengukuran kadar besi dalam air kemasan dan isi ulang menggunakan elektroda cetak layar (*screen printed electrode*) yang tidak dimodifikasi. Mengoperasikan peralatan instrument elektrokimia (*DropSenses* dengan *DropView 8400 Software*) dari pengadaan tahun anggaran 2015 PNUP di jurusan teknik kimia yang memiliki rentang aplikasi cukup luas dan presisi. Ruang lingkup penelitian ini dibatasi hanya pada penentuan kadar besi dalam air isi ulang dari beberapa depot air isi ulang di kota Makassar menggunakan metoda voltametri. Parameter kualitas air lainnya akan dilakukan pada penelitian terpisah.

Penelitian ini diharapkan akan dapat memberi informasi kepada masyarakat tentang kadar besi dalam air kemasan isi ulang yang mereka konsumsi. Hasil penelitian ini juga dapat menjadi masukan bagi pihak yang berwenang dalam pengawasan terhadap produk air kemasan isi ulang. Selain itu penelitian ini juga dapat menjadi referensi bagi mahasiswa Politeknik khususnya jurusan teknik kimia dalam praktik analisis elektrokimia metode voltametri. Dari penelitian ini akan dihasilkan suatu panduan atau referensi pengoperasian salah satu instrument elektrokimia (voltametri) yang dapat diterapkan pada proses identifikasi analit kimia dengan ketelitian tinggi [5]-[7].

¹ Korespondensi penulis: Wahyu Budi Utomo, Telp 081241735562, email: wahyubudiutomo@poliupg.ac.id

Dalam voltametri, pengaruh potensial dan perilaku arus redoks dijelaskan oleh hukum Fick's, persamaan Nernst atau Butler-Volmer. Dalam keadaan dimana difusi berperan sebagai pengendali reaksi, arus dari proses redoks (arus faradaic) bergantung pada kepadatan material pada batas (antarmuka) elektrodalarutan, ini dijelaskan oleh Hukum Fick's,

$$J = -D \frac{d\vartheta}{dx}$$

dimana, J adalah kepadatan difusi (diffusion flux) [$\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$], D adalah koefisien difusi atau difusivitas [m^2/s], ϑ adalah konsentrasi [mol/L] dan, x adalah posisi [m].

Pada reaksi elektrokimia reversible, ($\mathbf{O} + ne \leftrightarrow \mathbf{R}$), reaksi sangat cepat sehingga kesetimbangan selalu terbentuk selama ada perubahan potensial (E), maka rasio antara O dan R (konsentrasi C_R^0 dan C_O^0) akan bersesuaian dengan persamaan Nernst,

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_R^0}{C_O^0}$$

dimana, R = Konstanta Gas Ideal ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T = Suhu ($^{\circ}\text{C}$), F = Konstanta Faraday (96485 C/mol), n = Jumlah electron dan, E^0 = Potensial Reduksi Standar pasangan Redoks [V]

Sebagian tehnik voltametri seringkali digunakan persamaan yang menghubungkan variable arus, potensial dan konsentrasi yang dikenal dengan persamaan Butler-Volmer,

$$\frac{i}{nFA} = k^0 \{C_O^0 \exp[-\alpha\theta] - C_R^0 \exp[(1-\alpha)\theta]\}$$

Dimana, $\theta = nF(E-E^0)/RT$, k^0 adalah konstanta laju reaksi, α adalah koefisien transfer dan A adalah luas area elektroda [m^2]. Dengan rumus ini nilai parameter analitik terpenting, I dan k^0 dapat dihitung.

Dalam tehnik voltametri biasanya digunakan elektroda merkuri tetes (mercury hanging electrode) atau elektroda film mercury (mercury film electrode) untuk menentukan logam berat dalam air. Saat ini elektroda cetak layar (Screen Printed Electrode/SPE) lebih sering digunakan karena lebih kompak, murah dan mudah digunakan.

2. METODE PENELITIAN

Alat yang akan digunakan adalah Bipotentiostat/ Galvanostat μStat 400 dengan sensor elektrokimia dan dikendalikan oleh software DropView 8400. Elektroda cetak layar (screen printed electrode) DropSense DRP-110 dari Metrohm. Peralatan gelas diantaranya, gelas kimia (beaker glass) 100 ml, micropipette, gelas ukur, silinder ukur 10ml. Bahan-bahan yang digunakan yaitu $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, aqua regia (campuran $\text{HNO}_3:\text{HCl} = 1:3$), KCl , HNO_3 , HCl , bubuk alumina $0.05 \mu\text{m}$, aseton, aquabides. Semua bahan kimia yang digunakan dibeli dari Merck dengan kualitas pro analisis, tanpa pemurnian tambahan.

2.1. Penentuan rentang potensial optimum

Rentang potensial pengukuran dilakukan pada larutan standar Fe dengan tehnik linier sweep voltammetry (LSV). Pengukuran dilakukan dengan memvariasi rentang potensial dari -0,5 volt sampai 2 volt sehingga diperoleh arus puncak tertinggi pada elektroda cetak layar.

2.2. Penentuan Rentang Konsentrasi linier

Rentang konsentrasi linier ditentukan dengan mengukur arus puncak dari larutan standar Fe dengan konsentrasi konsentrasi: 5, 10, 25, 50, 100, 250, 500, 1000, 1500, 2000, 2500 ppb dalam HNO_3 0.1M. Selanjutnya dibuat plot antara arus yang terukur (y) terhadap konsentrasi larutan (x).

2.3. Penentuan limit deteksi

Limit deteksi ditentukan berdasarkan data rentang konsentrasi linier dan perhitungan menggunakan persamaan 1, 2, dan 3.

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - y'_i)^2}{(n-2)}} \quad [1]$$

$$y'_i = a + bx \quad [2]$$

$$LoD = \frac{3xS_{y/x}}{b} \quad [3]$$

dimana $S_{y/x}$ = standar deviasi terhadap garis linier, b = slope/kemiringan, LoD = limit deteksi a = intersep, nilai y' ; pada standar deviasi diperoleh dari memasukkan nilai x dalam persamaan regresi linier.

2.4. Penentuan keberulangan pengukuran (ketelitian)

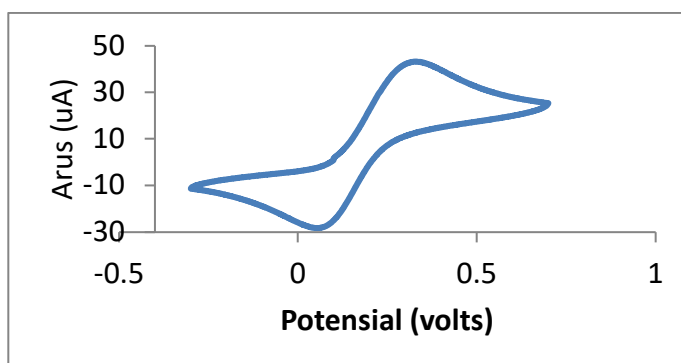
Ketelitian pengukuran ditentukan dengan mengukur arus yang dihasilkan oleh larutan standar Fe(III) 500 ppb dalam HNO₃ 0.1M pada kondisi pengukuran optimum yang dilakukan secara berulang sebanyak 10 kali pengukuran.

2.5. Pengukuran konsentrasi Fe(II) dalam sampel

Penentuan konsentrasi Fe dalam sampel menggunakan metode adisi standar. Sebanyak 1.0 mL larutan sampel dimasukkan masing-masing ke dalam lima buah labu ukur 10 mL dengan komposisi volume larutan standar sebanyak 0; 1; 1.5; 2.5; dan 4 mL, ditambahkan HNO₃ 0.1M hingga tanda batas, dan dikocok hingga homogen. Pengukuran dilakukan pada kondisi, laju pindai, dan rentang potensial optimum.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

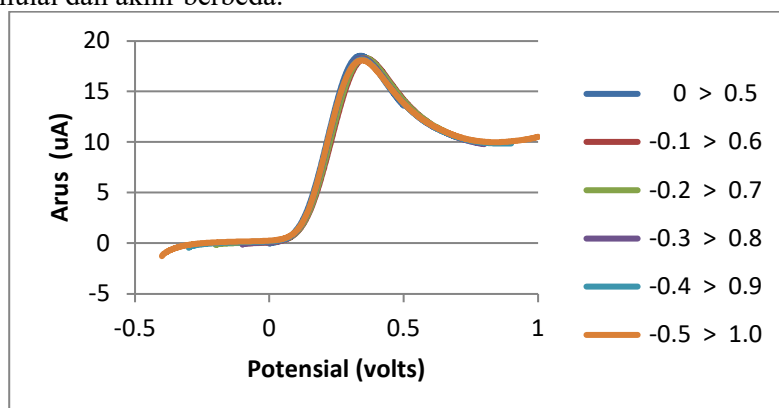
Eksperimen dimulai dengan uji Cyclic Voltammetry (CV) terhadap Fe²⁺ untuk melihat arus puncak oksidasi dan reduksi. Sample Fe²⁺ konsentrasi 100 ppm, scan rate 0.05 v/s, rentang potensial mulai 0.05 volts ke arah positif sampai 0.7 volts, lalu ke arah potensial negative sampai -0.3 volts dan kembali ke 0.05 volts. Voltammogram menghasilkan puncak arus positif pada potensial sekitar 0.332 volts dan puncak arus negative pada potensial 0.02 volts. Ini adalah reaksi reversible dari Fe²⁺/Fe³⁺ pada sampel. Selanjutnya rentang potensial yang akan digunakan adalah yang menghasilkan puncak arus positif dari reaksi oksidasi Fe²⁺.



Gambar 1. Cyclic voltammetry Fe²⁺ 100 ppm, scan rate 0.05 v/s start -0.3 ke 0.7 volt kembali ke -0.3 volt.

3.1. Penentuan rentang potensial optimum

Uji rentang potensial terhadap Fe²⁺ dilakukan pada konsentrasi 100 ppm dengan metode Linear Sweep Voltammetry (LSV). LSV diatur pada potensial step 0.002 V, Scan Rate 0.05 v/s. Potensial scan arah positif dengan batas mulai dan akhir berbeda.



Gambar 2. Linier Sweep Voltammetry (LSV) Fe²⁺ scan rate 0.05 v/s, rentang potensial berbeda ke arah positif.

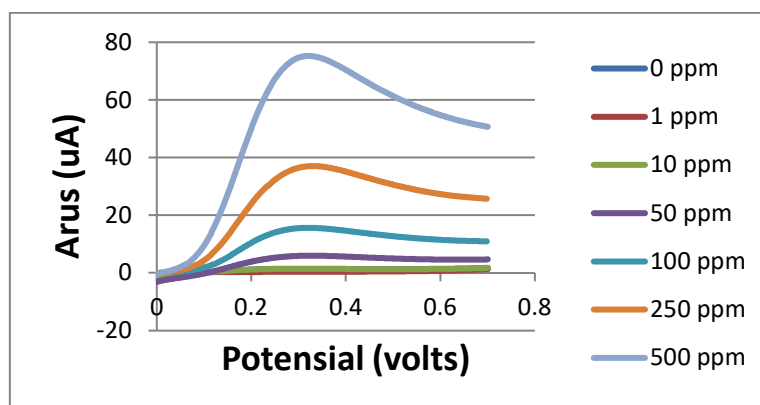
Voltammogram pada gambar 2. Memberi parameter penting yang ditampilkan pada Tabel 1. Pada rentang potensial berbeda, arus oksidasi mulai meningkat pada sekitar potensial 0.1 volts, arus puncak terjadi pada potensial sekitar 0.330 volt dan arus mulai menurun. Arus mulai konstan pada potensial sekitar 0.7 volt yang kemudian cenderung meningkat kembali karena reaksi evolusi hydrogen mulai terjadi. Dari voltammogram ini disimpulkan bahwa rentang potensial yang signifikan pada potensial mulai 0 volt sampai 0.7 volts. Rentang potensial ini yang kemudian digunakan untuk uji keberulangan.

Tabel 1. Potensial puncak dan Arus puncak pada LSV Fe²⁺ 100 ppm scan rate 0.05 v/s rentang potensial berbeda

No	Rentang Potensial		Arus Awal μA	Arus Akhir μA	Arus Puncak μA	Potensial Puncak Volts
	Awal	Akhir				
	Volts					
1	0	0.5	-0.054	13.60	18.54	0.3400
2	-0.1	0.6	-0.078	11.80	18.30	0.3600
3	-0.2	0.7	-0.183	10.50	18.32	0.3560
4	-0.3	0.8	-0.400	9.75	18.04	0.3220
5	-0.4	0.9	-1.057	10.07	17.74	0.3480
6	-0.5	1	-5.688	12.53	17.74	0.3481

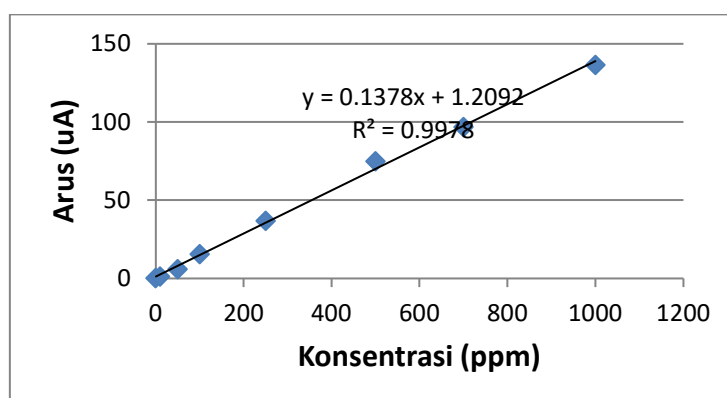
3.2 Penentuan batas deteksi (LoD)

Penentuan batas deteksi (limit of detection/LoD) telah dilakukan terhadap larutan standar 0, 1, 10, 50, 100, 250



Gambar 3. Linier Sweep Voltammetry Fe²⁺, konsentrasi berbeda, scanrate 0.05 v/s, rentang potensial 0 volt sampai 0.7 volts arah positif.

Dari voltammogram diatas (gambar 3) diperoleh parameter arus puncak dari konsentrasi Fe²⁺ berbeda. Arus puncak meningkat secara linier terhadap konsentrasi Fe²⁺. Persamaan regresi linier diperoleh $y=0.1378x + 1.2092$ dengan koefisien korelasi $R^2=0.9978$ (gambar 4).



Gambar 4. Arus puncak pada potensial 0.332 volts dari LSV Fe²⁺, scan rate 0.05 v/s, rentang potensial 0 volt sampai 0.7 volt.

Standar Deviasi
$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - y'_i)^2}{(n - 2)}}$$

Regresi Linier
$$y'_i = a + bx$$

Sampel 1
$$x = \frac{y - a}{b} \qquad x = \frac{y - 1,2092}{0,1387}$$

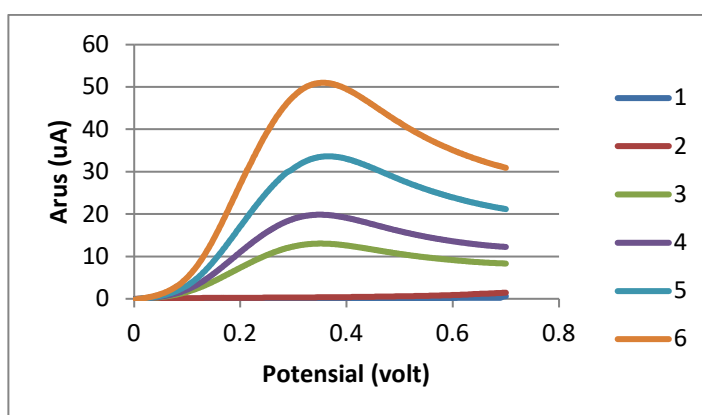
Tabel 2. Standard deviasi dari kurva standar Fe²⁺ pada arus puncak dan potensial puncak, dengan metode LSV (gambar 4).

Konstr (ppm)	PC (uA)						
	[Yi]	[Yi']	[yi - yi']	(yi-Yi')^2	Σ (Yi-Yi')^2	n-2	Sy/x
0	0.405933	1.2092	-0.80327	0.64524	39.9745	6	2.5812
10	1.433723	2.5872	-1.15348	1.33051			
50	5.996947	8.0992	-2.10225	4.41947			
100	15.62542	14.9892	0.636217	0.40477			
250	37.09306	35.6592	1.43386	2.05595			
500	75.13195	70.1092	5.022747	25.22798			
700	96.92639	97.6692	-0.74281	0.55177			
1000	136.6986	139.0092	-2.31059	5.33883			
Sam 1	0.422	Sampl 1	-5.71263				
Sam 2	0.396	Sampl 2	-5.90131				
Sam 3	0.403	Sampl 3	-5.85051				
Sam 4	0.418	Sampl 4	-5.74165				

Dengan metode standar luar (external standard) diperoleh nilai konsentrasi semua sample bernilai negative karena arus puncak terukur lebih kecil dari intercept kurva standar. Selanjutnya sampel diuji menggunakan metode adisi standar (standard addition method) sebagai pembanding.

3.3. Metode Standar Adisi (Addition Standard Methode)

Standar adisi pada sampel dilakukan dengan cara menambahkan larutan standar Fe²⁺ 500 ppm dari 0, 1, 2, 3 dan 4 ml ke dalam 1 ml sampel dan NO³⁻ 0,1M hingga diperoleh volume total 10 ml. Selanjutnya sampel diuji dengan metode Linier Sweep Voltametry dengan potensial mulai pada 0 volt ke arah positif 0,7 volt dengan kecepatan scan 0.05 v/s.



Gambar 5. Standar adisi 500 ppm pada sampel dengan Linier Sweep Voltametry 0 – 0,7 volt, 0.05 v/s scanrate.

Konsentrasi sampel pada metode standar adisi dihitung dengan rumus sbb:

$$\frac{[xi]}{[Sf] + [xf]} = \frac{Ix}{Ixs}$$

dimana :

[xi] = Konsentrasi Analit Awal

[xf] = Konsentrasi Analit Akhir

[Sf] = Konsentrasi Standar Akhir

I_x = Respon terhadap Analit

I_{sf} = Respon terhadap Analit + Standar

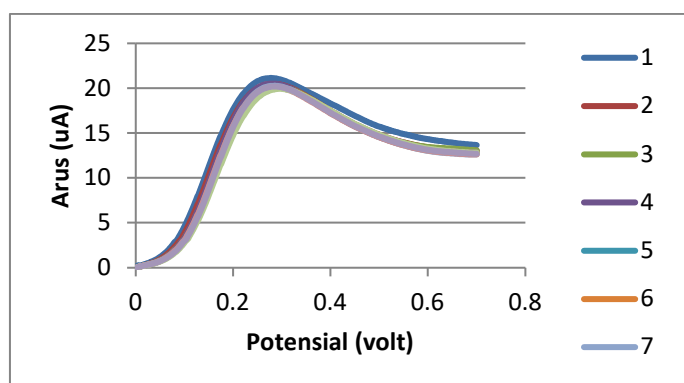
Gambar 5 memperlihatkan voltammogram dari sampel addisi standar. Arus puncak pada potensial 0.332 volt ari voltamogram tersebut selanjutnya digunakan untuk menghitung konsentrasi Fe²⁺ dalam sampel. Konsentrasi Fe²⁺ dalam sampel dengan metode standar adisi rata-rata 1,5924 ppm.

Tabel 3. Parameter dari standar adisi 500 ppm pada sampel dengan Linier Sweep Voltametry 0 – 0,7 volt, 0.05 v/s scanrate.

Vol Sampel [ml]	Vol Std 500 [ml]	Conc Std [ppm]	Vol NO3 [ml]	Vol Tot [ml]	Peak Volt [mV]	Peak Curr [uA]	(a)	(b)	Xi ppm
1	0	500	9	10	0.332	0.364			
1	1	500	8	10	0.332	12.969	1.4034	0.9972	1.4073
1	2	500	7	10	0.332	19.748	1.8433	0.9963	1.8501
1	3	500	6	10	0.332	32.917	1.6587	0.9967	1.6643
1	4	500	5	10	0.332	50.425	1.4437	0.9971	1.4479
								Average (ppm)	1.5924

3.4. Penentuan keberulangan pengukuran

Uji keberulangan dilakukan pada Fe²⁺ konsentrasi 0, 50, 100, 500 sampai 1000 ppm. Rentang potensial 0 volts sampai 0.7 volts sebanyak 10x scan. Perhitungan keberulangan untuk 100 ppm Fe²⁺ menghasilkan parameter seperti pada Tabel di bawah ini.



Gambar 6. Arus puncak dari linier sweep voltametry (LSV) Fe²⁺ 100 ppm scanrate 0.05 v/s star 0 volt stop 0.7 volt

Standard Deviation (SD)

$$SD = \sqrt{\frac{\sum(X - X')^2}{(n-1)}}$$

Relative Standard Deviation (RSD)

$$RSD = \frac{SD}{X'}$$

Coefficient Variation (CV)

$$CV = RSD * 100\%$$

CVHorwitz : 2^{1-0,5logC}

Keberterimaan pengukuran: CV < 2/3CVHorwitz

IDL = 3SD = 3 * 0.236164 = 0,708492 ppm
 MDL = 3.143 SD = 3,143 * 0,708492 = 2,22679 ppm
 LoQ = 3.18 MDL = 10 SD = 10 * 0,708492 = 7,08 ppm

Tabel 4. Hasil perhitungan standar deviasi, koefisien variasi dan CV Horwitz terhadap Fe²⁺ 100 ppm scanrate 0.05 v/s star 0 volt stop 0.7 volt dengan metode linier sweep voltametry (LSV).

n	X	x'	x-x'	(x-x') ²	SD	RSD	CV	CV Horwitz
1	20.21	19.59817	0.611835	0.374342	0.236164	0.01205	1.205029	8
2	19.69875		0.100585	0.010117				
3	19.63083		0.032665	0.001067				
4	19.59833		0.000165	2.72E-08				
5	19.52417		-0.074	0.005475				
6	19.55125		-0.04692	0.002201				
7	19.49083		-0.10734	0.011521				
8	19.37833		-0.21984	0.048327				
9	19.49833		-0.09984	0.009967				
10	19.40083		-0.19734	0.038941				

4. KESIMPULAN

Dari hasil sementara yang telah diperoleh pada penelitian ini disimpulkan bahwa metode Linier Sweep Voltametry menghasilkan respon arus yang konsisten terhadap perubahan potensial yang diberikan kepada analit. Kurva standar dari larutan logam memberikan respon arus linier terhadap perubahan konsentrasi dengan nilai linieritas yang tinggi dengan rentang yang sangat lebar. Metode eksternal standar pada penentuan kadar besi dalam air isi ulang menghasilkan nilai jauh dibawah batas deteksi metode, sedangkan metode standar adisi menghasilkan nilai mendekati batas deteksi metode. Metode eksternal standar menghasilkan nilai konsentrasi di bawah batas deteksi metode (- 0,580 ppm), sedangkan metode adisi standar menghasilkan nilai konsentrasi positif rata-rata 1,5 ppm, namun nilai ini lebih kecil dari MDL dan LoQ dengan nilai 2,2267 ppm dan 7,08 ppm. Metode ini tidak tepat digunakan untuk penentuan kadar Fe²⁺ dalam air isi ulang karena nilai konsentrasi lebih kecil dari batas deteksi metode dan batas kuantifikasi.

5. DAFTAR PUSTAKA

- [1] Ismail, 2013, Keseimbangan Pelayanan Air Bersih Pdam Dengan Menggunakan Program REALM (Studi Kasus Kota Makassar), Thesis, Pasca Sarjana Universitas Hasanuddin.
- [2] WHO, 1996, Guidelines for drinking-water quality, 2nd ed. Vol. 2. Health criteria and other supporting information. World Health Organization, Geneva, 1996.
- [3] Rusli. M., 2020, Kabag Humas Perusahaan Umum Daerah (Perumda) Air Minum Kota Makassar. (<https://berita.maiwanews.com/96-tahun-pdam-makassar-fokus-cakupan-layanan-kehilangan-air-47960.html>).
- [4] Illinois Department of Public Health, Division of Environmental Health, 525 W. Jefferson St., Springfield, IL 62761, 217-782-5830, TTY (hearing impaired use only) 800-547-0466
- [5] Kaounaves, 2018, Voltammetric Techniques, Tufts University, Department of Chemistry, Chapter 7, Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry
- [6] Nuraeni, et.al., 2015, Analisis Logam Berat Dalam Air Minum Isi Ulang (AMIU) Dengan Menggunakan Spektrofotometri Serapan Atom, Jurusan Fisika Fakultas MIPA, Universitas Tadulako
- [7] Pallier, V. et.al, 2011, Comparison of voltammetric and AAS methods for As(III) quantification in presence of iron species in model water samples with a low mineral content, International Journal of Environmental Analytical Chemistry. Vol 91, 2011, issue 1.

6. UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Direktur Politeknik Negeri Ujung Pandang dan Pusat Penelitian dan Pengabdian Kepada Masyarakat (P3M) atas dukungan dana yang diberikan.